

44
11-14

張 乃 燕 博 士

有 機 染 料 學

北 京 大 學 新 知 書 社

北京大學化學系三年級講義

高等有機
化學之一

染料學

張乃燕編

蔡元培題



北京大學高等有機化學選類講義之一

有機染料學

張 乃 燕

瑞士日內瓦大學理學博士

北京大學化學教授

北京工業專門學校染料學講師

北京大學新知書社

民 國 十 年

序 言

吾何爲而纂是書乎。甫觀之，此北京大學化學系三年級高等有機化學選類講義之一也。進言之，吾國處此物競天擇之秋，優勝劣敗，公例難逃，非振興實業，不足以圖富強。而實業之中，惟染料一端，與國家之命運，尤有莫大之關係。觀夫德意志可知矣。

歐戰告終，德人屈服。世遂以最後之勝利，歸諸協約各邦。顧吾以爲德國，實未嘗失敗也！當雙方停戰之際，德猶兵臨敵境，謂之敗北可乎？威爾遜氏倡民族自決之說，詞固美也，而引起天下層出不窮之殘殺。復曰：我願與德意志人民携手，使德國人民與政府，各具異心，以迄革命。威氏猶以爲未足，謂德政府曰：汝其不支矣，汝願議和，當照和平十四條辦法，即雙方無損無利，惟必檢交艦隊車輛軍械等重要物以爲質。德人從之，遂有凡爾塞之和約。以德之雄，受此束縛，亦云冤矣。溯此五年間之戰史，德以一國之力，而禦天下之大，外則四面楚歌，內則百工輟業，而終能支持有久者，雖曰德人之精神，德人之毅力，有以致之，而實際上誰敢不歸功其科學之進步，與夫實業之發達耶？今從科學與實業論之，染料其首屈一指矣。

歐戰未起以前，德國染料遍天下。其質強，其價廉，英法美諸國，莫能與之抗衡。德以執染業之

牛耳，乃得集其大戰之糶糶，此染料發達之利，一也。且人工染料，由煤黑油而得，其副產品之叢夥，固不待言。而副產品之中，藥料爲最豐富。其國內藥廠林立，初不遜於染廠。無論戰時與平時，皆受藥料實業之惠。其餘副產品如香料，亦爲其大實業之一。如人造糖精名『薩加林』者，當戰時天然糖缺乏，卽以代之。要之染料副產品，亦足以爲國家之需要，此染料發達之利，二也。況染料與炸藥有密切之關係，如苦味酸也。三、氫氫基代七碳輪質也。三、氫氫基代木油質也，皆爲戰時必需之炸藥，而向於染料廠造之，此染料發達之利，三也。今歐戰既告終局矣，德昔日之注重於軍事者，今則集全力於實業。不數月間，其染料輸入歐美，竟出吾人意表。我國亦復需之，故其染料之來華者，絡繹不絕。則德國經濟恢復之日，可屈指以待。此染料發達之利，四也。更證諸他國，如瑞士，一小邦耳，不豐礦產，亦不夥農產，而其國稱富，亦以多染料廠及其他副產品諸廠故也。彼英法美諸國朝野上下，莫不展轉窮思，以冀其染業之發達。觀夫此，則謂染料廠爲國家之命脈，亦何不可。

吾國之在今日，其於外也，則強鄰環迫。其於內也，則羅掘一空。外患內訌，共煎國脈，千鈞一髮，莫此爲甚矣。爲今之計，發展實業，以圖富強，固刻不容緩之事。況我國多產煤，尤爲振興染業之大好機會，我國民苟天賜不受，自暴自棄，則將來之

痛苦，當有曠臍之悔也。余去年七月，應蔡子民校長之聘，任北京大學高等有機化學講席。余以為高等有機化學之中，煤黑油所提出之各質，於理論上為最有討論之價值，於實業上亦為最有應用之物質，因集伐耳 (Wahl)，佛古納 (Wagner)，甘恆 (Cain)，掃潑 (Thorpe)，墨勞 (Möhlau)，菩海賚 (Bucherer)，諸氏染料學之大著作，並參諸歐美各化學雜誌中之新發明，編彙成書，名曰染料學，為本校高等有機化學選類講義之一。是書之作，本校理學士汪選，與有協助焉。書成急付之梓，固不僅冀我三年級同學盡具有機化學之普通智識，與夫染料學之精微，抑且願推而廣之，使國人盡知染料之重要，急起直追，以步德國之後，則利途關而實業興，國家之富強，可跂足而待也。是為序。

張乃燕

北京大學

十年六月十日



目 錄

緒論

天然染料

紅色染料

藍色染料

黃色染料

褐色綠色及黑色染料

人工染料

原料

煤黑油之成分

碳氫化合物

中性物質

氫氮輪質

鹽基物質

中間料

成鹽原質化生成物

硫酸化生成物

醜質溶化生成物

硝酸化生成物

還原生成物

矯基化生成物

氮化生成物

二氮化生成物

特著之多輪碳氮化合物

染料

染料之構造

亞氫氨基染料

氫氨基染料

氫輪質染料

醛雙氫氫基質類染料

二輪基代二碳羧質分成物類染料

二輪基代一碳矯質類染料

三輪基代一碳矯質類染料

氫代二輪基代一碳矯質類染料

刺戟鹼類染料

九碳一氫異輪質類染料

二氫八碳稠輪質類染料

硬煤精染料

二輪基氫氫基質類染料

生色精黑色染料

靛青及靛青類染料

硫氫質染料

硫染料

氫化二輪基酮類染料

附錄

染料之檢驗

緒論

自英國潘經氏 (W. H. Perkin) 發明紫色染料 (mauve or mauveine) 即『潘經紫』“Perkin violet”以來，在科學昌明諸國中，人工染料，於是開一新紀元。繼此而起者，踵趾相接，大有一日千里之勢。雖然，潘經之發明紫色染料特一偶然事耳。當一八五六年時，卓負盛名之德人哈胡滿氏 (A. W. Hofmann) 任倫敦皇室化學專門學校 (Royal college of chemistry London) 教授，潘經爲其生徒，畢業之後，任試驗室之助手，是年春假，哈氏外遊，時潘經甫十有八歲，因娛于三碳羧質代氫氫基七碳輪質 (Allyl toluidine) 與重鉻酸鉀，及強硫酸化合，可得人造金鷄納霜也。即此短期春假，亦不願少資休息。然研究之結果，並非金鷄納霜，亦非類似金鷄納霜者，而爲一種具有色素之化合物，使潘氏而易以他人，則失望之餘，或竟望望然去之。乃見景生情之潘經不以不得金鷄納霜而鬱鬱，反以新睹之反應，爲研究之新資料。遂以三碳羧質代氫氫基七碳輪質中之較簡單者——如生色精 (Aniline)——試之。氫化劑仍用重鉻酸鉀與硫酸，其結果得一黑暗色殘餘物，以醇提取之，得紫色液。比哈胡滿氏假畢返校，潘經即以新得之染料而向問津焉。哈氏以其不能結晶故，令舍之，而潘氏猶戀戀不忍，幾經試驗，卒成結晶，名之曰“卯符”或“卯凡英” (Mau

ve of Mauveine) 卽紫色染料,翌年潘氏設廠專製之,以應社會之需,遂爲實業上之第一人工染料。

人工染料之先此紫色染料而發明者有二,曰苦味酸(Picric acid)乃一七七一年之頃渥耳夫氏(Woulfe)用靛青加硝酸製成者。次曰玫瑰色酸(Rosolic acid)爲一八三四年龍格氏(Runge)所發明者。此兩種染料,因其原料昂貴,故未能臻於發達之境,而潘氏之紫色染料卒占獨步矣。

潘經之發明紫色染料,何以有如此之尊貴,無他,蓋紫色染料由生色精而得。生色精由氫氮基代輪質而得。氫氮基代輪質由輪質而得,而輪質又由煤黑油提出,是以紫色染料爲第一種煤黑油染料,而其他煤黑油染料,遂陸續發明矣,一八五九年凡爾庚氏(Verguin)發明馬尾藻色質名一品紅者(Magenta),一八〇六年齊拉氏(Girard)與蘭爾氏(de Laire)以馬尾藻色質與生色精同煮得馬尾藻藍,或醇溶藍(Spirit soluble blue),一八六二年,里科耳生氏(Nicolson)以馬尾藻藍加硫酸,其鈉鹽能溶於水,稱里科耳生藍或水溶藍(Water soluble blue),一八六三年,有『哈胡滿紫』(Hofmann's violet)及一碳矯基紫之發明(Methyl violet)是時哈胡滿,羅升體耳(Rosenthal)與費雪兄弟(E. & O. Fisher)於三輪基代,碳矯質類,以迄一八七七年,進步益多。餘者如番紅花染料(Safranine) 俾士馬克褐(Bismark brown 此爲第一發明之氫輪質染料),馬西亞黃

(Martius' yellow),亦相繼而發現。

自一八六五年甘備賚氏(Kebule)之輪質理論發明後,人工染料之合成法至是益有把握。一八六九年格勞伯氏(Graube)及里伯滿氏(Liebermann)以合成法製茜草色精(Alizarine)與由茜草根(Madder root)中提出者,毫無差異,方知天然染料,人工亦有能造之者。

茜草色精發明後十年,爲研究氫輪質染料之全盛時代。

一八八〇年,柏雅氏(Bayer)以合成法造人工靛青,嗣後造成法竟有四五十種之多,實染料史上之一大紀念也。是時世界各國,莫不用天然靛青;人工靛青發明之初,雖不十分暢行,然洎於今日,則天然靛青,已歸淘汰之列矣。

第一直接棉染料名康哥紅(Congo red)係一八八四年勃梯格氏(Böttiger)所發明者。一八八七年格林氏(Green)發明“潑力每林黃”(Primuline yellow)是爲纖維質上輪質之二氫化作用染料之始。

一八九三年,吠達耳氏(Vidal)發明第一種硫染料名吠達爾黑(Vidal black)一九〇一年波恩氏發明第一種還原染料(Vat dye)名硬煤精靛(Indanthrene blue)。

天然染料之廣行於世界者,莫靛青若,世界產靛諸國,以我國印度爲大宗,歐洲雖亦產之,然其供給不敷,故多來自印度,印度之種靛青者,莫

不致富。及人工靛青發明後，驟開一新紀元。結果，則人工靛青較天然產者為純淨，且價廉數倍，遂至產靛之國如中國印度等人工靛青亦竟侵入，此天然靛青之價值，宜其一落千丈而漸入於淘汰之途矣。

其餘之天然染料，更不足論。總之，今日天然染料，已無立足地，不過供理論上之研究，及歷史上之參攷耳。

天然染料 (Natural dyes)

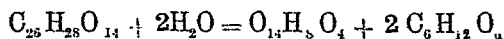
十九世紀之中葉以前，所有之有機染料，殆皆得自植物與少數之動物（如洋紅即自贍脂蟲取得）。自一八五六年潘經氏 (Perkin) 發現生色精紫 (Aniline violet) 而煤黑油始成爲合成染料之來源，與天然染料並列。迄於今日，工業維新，人工染料，且駕天然染料而上之。向之以天然產物爲來源者，今幾盡出自合成製法，如茜草色精 (Alizarine) 爲茜草之色質，以前皆自茜草得來，今則全由煤黑油取得矣。是章將天然染料，按其顏色分類述之如下。

(i) 紅色染料

茜草 (Madder).——茜草爲一種多年生植物名 *Rubia tinctorum* 者之根，產於歐洲之南部，中部，及西部。又地中海東岸之利凡 (Levant) 所產之植物名 *R. peregrina* 者，與夫東印度及日本所產之 *R. mun-gista* 皆爲茜草之一類，然由印度輸入歐洲之染料名印度茜草 (Nunjeet) 者，並非茜草之根，而爲一種茜草之幹，用作染料，亦甚惡劣。茜草之產地，當爲高加索 (Caucasus)，其根之長，自十糲以至二十五糲 (cm)，節少而大，若筆管，根之外部，以褐皮蔽之，而內部則爲黃紅色。商業上所售者，即茜草根，爲紅黃色之粉末，有特異之氣味，常以堅固之櫟木桶盛之，使不見日光及空氣。

茜草之最精者產於利凡(Smyrna及Cyprus)即所謂Lizari或Alizari者,其根較歐產者爲大,蓋利凡之茜草,率皆有四五年之老,而歐洲之茜草根,則二三年也。荷蘭茜草,多產於西倫(Zeeland)省,售者皆已去皮,去皮之法,取乾燥之茜草根,置木製之機內,破之則外皮成粉,而堅硬之根心,則仍無損,篩之以使與皮粉分離,此皮粉盛之桶內,名曰be roofde,于前十餘年中,西倫之舊式茜草廠,皆改爲大工廠,其製茜草根之法,與法國同,完全磨碎,故以前之茜草,已不復可見,又有所謂茜草渣者(Mullmaddex)爲茜草工廠中地上塵屑,雖含茜草而其質最劣。

茜草之中,除色質外,尚含有多量之糖,據斯坦氏(Stein)之實驗,謂約百分之八,以前咸謂茜草中之色質,不下五種,然據近來之研究,新鮮之茜草根,只含有二種色素,即茜草根酸(ruberythrinic acid),與紫色精(Purpurine)是也,路克來特博士(Dr. Rechleder)謂茜草根酸受根中一種氧化物之影響變而爲茜草色精——茜草之主要色質——與糖:—



茜草根酸 茜草色精 糖

格拉伯(Graebe)與利伯滿(Liebermann)二氏之研究,謂茜草色精爲硬煤精之一種分成物,其分子式爲 $C_{14}H_8O_4$,二氏且曾將硬煤精變而爲茜草

色精。茜草色精爲黃色，然遇鹼質(Alkali)及鹼土(Alkaline earths)之影響，則變爲紅色，茜草所含之紅色質卽紫色精—— $C_{14}H_8O_5$ ——此物爲一種染料，又與茜草色精化合，亦成染料。

茜草媒染鹽(Madder lake)。——茜草媒染鹽爲茜草色精及紫色精與鹼性鋁鹽之化合物，取茜草而以水洗之，更蒸溜之，以除去鈣鹽，然後加明礬(Alum)溶液，再加碳酸鈉或硼砂，則生沈澱，此沈澱存于纖維之上，以水洗後，乾之，卽茜草媒染鹽也。

茜草花(Flowers of madder)。——茜草花爲商業上之名稱，取細研之茜草，浸之水中，使其中所含之糖發酵，然後以溫水洗之，更以冷水洗之，以水壓機將水壓去，乾燥之，復研成細末，卽成茜草花，其用法與茜草同，不過用茜草花以染物，惟染桶中溶液之溫度，較用茜草時爲低耳，然於製造茜草花時，根中之膠質，必須除去，否則於染時不能溶化。

『平科芬』(Pincoffine)。——『平科芬』爲商業上之名稱，因此物係平科夫氏(Pincoffs)所發現，故名『平科芬』，乃由茜草花製成，其製法如下：—

取茜草花與木精(Spirit of wood)起作用，將所得之溶液過濾，取其濾過之溶液加水，其中則得極多之黃色沈澱，以水洗之，乾燥後卽成『平科芬』或名Azale，乃由亞拉伯字Azala(茜草之意)而

來，多用於法國，以作染料。大抵『平科芬』即木精製之茜草色精也。

『格鑾星』(Garancine)。——『格鑾星』亦為商業上之名稱，乃將茜草根中之色質全部提出而製成之，更純淨更濃厚之，成細粉狀染料，其製法如下：——

取通常茜草根之細末，以水勻潤之，再加半分之硫酸，曾以一水分之水沖淡之者，將此混合物，以蒸氣熱之至 100° ，約一小時，然後以水洗之，以除去所含之酸。於是用水壓機將大部分之水壓去後，乾燥之，而研成細粉。於水洗之時，稍加硫酸，可將茜草中，不適用於染料之物質除去，而其色質則與一部碳化之有機物質混和而不丟，大概一分之『格鑾星』，其效力足抵三四分之通常茜草根。

『格鑾蘇』(Garanceux)。——茜草根於染色之時，並未將其中色質完全消去，故染槽中之溶液，遂為此餘下之物質所污染，取此溶液而加半倍其重量之硫酸，然後照上述製『格鑾星』之法製之，則於乾後即成『格鑾蘇』，多用以染深暗之色(如黑色深褐色等)，其效力自不及『格鑾星』也。

『開拿林』(Colorine)。——商業上所謂『開拿林』者，乃『格鑾星』之醇劑，其主要成分為茜草色精，紫色精，脂肪質，及其他物質之可溶於醇中者。科拍氏(Kopp)曾由亞硫酸之水溶液，以取茜草色精

而得各種純淨之茜草染料。此等物質，已經暢銷者，有下列數種：—

綠色茜草色精 (Green alizarine) 乃由亞耳沙斯 (Alsace) 茜草取得，除茜草色精外，尚含一種綠色膠脂。

黃色茜草色精 (Yellow alizarine) 即綠色茜草色精之不含膠脂者（此可用適當之溶媒以去之）。

紫色精染效，十倍於茜草根，而綠色茜草色精及黃色茜草色精，則自三十二以至三十六倍於茜草根，佳者能產—

紫色精	1.15%
綠色茜草色精	2 50,,
黃色茜草色精	0.32,,
茜草花	39 00,,

紅花 (Safflower). — 紅花為屬於 *Synanthereae* 族之一種植物，名 *Carthamus tinctorine* 者之花瓣，產於埃及，歐洲南部，及德國。紅花含有一種不溶於水之紅色物質名紅花精 (Carthamine)，與一種能溶之黃色物質。紅花又為一種藥用物，此藥之良否，視乎其中所含混雜物之多寡而定，蓋若含葉及種子太多，則其質較劣也。

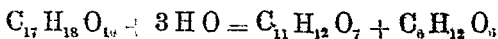
紅花精 — $C_{14}H_{16}O_7$ — 之提取法，先以碳酸鈉之弱溶液與紅花瓣起作用，然後以棉毛兼半之布條，浸於其中，取出，浸之醋，或淡硫酸內，以

中和其中所浸之鱗質布條遂成紅色，以碳酸鈉之淡溶液洗之，取此溶液加酸，以使之生沈澱，即為紅花精，洗淨後，置之磁片以乾之，薄片之紅花精帶金綠色，然若對光觀之，則為紅色，紅花與法國白堊（一種硅酸鎂）混和，為一種樸面粉，紅花可用以染絲織物，然其色雖艷，但不經久。

紅花多用以染紅帶，蓋其鮮艷之色，非煤黑油染料所能及，故頗受用者之歡迎也。

臙脂蟲 (Cochineal).——臙脂蟲為一種生於仙人掌樹上之雌蟲，墨西哥，中美，瓜哇，亞耳傑利，好望角等處皆養之，其雄蟲有翅，不能用作染料，雌蟲則無之，每二年取一次，於授胎生卵後行之，取後用熱水，蒸氣，或熱鍋殺之，美國之臙脂蟲有二種：一為細臙脂蟲，一為野臙脂蟲，後者之質不及前者，臙脂蟲視之如褐紅色小粒，有時已乾之蟲，外面有白灰蔽之，據顯微鏡之研究，謂此白灰乃蟲之糞，為筒狀，白色。

臙脂蟲含有一種酸——洋紅酸 (Carminic acid) 此酸受淡硫酸及他種反應劑之作用，則分解為洋紅 (Carmine red or carmine)，——洋紅蟲身中亦有之——與右旋糖 (dextrose)：—



洋紅酸 洋紅 右旋糖

通常所見之洋紅，乃由臙脂蟲以沸水提取而來，加明礬使之沉澱，又先將臙脂蟲研碎，然後

以碳酸鈉溶液提取之，再加蛋清(即蛋白)以清澄之，則加酸即生沉澱。此法與上法所得沉澱皆須於30°乾燥之，則得一種甚細之洋紅。但通常之洋紅，乃由碳酸鈉與臙脂蟲之鋁溶液得來，故其中所含之礬土(Alumina Al_2O_3)愈多，則其質愈次。

虫膠染料(Lac dye).——此染料亦由一種臙脂虫取得，東印度之榕樹上，產一種小虫，此虫刺樹皮，流出樹汁，以自裹其身，即為虫膠，為堅硬之膠質，內含染料。此染料可用碳酸鈉之溶液，由虫膠提取，將此溶液加明礬溶液，即生沉澱，是為虫膠染料，與臙脂虫無大差異，但其所染色較臙脂虫所染者為耐久，蓋其中所含之洋紅酸有膠質以固結之也。

太耳紫(Tyrian purple).——此紫蝸牛之洩液，見日光即成古代所用之紫色染料，現已不用。

海草染料(Weed dyes)——地衣紫色染料(Archil)及紫花(Cudbear)，皆為紅色染料。商業上製成漿狀體。地衣紫色染料可由多種海草製成，取海草而乾燥之，研為細粉，與礮精混和，待其發酵，則碳酸銻與海草內之酸類起作用而變之為地衣紫色質 $C_7H_5O_2$ (Orcine)。於起此反應時，有水及碳酸分出，地衣紫色質吸收氫氮，而成地衣紫色精(Orcine) C_7H_7NO ，此即地衣紫色染料之主重色質，為紅色漿狀，具一種奇異之氣味。在煤黑油染料未發明以前，地衣紫色染料，英法二國取海草而製之，今

則不甚通用矣。

紫花亦稱紅靛青 (red-indigo), 與地衣紫色染料爲同種物質, 所異者, 紫花不含硝精與水氣, 而爲細粉耳。前蘇格蘭人取海草以製之, 其後英法德亦製之遂成大宗。十餘年前, 工業上製出兩種地衣染料: 一爲地衣洋紅, 一爲地衣紫, 此二種染料所含之地衣紫色染料, 皆極純淨, 然自煤黑油染料發明以後, 凡由海草製得之染料, 殆皆廢絕矣。

次要之紅色染料。——朱草根 (Alkanet root) 龍血 (dragon's blood), 哈馬拉紅 (Harmala red), 支加紅 (chica red) 紫洋紅 (purple carmine) 等皆屬此類。

紅木 (red woods) —— 染師及畫師所用之紅木, 凡有二種: 其一爲軟紅木, 多產中美及南美, 而印度暹羅亦產之, 此等木之色質爲紅木色精 (brasiline), 其公式有二, 一爲科拍氏 (Kopp) 所定: $C_{22}H_{15}O_7$, 一爲利伯滿氏 (Liebermann) 所定: $C_{16}H_{14}O_6$, 爲無色小針狀結晶體, 但其水溶液遇空氣, 或加熱或遇鹼質, 則變爲深紅色。

紅木所染之色, 雖極艷麗, 但不耐久。又紅木可用以製墨水。

氯化紅木色精 (braslein) $C_{16}H_{12}O_5$, 爲紅木色精之氯化生成物, 成小而黑之結晶體, 帶灰色金屬光澤, 溶之水中, 則成鮮艷之玫瑰色, 放橙黃色螢光。

第二類紅木，皆為堅硬之木，如櫛木(barwood)蘇木(Camwood)，紫檀木(Sanders)等是也。此等木之色質，皆難溶於水，且其中尚含有黃色質，故其所染之色，偏於深紅。櫛木及蘇木產非洲，約含色質百分之二十八。紫檀木產印度，其色質即紫檀色質(Santaline) $-C_{17}H_{16}O_6-$ ——也。

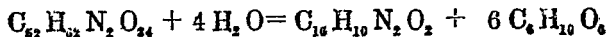
商業上所售之木汁染料，約有四類：一為碎屑，二為粉末，三為溶液，四為漿體，皆視所染物質纖維若何而定用何類為適宜。

欲檢驗其中所含之糖蜜，澱粉，糖質等可用下法：取木中提出之色質，約一至五克，乾燥之後與純酒精起作用，則糖質與其他色質不能溶化。

(ii) 藍色染料

靛青(Indigo)。——靛青為主要之藍色染料。雖中國、埃及、印度、希臘、羅馬久已知之，然直至十六世紀之中葉，歐洲始用之作染料。靛青乃由一種靛青植物得來，而有數種植物，亦含有之。

據實驗之結果，知於靛草之中，靛青係與鹽基物質(石灰或鹼質)結合。宋克博士(Dr. Schunck)謂靛草含有一種物質，名靛草精(Indican)，此物起發酵作用，或受強酸之作用，即變而為靛藍(indigo blue)，與一種糖質——糖膠(Indigo glycine)，其反應可以下式表之：



靛草精

靛藍

糖膠

歐洲商業上之靛青，乃由東西印度，南美洲，中美洲，埃及等處所產之靛草製成。印度斯丹(Hindustan) 之靛青，則由 *Nerium tinctorium* 製成，下述五種靛草，乃專用於以製靛青者：—

Indigofera tinctoria, *I. anil*, *I. disperma*, *I. pseudotinctoria*, and *I. argentea*.

此等植物宜於熱帶，當其成熟時以鐮刀自其根近地面處割之運至工廠，以下法提取之。

靛青工廠內，須置大水池，濾器，壓水機，大鍋，乾燥室，及十五至二十個磚築水池。此等水池，其裏面以水坭塗之，先將靛草之枝葉置之池中，放水流入池內，在熱帶諸地，溫度較高，故易發酵。池內之水成鮮明草黃或金黃色，且發出極多氣體，經過九小時至十四小時，則水變成深黃色，令此水溶液自由入同樣之大池中，工人能進入池內，以竹竿攪拌之，使溶液之各部分，皆能露見空氣，如此攪拌約二三小時，則溶液之色漸變淡綠色，溶液中之靛青，可以看見，成極小團粒，混懸溶液中，於是擱置之，使之沉澱，然後令溶液緩緩由龍頭流入高低不等之池中，最後令靛青之濃沉澱漿流入大鍋內，沸之約二十分鐘，以免其再起發酵作用，蓋再發酵，則變成廢物也，沸後仍聽其留於鍋內，翌日再燒沸之，約三四小時後，令靛青流入濾機內，此濾機內，第一層為竹片，第二層為草

簾，其上爲堅固之帆布，過濾後將所得之濃厚深藍色靛青裝之小木箱內，箱之四周，皆有小孔，箱之裏面，以帆布裹之，靛青之上，復置一片帆布，帆布上置木板，緊合木箱，然後藉水壓機之力，漸漸加力，使其其中水分壓出，則靛青遂成固體，然後取出，而置於乾燥室內，以人工熱力乾燥之，但室中須不見日光，且欲免除其爆碎，須緩緩乾之，約經四至六日，乾燥後，裝之於堅固之木箱內，以售於市，至於提去靛青後之靛草，則用以作肥料，大抵一千分之溶液，能得 0.5 至 0.75 分之靛青。

靛青之性質。——商業上所售之靛青，爲深藍色，其中除含有少量之鑛物外，尚含有一種膠狀物質，名曰靛膠，與一種褐色物質，名曰靛褐 (indigo brown)，一種紅色物質，名曰靛紅 (indigo red)，與靛藍 (indigo blue)，靛藍爲一種特殊染質，靛青之貴重，卽以此物，各種靛青內所含靛藍之量，約自百分之二十至七十五，或八十，而平均計算，約自百分之四十至五十。

靛青之純淨法，如仲馬氏之法 (Dumas' process) 以靛青溶之生色精中，則靛紅與靛褐遂溶於其內而消去，據伐耳德 (V. warther) 博士之研究，謂松樹汁 (turpentine)，沸石蠟 (boiling paraffin)，鯨蠟 (Spermaceti)，脂蠟酸 (Stearic acid)，迷蒙精 (Chloroform) 等於高溫度時，均爲溶化靛藍之溶媒。

試驗靛青法——靛青之良否，可以其深藍

色及其輕重區別之。勞藹克司氏 (C. Leuchs) 謂四十九種中，其最佳者含靛藍 60.5%，而最壞者含 24%，且謂前者之比重甚低，後者之比重甚高，靛青須能浮於水面，而佳者於破成小塊時，置之盛水之器內，須不沉澱，且取而燒之，須只留少量之灰，而驟熱之，須能放出帶紫色之蒸氣——靛藍。

靛青之精確試驗法，可取定量之靛青熱之，至 100°，以定其中所含水蒸氣之多寡（不能超過百分之三至百分之七），然後取乾燥之靛青而燒之，以定其灰之多寡，大概佳種靛青，其灰之量約有 7.95%，至於試驗靛青中靛藍之量，其法甚多，可取靛青，先以水化之，更與弱酸起作用，再與鹼質及酒精起作用，又灰與水分既經測定，故所餘者，即為靛藍，此法之原理，即利用靛青中各種雜質之溶度，蓋此種雜質，能溶之溶媒，皆不能溶靛藍也。

又米登此凡氏 (Mittenzwei) 之試驗法，因鹼質及硫酸第一鐵之溶液，以使靛青還原，其法於溶液上面，布石油一層，以使之與空氣隔絕，用彎形吸管將定量之溶液取出，而急置於試杯中，此試杯上，覆水銀中貯一定容量之氮，因一克之靛白欲變為靛藍需 45 CC. 之氮，故量其所用氮之容量，即可推知靛藍之量，此法能得最確之結果，但必須熟手，乃能奏效。

至於用分光器以驗靛青，則有渥耳夫氏 (Wo

If) 之法，即取0.5克之靛青與5 CC.之濃硫酸起作用，且搖動之以使作用完全，然後稀薄之至1000 CC.取經過，1Cm厚之光用分光器驗之。

靛藍(Indigo blue or indigotine).——此物可由商業上所售之靛青得來，取法或用昇華法，或用上述之加石灰，硫酸第一鐵，及水之法均可。靛藍之分子式為 $C_{16}H_{10}N_2O_2$ 。靛藍內有醱質同在時，與易吸收氯之物接觸，則變為靛白，或稱還原靛青 $C_{16}H_{12}N_2O_2$ 。用靛青之法，即利用此理，靛白受氯化劑——過錳酸，氫鉻酸，第二青化鉀與鍋灰，洋鹼，氯化銅等——之作用，則變為松藍精 (isatine) $C_{16}H_{10}N_2O_4$ 。靛青能溶於濃硫酸，但溶後其根本上已經改變，故不能再復成原來之物，其生成之物，名曰硫靛酸 (sulphindigotic acid) 亦稱靛青之硫酸鹽，此物與碳酸鉀起作用，則成可溶之靛青，為一種深藍色沉澱，能溶於一百四十倍之冷水中，此可溶之靛青，用作水色染料，又與澱粉及膠水混和而作成球形等，以用作洗藍 (Washing blue)。

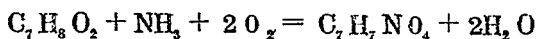
中國靛青之產地甚多，如河南，四川，直隸，山西，浙江，江蘇，廣東，江西，湖北，安徽，東三省等處均產之，其採取及染法均用舊法，且價亦極廉，而染成之色，亦足稱耐久。歐戰時，舶來品不能來華，國貨遂大行廣銷，及戰後又復下落，不能與西貨抗衡矣。

蘇木 (Logwood or Campeachy)，——此染料乃

一種產於西印度島之蘇木，去皮而成此木，所含色質爲蘇木色精 (Laematoxyline), $C_{16}H_{14}O_6$ ，爲一種淡黃色透明之針狀結晶體，此物本身並非染料，然與鹼質接觸，或與礆精及空氣中之氯起作用，則即能染色。蘇木色精之水溶液無色，但加少許之礆精，立即變爲紫紅色。蘇木可用以染藍色及黑色，蘇木精須於真空器內製之，否則受空氣之氯化即變也。

蘇木精而外，又有所謂蘇木色質者 (Laematine) 爲一八八〇年所發明，大抵爲不純淨之蘇木色精，十五分之蘇木色質其染效約等於百分之蘇木，且所染之色亦較鮮明耐久。

石蕊染質 (Litmus) 乃由地衣類植物石蕊中取得之染料也，此與地衣紫色染料及紫花相似，其不同者，不過其氯化作用及發酵作用稍過耳，(參看前地衣紫色染料)，又其紅色物質，地衣紫色質則變爲藍色之化合物——



石蕊色質經發酵後，與白堊及石膏混和，製成小立方體以售於市。

(iii) 黃色染料

黃木西印度黃色染料，乃由一種產於西印度之木名 fustic 者取得，此木之心爲黃色，乃其中含有一種無色結晶化合物名黃木色精者 (mori

ne) $C_{12}H_8O_6$ ，與木中之石灰及一奇異之樹皮酸名黃木色精樹皮酸(morinetannic acid) $C_{12}H_8O_6$ 化合，黃木色精露之空氣，或遇鹼質即變黃色。

黃木染料，可用以染黃色及黑色，常成漿狀或液體。

小黃木(Young fustic)，——為一種綠黃色樹木，有褐色條紋，生於歐洲南部，其色質名小黃色精(fustine) $C_{22}H_{10}O_5(OH)_6$ ，為鮮艷而不耐久之染料，常用以染毛貨。

梅木染質(Annatto)。——此為黃紅色之染質，從前用以染絲，今則只用於製假漆，及奶油着色之用。

市上所售者為脂肪體，乃由一種產於南美洲種於加以應(Cayenne)愛恩底(Antilles)及印度之灌木名(Bixa Orellina)者得來，內含二種色質，一為黃色(bixine)，一為紅色(Orelline $C_7H_8O_4$)

漿果色質(berries)。——此乃由數種鼠李之果實中取來，皆為橄欖黃色或暗黃色，內含一種金黃色色質，與一種橄欖黃色物質，多用以印染竹布印紙及製黃色媒染鹽之用。

薑黃(Turmeric)。——此乃產於邊加利(Bengal)之二種植物名Curcuma longa 及 C. rotunda 之乾根。此等乾根之對徑，自四分之一寸，至二分之一寸。皮有縐紋，每節成突起環形，內含一種黃色色質，名薑黃精(curcumine) ($C_8H_{10}O_2$)者約百分之十一至

十二.

木犀草色質 (Weld or wold). —— 此物以前多用以染絲及棉 (用鋁酸鈉爲媒染劑), 成黃色, 頗爲牢固, 其色質爲深黃色質 (luteoline).

橡樹染料 (Quercitron). —— 此爲產於北美之一種橡樹名 *Querus infectoria* 者之樹皮, 內含一種黃色色質, 名橡樹皮黃色色質 (Quercitrine) $C_{33}H_{20}O_{17}$, 使與樹皮酸起淡酸作用, 則此黃色色質遂分解而成異性甜醇 (isodulcite) $C_6H_{10}O_5$, 及橡樹皮黃染質 (quercetine) $C_{27}H_{18}O_{12}$. 爲鮮明之黃粉, 橡樹染料之用途較其他黃色染料爲廣.

其他之黃色染料有 *Serratula tinctoria*, wongshy puree (印度黃) 等, 此等植物, 黃色染料, 今已爲人工染料如維多利亞黃苦味酸等所勝矣.

(iii) 褐色綠色及黑色染料

褐色染料, 從前皆由各種紅色黃色及藍色或黃色紅色黑色染料之配合而成, 染之之時, 多用兒茶及樹皮精爲媒染料與氫化劑 (如重鉻酸鉀等), 同用, 又由所謂「專利色質」 (patent colors) 者 (Croissant 與 Bretonniere) 二氏所發明亦可製得之.

黑色染料, 乃由第一及第二氫化鐵與樹皮精溶液或沒食子酸 (卽五倍子酸 gallic acid), 同用而成, 又於印染之時, 則與生色精黑同用.

綠色染料, 乃由黃色及藍色染料之混和而

成。由中國綠 (Chinese green, Laokao) 及鼠李果漿之綠汁而來。然自一碳矯基綠 (methyl green) 與孔雀綠發明以來，而植物綠色染料即大受打擊矣。通常之墨水，其主要成分爲樹皮酸之第一鐵及第二鐵，或沒食子酸之第一鐵及第二鐵，與亞拉伯膠混懸水中而成。又有所謂樹皮精黑水者，乃樹皮精硫酸第一鐵 (Copperas) 及樹膠製成。大抵此等植物色質，皆可用以製墨水，欲使其不生黴菌則可加少許金雞納霜硫酸鹽，水楊酸，或石碳酸。



人工染料 (Artificial dyes)

原料 (Raw products)

煤黑油之成分 (Composition of Coal-tar)

取瀝青煤於火鑪中燃燒之，使空氣之供給充分流動，則燃燒之後，可得三種生成物，即水蒸氣，二氧化矽與灰是也。

若取煤於長形之熟鐵或陶土蒸溜器中燒之，與外間之空氣隔絕，使無氧之供給，則能得極多生成物，與通常燃燒時所得者，迥然不同，是謂乾滅蒸溜 (destructive distillation)。由此可得三種物質，即氣體生成物，液體生成物，與固體之骸炭是也。氣體生成物，即所謂煤氣者，用以作發光料，及燃料之用。骸炭，則多用於冶金術中。至於液體生成物中其主要之液體，即煤黑油 (Coal-tar)，為一種黑色濃厚之油狀物質，其比重約為 1.1-1.2。本篇所論，即以煤黑油為主體，蓋幾於所有之芳香族化合物，與夫所謂煤黑油染料 (Coal-tar dyes) 者，皆由煤黑油之分溜 (fractional distillation) 而得也。

於煤之乾滅蒸溜時，將煤置於耐火坭製成之蒸溜器中燒之，且不使外間空氣接觸。蒸溜器中生成之各種氣體，使之經過一組直立之鉄管——或稱空氣凝冷器 (Air condensers)，則氣體凝結而成煤黑油，以管引之，流至鉄桶，或貯油井 (tar-well) 內。

於骸炭火爐(Coke ovens)中製造骸炭時,亦有煤黑油生成。

於貯油之鐵桶中,除煤黑油沉於下層外,其上層即為銨鹽液(Ammoniacal liquors)。銨鹽液為一種黃色帶特殊臭味之液體,內含各種銨鹽之溶液;商業上所用之各種銨鹽,殆皆由此得來。

蒸溜而得煤黑油之量,視所用煤之性質,與夫燃燒時間之長短,及溫度之高低而定。通常煤氣公司之蒸溜法,能得4.7%至7.6%之煤黑油,而造煤作用之蒸溜法,則只能有1.3%至4%。蓋於次法中揮發物質較少故也。

煤黑油乃由多種生成物混合而成,其中大部分為芳香族化合物,如各種碳氫化物(Hydrocarbons),——自最單簡之六碳輪質(benzene)以至最繁複之二十二碳稠輪質(picene),十八碳稠輪質(chrysene)等,以及某類氮化化合物,硫化化合物,與夫氫氮輪質(Phenols),五碳一氮異輪質類鹽基(Pyridinic bases)等。煤黑油之為黑色,乃油中混有碳微點(carbon particles)故也。

由煤黑油中可分出多種化合物,此等化合物之熔點,沸點,及其普通性質,皆經確定,按其性質可分之為四類:即碳氫化物,中性物質,鹽基物質與氫氮物質是也。於此四類化合物中,只其少數曾經分而用之,以製造染料,其他大部分物質大都用其混和物,以應用於各種工業。

茲將煤黑油之各種成分及其熔點、沸點等列表如下：

煤黑油所含之物質

1. 碳氫化物 (hydrocarbons)

		分子式	熔點	沸點
四碳亞羧質	Crotonylene	C_4H_6	(液體)	20°C
二碳羧質族之 碳氫化物	Hydrocarbons (ethylene series)	C_nH_{2n}		
一碳羧質族之 碳氫化物	Hydrocarbons (methane series)	C_nH_{n+2}		
六碳輪質	Benzene	C_6H_6	6°	80.4°
七碳輪質	Toluene	C_7H_8	(液體)	110.3°
鄰一八碳輪質	O-xylene	C_8H_{10}	-280°	142°
間一八碳輪質	M-xylene	C_8H_{10}	-54°	129°
對一八碳輪質	P-xylene	C_8H_{10}	-15°	138°
蘇合香精	Styrene	C_8H_8	(液體)	146°
九碳輪質	Mesitylene	C_9H_{12}	„	163°
假性茴香質	Pseudocumene	C_9H_{12}	„	166°
石腦油精	Naphthalene	$C_{10}H_8$	79°	218°
一碳羧基代石 腦油精	Methyl-naphthalene	$C_{11}H_{10}$	a 20° b 33°	242°
雙輪基質	Diphenyl	$C_{12}H_{10}$	71°	254°
二分亞一碳羧 基代石腦油精	Acenaphthalene	$C_{12}H_{10}$	95°	277°

十三碳稠輪質	Fluorene	$C_{13}H_{11}$	113°	295°
異性十四碳稠輪質	Phenanthrene	$C_{14}H_{10}$	99°	340°
十五碳稠輪質	Fluoranthrene	$C_{15}H_{10}$	110	360°以上
硬煤精	Anthracene	$C_{14}H_{10}$	213°	351°
一碳矯基代硬煤精	Methyl-anthracene	$C_{15}H_{12}$	190°	360°以上
十六碳稠輪質	Pyrene	$C_{22}H_{14}$	149°	260°(60m.m) 壓力時
十八碳稠輪質	Chrysene	$C_{18}H_{12}$	250°	448°
二十二碳稠輪質	Picene	$C_{22}H_{14}$	364°	520°

2. 中性物質(Neutral substances)

二硫化碳	Carbon disulphide	CS_2	(液體)	47°
二碳醇	Ethylalcohol	C_2H_5OH	-130°	78.3°
氰代二碳矯質	Acetonitril	C_2H_3N	-41°	81.6°
四碳一硫異輪質	Thiophene	C_4H_4S	(液體)	84°
一碳一硫異輪質	Thiotolene	C_5H_6S	„	173°
二分一碳矯基代四碳一硫異輪質	Thioxene	C_6H_6S	„	134°
氰碳基代輪質	Benzonitril	C_7H_5N	„	191°
硫代尿酸精代輪質	Phenylthiocarbamide	C_7H_7NS	„	220°
亞氰基代雙輪質	Carbazol	$C_{12}H_9N$	280°	351°

一輪質一石腦油質代 Phenyl-naph- $C_{16}H_{11}N$ 330° 440°以上
 亞氣氮基代雙輪質 thyl-carbazol

香豆異輪質 Coumarone C_8H_6O (液體) 169°

3. 鹽基物質(Bases)

五碳一氮異輪 Pyridine C_5H_5N (液體) 114°8'

四碳一氮異輪 Pyrrole C_4H_5N (液體) 131°

一碳一氮異輪 五碳一氮異輪 代五輪質 Picoline C_6H_7N „ 130°

二分一碳一氮異輪 代五輪質 Lutidine C_7H_9N „ 157°

三分一碳一氮異輪 代五輪質 Collidine $C_8H_{11}N$ „ 171-172°

生色精 Aniline C_6H_5N -8° 184°

九碳一氮異輪 Quinoline C_8H_7N „ 239°

一碳一氮異輪 代五輪質 Quinaldine $C_{10}H_9N$ „ 247°

刺戟鹼 Acridina $C_{13}H_9N$ 110° 360°以上

4. 氫氮輪質類 (Rhenols)——酸類

氫氮輪質 Phenol C_6H_5O 43° 183°

鄰一碳一氮代七輪質 O-cresol C_7H_7O 31° 188°

對一碳一氮代七輪質 P-cresol C_7H_7O 36° 193°

間一碳一氮代七輪質 M-cresol C_7H_7O 4° 201°

α 氫萘代石腦油精 α -naphthol $\cdot C_{10}H_8O$ 95' 278-280'

β 氫萘代石腦油精 β -naphthol $\cdot C_{10}H_8O$ 122' 286'

氫萘代八碳輪質及其他高沸點之氫萘輪質 Xylenols & Other high boiling phenols

煤黑油於除去銨鹽液及其他生成物之後，可用物理及化學方法以令上述之各種化合物彼此分開，其法取煤黑油於甚大之生鐵蒸溜器中，行分溜法，蒸溜時放出之蒸氣，更用甚長之鐵及鉛製螺形管（此管置冷水中），以令之凝結，而凝結之液體，則分段收集之，可將量溫器（寒暑表）置於蒸溜器中，視其溫度到某點時，即換其收集器。又視凝結液體之性質，亦可確定換器之時間。

依上法行之，則煤黑油可大概分爲下之數部分：—

油名	比重	沸點	分量	成 分
輕油 (Light oil)	0.91	80-170°	2-3%	氫萘輪質 5-15%，鹽基 1-3% 硫化物 1%，氫硫基質 3% 中性氮化物 1-5%，砒氧化物
中油 (Middle oil)	1.01	180-240°	10-12%	百腦油精 40%，氫萘輪質類 5-35% 五碳一氫異輪及九碳一氫異輪質類之鹽基等
重油 (Heavy oil)	1.04	200-300°	8-10%	百腦油精木油及九碳一氫異輪質類之鹽基等
更煤精油 (Anthracene oil)	1.1	280-400°	16-18%	更煤精 2.5-2.5%，以及亞微氫基代雙輪基質，十三碳稠輪質，異質十四碳稠輪質，十六碳稠輪質，十八碳稠輪質氫萘輪質等，
相油 (Pitch)	留存于蒸溜器中			

1 蒸溜煤黑油所得之第一部分，常分爲二層，即『氣液』(gas-liquor)與油是也。此油較水爲輕，故名輕油。將此油再於較小之鉄製蒸溜器中蒸溜之，而得蒸溜物分別收集成三部分，即在溫度 $82-110^{\circ}$ ， $110-140^{\circ}$ 與 $140-170^{\circ}$ 也。此三部分所含之主要物質爲碳氫化合物，與少量之鹽基性物質如五碳一氫異輪質，與酸性物質如氫氮輪質(即石炭酸)以及其他夾雜物等。然後分別攪動之，先與濃硫酸同拌以溶化其中所含之鹽基性物質，次與苛性鈉同拌，以除去其酸性物質，且於每次皆以水洗之。然後更蒸溜之，則於 $82-110^{\circ}$ 時收集之油中，主要者爲碳氫化合物，六碳輪質，與七碳輪質，售之市中，名曰『百分之九十之輪質油』(90% benzol)。其在 $110-140^{\circ}$ 時所收集者，大部分亦爲上之二種碳氫化合物(不過彼此多少之比例不同)與八碳輪質，售之市中，名曰『百分之五十之輪質油』(50% benzol)。至於在 $140-170^{\circ}$ 時所收集者，爲八碳輪質假性茴香油，及九碳輪質等，此油可用作溶媒，名曰石腦油(naphtha)及點燈之用。

2 蒸溜煤黑油所得之第二部分(在溫度 $170-230^{\circ}$ 時所收集者)，名曰中油。其中所含之主要物質爲石腦油精與石碳酸。冷之，則石腦油精結晶而分出，取而壓出其中粘著之石碳酸及其他物質，然後更令之與苛性鈉及硫酸次第起作用以純淨之，再昇華或蒸溜之，即甚純淨也。中油內之石

腦油精，既經提出，可將餘下之油與溫熱之苛性鈉同拌，以溶化其中所含之石碳酸，然後將溶液中不溶之物分出。此鹼性溶液，更與硫酸起作用，則石炭酸成油狀物而分出，以水洗後，更蒸溜之，遂分成結晶體之石碳酸與液體之石碳酸（後者不純淨）。

3 蒸溜煤黑油時於 $230-270^{\circ}$ 收集之者為綠黃色發螢光之油，內含石碳酸，木油質，石腦油精，硬煤精，及其他物質，多用以保護木料之用，名曰木油 (Creosote)。

4 蒸溜煤黑油時，於 270° 以上收集者，是為第四部分，內含硬煤精，異性十四碳稠輪質，及他種在通常溫度時，為固體之碳氫化物等。此等物質於冷時均成為結晶體，取而壓去所含油質，再溶之於石腦油溶媒 (naphtha) 中（蓋石腦油能易溶其他之碳氫化物而餘下硬煤精也），以純淨之，遂成商業上所製之『百分之五十之硬煤精』(50% anthracene)，為製造茜草色精染料之原料。

此第四部分油，於除去硬煤精之後，再蒸溜之，尚可得結晶體之硬煤精，其不能結晶之油質，則稱曰硬煤精油 (anthracene oil)。

5 蒸溜煤黑油時，將上之四部分全行提出後，餘下者為柏油，存蒸溜器內，即乘其尚熱時傾出之柏油，可用以製造各種假漆 (Varnish)，與硬石油 (asphalt)，及保護木器五金器之用。

龍額氏(Lunge)謂蒸溜一千尅(1000 kilograms)之煤黑油所得各物之平均數量如下:—

銻鹽液	13.4	立(litres)
石腦油溶媒	28.3	立
輕油	60-67	立
重油	303.8	立
乾柏油	550	尅

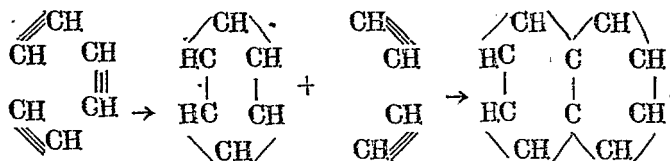
上表所舉,不過平均數量,其實蒸溜所得各部分之量,視煤黑油之性質,碳化之溫度,與所用之器具而各異,若溫度低,則所得之量較多,且富於低級碳氫化物,如六碳輪質,七碳輪質之類,反之若溫度甚高,則其中揮發性之生成物,因蒸溜器之四壁過熱,大受影響,故低級碳氫化物之量減少,而易凝之生成物之量加增,用骸炭罐蒸溜之煤黑油,即有此種影響。

煤黑油之成分比例,各各不同,觀貝爾丹落氏(Berthelot)愛恩斯休慈氏(Anschütz)及其他諸人之研究,謂碳氫化物,常起稠集作用,即可明瞭,貝爾丹落氏取脂肪族碳氫化物於紅熱之鐵管內通過,則起稠集作用,而失去一部分之氫,遂成芳香族碳氫化物,因此

(1) 一碳矯質可以變成三碳羸質,六碳輪質,及石腦油精。

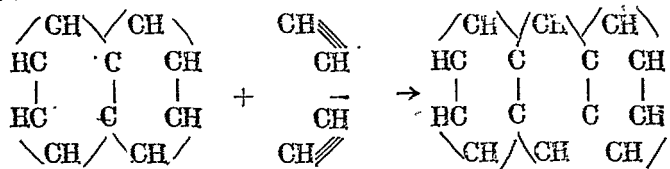
(2) 亞羸質(C_2H_2)可以變為氫,二碳矯質,二碳羸質,六碳輪質,蘇合香精,及石腦油精。

(3) 六碳輪質與二碳羸質同時通過紅熱管，可以變為蘇合香精，石腦油精，硬煤精等，可以下式表之：—



三分子亞羸質 六碳輪質 二分子亞羸質 石腦油精

又硬煤精亦可由石腦油精與亞羸質製成，其變化如下：—



石腦油精 二分子亞羸質 硬煤精

(1) 碳氫化物 (Hydrocarbons)

六碳輪質 (Benzene)



六碳輪質爲一種無色而有強折光性之液體，其比重在攝氏二十度時，爲 0.8799 ，然若以寒劑 (freezing mixture.) 冷之，則結成斜方柱晶體，熔點爲 5° ，沸點爲 81° ，氣味特別，嘗之若炙，極易燃燒，能溶於醚及石油中，但不溶於水，且有溶化脂肪、樹脂、碘、硫等不溶於水之物之性。

六碳輪質之百分成分爲

$$C = 92.31$$

$$H = 7.69$$


各自以其原子量除之則得

$$C = 7.69$$

$$H = 7.69$$

故知其含有同數之碳原子與氫原子也，故其分子式爲 $C_x H_x$ 或 $(CH)_x$ ，然因其蒸氣密度爲 39 ，故知其分子量爲 78 ，因之適符於分子式 $C_6 H_6$ 。

六碳輪質之六個氫原子，其性質相同，故其構造式爲輪狀六方形。

六碳輪質常與四碳一硫異輪質 (thiophene ) 一同存在，且其物理性及化學性均極相似。取六碳輪質與濃硫酸及些少松藍精一同搖震，若酸

呈美麗之藍色，即知其有四碳一硫異輪質。欲除去之，可反復使之與硫酸搖震，則硫酸能溶化四碳一硫異輪質，較其溶化六碳輪質為尤易也。

七碳輪質(Toluene)



七碳輪質亦為無色液體，比重0.872(在15°)，沸點111°，不能凝固，其性質極似六碳輪質，分子式為C₇H₈，七碳輪質氯化則成安息酸(benzoic acid)，安息酸之鈣鹽受熱即成六碳輪質，故知其構造式為

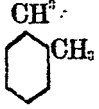
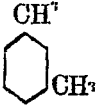
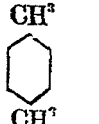


而係由六碳輪質所分成者也。因其含有一碳矯基根，故可稱之為一碳矯基代輪質(methyl benzene)。且有時顯有石蠟族碳氫化物(Paraffin)之性質也。七碳輪質常含有一碳矯基代四碳一硫異輪質(thiotoluene C₆H₄S)。——四碳一硫異輪之同異族體，其鑒定及除去之法，皆與四碳一硫異輪質同。

八碳輪質(Xylene)

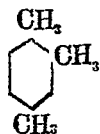
此物存於蒸溜煤黑油至140°時所取之輕油中，此油中含有八碳輪質之三種異性體(isome

rides):—

異性體	熔點	沸點	比重
鄰八碳輪質 	-28°	142°	0.876
間八碳輪質 	-54°	139°	0.8668
對八碳輪質 	15°	138°	0.8621

此三種異性體，不能用蒸溜法以使之分開。蓋其沸點彼此相近故也，若使之與濃硫酸起作用，則鄰化物及間化物皆起作用，而對化物則不受影響，利用此法，即可得對化物。

假性茴香質(Pseudo-cumene)即一種九碳輪質



此為茴香質(cumene)之異性體，乃1·2·4-三一分一碳矯基代輪質也。

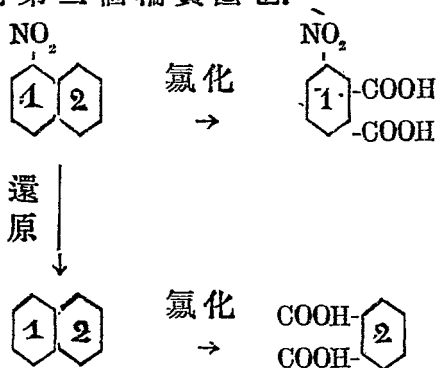
石腦油精(Naphthalene)



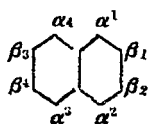
石腦油精於煤黑油中所佔之量，較其他各

種碳氫化合物爲多，且極易分開，而成純淨之物，蓋石腦油精極易昇華也。石腦油精爲白色固體，有特殊之氣味。熔於 80° ，沸於 218°

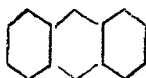
石腦油精之分子，乃由二個六碳輪質圈公共二個相連之碳原子聯結而成，其構造可由下之證據確定之， α -氫氮基代石腦油精受氮化則成氮氮基代石腦油精酸，由此可知其必有一個輪質圈也。又氮氮基代石腦油精還原，則成氮氮基代石腦油精，此物復氮化則成石腦油精酸，由此可知其必有第二個輪質圈也。



六碳輪質中之六個氫原子，性質全同，故其一位置換分成物只有一種，石腦油精則不然，視其置換 α 位或 β 位氫原子而有二種一位置換分成物。



硬煤精(Anthracene)

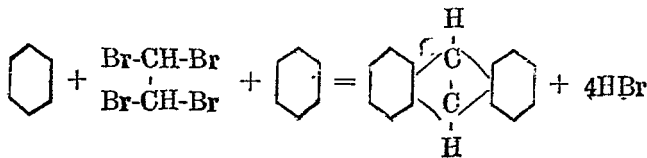


硬煤精爲白色結晶體溶於 216.5°, 沸於 351°, 蒸溜煤黑油所得之硬煤精油, 極不純淨, 其中純淨之硬煤精, 尙不到 30-32%。取未精製之碳氫化合物, 及其他物質之混和物名『百分之五十之硬煤精』者, 令之與種種溶媒起作用, 以除去異性十四, 碳稠輪質等, 然後再於過熱之水蒸氣中蒸溜之, 或於五碳一氫異輪質內結晶, 則得純淨之硬煤精。

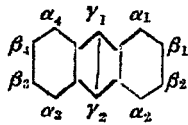
未精製之硬煤精, 除含有異性十四碳稠輪質, 及他種碳氫化合物外, 尙有多量之亞氫氣基代雙輪基質 (carbazole)。此爲無色之結晶體, 溶於 238°, 沸於 355°, 欲除去此物, 可令之與苛性鹼起作用。

由六碳輪質或他種溶媒中結晶而得之純淨硬煤精, 爲無色結晶片, 表面光滑, 放藍色螢光。

欲說明硬煤精之構造, 可取其合成法而研究之, 例如六碳輪質與四溴代二碳矯質起作用 (有 $AlCl_3$ 同在時), 則得硬煤精, 其反應如下:—



硬煤精中各碳原子之次序如下:-



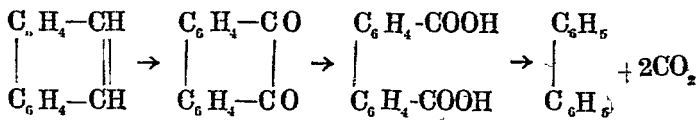
硬煤精有三種,一位置換分成物,及十五種二位置換分成物,

異性十四碳稠輪質(Phenanthrene)

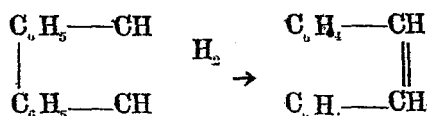


此為硬煤精之一種異性體,常與之同存於煤黑油中,熔點為 100° ,沸點為 340° ,為發光之針狀體,溶於醇中,成發藍色螢光之溶液。

異性十四碳稠輪質氯化,則成二氯代異性十四碳稠輪質,然後即成雙輪基酸,此酸同石灰蒸溜,則分解而成雙輪基質與二氯化碳。——



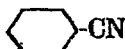
故知異性十四碳稠輪質,為雙輪基質之分成物,且又為二輪基代二碳羧質(Stibbene)之分成物,蓋若令二輪基代二碳輪質之蒸氣通過紅熱之管,則得異性十四碳稠輪質也。



由上之合成法觀之,可知異性十四碳稠輪質含有二個直接連結之輪質圈,而為二輪基質之分成物也。

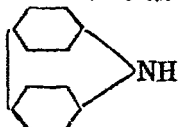
(2) 中性物質 (Neutral substances)

氰基代輪質 (Benzonitril)



純淨之氰基代輪質為無色之油體,其氣味頗似輪醛(benzaldehyde),沸於 190.7° , 在 15° 時,其比重為 1.01. 能溶於醇及醚與百倍之沸水中。

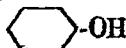
亞氨基基代雙輪基質 (carbazol)



亞氨基基代雙輪基質為白色結晶體,於蒸溜煤黑油之生成物中及未精製之硬煤精內皆有之,熔於 238° , 沸於 351.5° . 能溶於濃硫酸成黃色溶液,熱之則成紅紫色。

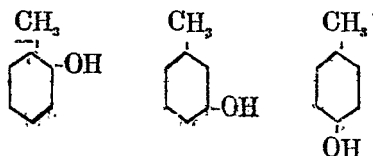
(3) 氫氧輪質 (Phenols)

氫氧輪質 (Phenol) 即石炭酸 (carbolic acid)



純淨之氫氟輪質，結晶成無色之斜方針狀體，有特殊之臭味。熔於 42° ，沸於 182° 。露之空氣中，則漸變成淡紅色。能溶於鹼質中，其鹼質鹽類乃由一原子之金屬置換一原子之氫而成，是為石炭酸鹽(phenates)。

木油質(cresols)即氫氟基代七碳輪質



木油質有三種異性體，皆與石炭酸同存於煤黑油中。其熔點及沸點如下：—

	熔點	沸點
鄰化物	30°	188.5°
間化物	40°	200°
對化物	36.9°	199°

商業上所製之木油質，為此三種異性體之混和物，為無色之液體。沸點不定，自 185° 至 285° 。

(4) 鹽基物質 (Bases)

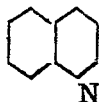
五碳一氮異輪質(Pyridine)



五碳一氮異輪質及其同族體九碳一氮異輪質，異性九碳一氮異輪質以及其他之鹽基性物質皆存于煤黑油中，然為量極少，純淨之五碳

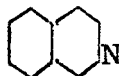
一氫異輪質爲無色之液體，在零度時，其比重爲1.003°，沸於113°，能與水自由混和，有特殊之刺戟氣味。

九碳一氫異輪質 (Quinoline)



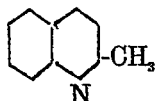
九碳一氫異輪質爲無色之油體，在20°時其比重爲1.095，沸於239°，難溶於水，有特殊之氣味。

異性九碳一氫異輪質 (Isoquinoline)



此爲九碳一氫異輪質之異性體，其性質亦多與之相似，熔於23°，沸於241°

一碳矯基代九碳一氫異輪質 (Quinoldine)



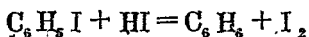
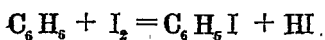
此爲無色而有強折光性之油體，其氣味頗似九碳一氫異輪質，在716 繻之壓力時，沸於238°-239° (Döbner and Miller)，在750 繻時，沸於244°-245° (Hoogewerff and van Dorp)。

中間料 (Intermediate products)

(一) 成鹽原質化生成物 (Halogenated products)

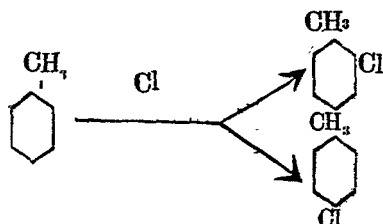
成鹽原質之置換生成物，非由成鹽原質與輪質之直接化合而成。氟極易與輪質起作用，其作用能令輪質之分子完全分裂，而成 HF 與 CF_4 。氟與溴亦能溶於輪質中，而成加成物 $C_6H_5Cl_6$ 與 $C_6H_5Br_6$ 等。至於碘則非在極高溫度，不能起作用也。

故欲得置換生成物，須用接觸劑如 Fe, Al, Sb, 等，蓋此等原質之氟化物，能與碘氟化物起作用，而生成之物，更與成鹽原質起作用，遂生成金屬氟化物與碘氟化物之置換生成物。如此氟與溴即能與輪質化合而成一氟化分成物及一溴化分成物。至於碘則無作用，蓋生成之 HI 能令置換分成物復成碘氟化物也。其反應如下。——

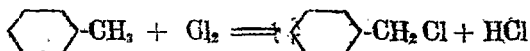


欲免去上之反應，可用氯化劑如 HgO 及 KIO_3 等，以使 HI 變為 I，則可得碘之置換分成物。

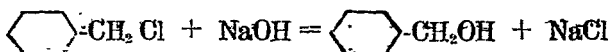
七碳輪質之氟化作用 (Chlorination) 極為有趣。若令冷涼之七碳輪質與氟起作用 (須用接觸劑)，則生成氟代七碳輪質，氟原子直接連結於輪質圈：——



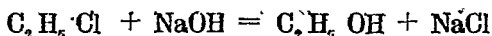
若令燒熱之七碳輪質與氯起作用，則氯原子與側鍊中之氫原子置換，而成氯代一碳矯基輪質其反應如下：—



氯代一碳矯基輪質常顯脂肪族化合物之性質，蓋聯結於側鍊之氯原子，甚易游離也。例如下之反應：—

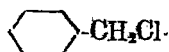


即與脂肪族化合物之反應相似



於各種成鹽原質生成物中，以氯代生成物為最重要，而於各種氯代生成物中，就染料而論，又以其氯原子之在側鍊者，最為重要，茲舉三種如下：—

氯代一碳矯基輪質 (Benzyl Chloride)

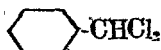


此物乃由通過氯於沸熱之七碳輪質而成，其作用若於日光下，則尤為迅速。

此為無色而有臭味之液體，沸於 176° ，不溶

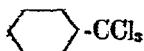
於水，然與醇、醚、六碳輪質等皆能自由混和，在 15° 時其比重為1.11。

二氫代一碳矯基輪質 (Benzal chloride) 一稱
氫化亞一碳矯基輪質



此物亦由沸熱之七碳輪質與氫起作用而成，惟所吸收之氫須至二倍於前法時，方停止其作用。此為無色之液體，沸於 206° ，在 16° 時其比重為1.295。

三氫代一碳矯基輪質 (Benzotrichloride)



此物亦由七碳輪質起氫化作用而成，沸於 213° ，在 14° 時之比重為1.38。

(二) 硫酸化生成物 (Sulphonated products)

自一八三四年以後，即知某類碳氫化物，若與濃硫酸同熱，則其生成之物，能溶於水及鹼質，此反應遂經詳細研究而應用之於甚多之有機物質，遂變之為各種硫酸。

硫酸化作用 (sulphonation) 各物不同。某類物質如六碳輪質、七碳輪質等，與冷涼之硫酸起作用即變為硫酸，而其他物質又須用發煙硫酸 (即硫酸之含有 SO_3 者)，有時須用硫酸之含有極多 SO_3 者於高溫度方可。但於此等反應中，則除一硫酸外，尚有二硫酸、三硫酸及多硫酸。

酸等生成物，故不可不先確定硫酸之濃度。下之公式乃常用以測算硫酸之濃度者：—

$$x = \frac{22(b-a)}{100 + 0.22(a-c)}$$

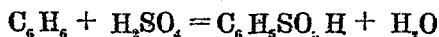
於上式中 a = 欲製之硫酸中, SO_2 之分量
 b = 所用之無水酸中, SO_2 之分量
 c = 通常硫酸之濃度。
 x = 須加至百分之無水酸中, 以使之成濃度, a%。

茲更舉例以說明之如下：—設有一種無水酸內含 70% 之 SO_2 , 又有一種通常硫酸內含 97% 之 H_2SO_4 , 今欲製成含有 20% SO_2 之發煙硫酸, 問須用通常硫酸幾何?

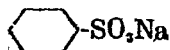
$$x = \frac{22(70-20)}{100 + 4.40-97} = 141$$

故知一百四十一分之通常硫酸與含有 70% SO_2 之無水酸混和即成爲新製之發煙硫酸, 內含 20% SO_2 。

硫酸化作用之變化, 極爲單簡, 如六碳輪質之硫酸化作用, 即可以下式表之：—



生成之輪質硫酸若與鹽基化合即生成鹽類, 如鈉鹽之構造, 即如下所示：—



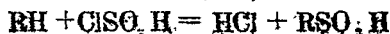
SO_3 稱爲硫酸根, 故硫酸化者即一種反應中, 以一個硫酸根置換有機物之一個氫原

子是也。若此置換作用，行之二次，三次，以至多次，即生成二硫酸，三硫酸，以至多硫酸。視此等硫酸根置換所佔之位置，而得種種異性體。

硫酸化作用與酸之濃淡，溫度之高低，作用之久暫，與乎被置換各根鄰近各根之性質，皆有關係。

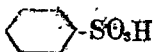
於起硫酸化作用時，若加少許鑛物質如銻鹽，硼酸之類，則其接觸作用影響於硫酸根所佔之位置。

又若令氯磺酸(Chlorosulphuric acid)與有機化合物起作用，亦能得硫酸。其反應如下：—



於上式中，R代表任何有機基，然此法極少用之。六碳輪質之分成物

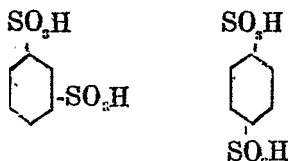
六碳輪質一硫酸(Benzene monosulphonic acid)



此物可由等容量之六碳輪質與濃硫酸於沙盤上緩緩加熱(可用逆冷器reflux condenser以凝結其蒸氣)，至20-30小時。當六碳輪質全體用完時，作用方畢。又取一分之六碳輪質與五分之濃硫酸於蒸溜器(Autoclave)中，熱之二日，使其溫度常在一百度。迨其作用終止時，將生成之物傾之水中，以石灰飽和之，過濾後，蒸溜其溶液而去其沉於底部之硫酸鈣，亦可製得六碳輪質一硫酸。

酸。結晶成無色之片狀體，含一又半分子之結晶水，有吸濕性，能溶於醇中。

六碳輪質二硫酸基酸(Benzene disulphonic acid)



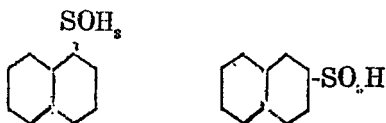
六碳輪質，或六碳輪質一硫酸基酸與過量之發煙硫酸起作用，則生成六碳輪質二硫酸基酸兩種異性體之混和物。若作用之時，溫度甚低，時間甚短，則生成之混和物中，間化物佔大部分。加碳酸鉀於此混和物中，則間化物成爲鉀鹽，沉澱而出，而對化物之鉀鹽，則仍存溶液中。

七碳輪質之分成物

七碳輪質若與濃酸或發煙硫酸起作用，則得三種異性體分成物即鄰化物間化物與對化物。此三種中，以鄰化物與對化物爲最重要，蓋鄰化物可用以製糖精(Saccharine)，而對化物則可與鹼質溶化而製對木油質(p-cresol)也。

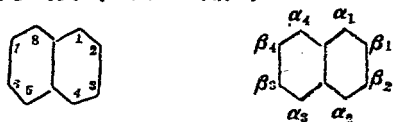
石腦油精之分成物

石腦油精起硫酸基化作用，則能生成二種互爲異性體之一硫酸基酸如下：—



前者稱爲 α -異性體，後者爲 β -異性體。

至於二硫基酸及三硫基酸則因其異性體極多，故須以數字表之如下：—



石腦油精一硫基酸(Naphthalene monosulphonic acids)

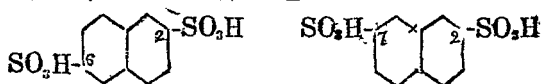
石腦油精與濃硫酸起作用，則生成 α -一硫基酸與 β -一硫基酸之混和物。此二種之量，視溫度而異。如在 10° ，則上之混和物內， α -酸佔百分之八十， β -酸佔百分之二十。如在 170° ，則有百分之七十五爲 β -酸，百分之二十五爲 α -酸。即此可知 α -酸於高溫度時，爲不穩定，故欲得 α -酸，須在低溫度時起硫基酸化作用也。謨和士氏 (Euwes) 令石腦油精與等分子量 (equimolecular quantity) 之硫酸，於 80° 起作用，而得純淨之 α -酸。若令石腦油精與二倍其重量之濃硫酸起作用，溫度在 80° 以下，則只能生成 α -酸。反之，若二者之重量比例相等，且熱之至 180° ，約六至八小時，則只有 β -酸生成也。

α -酸與 β -酸二種異性體之混和物，可利用其金屬鹽類 [如 Ca, Ba 及 Pb 等鹽] 之溶度而分開之。蓋 α -酸之鹽類較 β -酸之鹽類爲易溶也。

石腦油精二硫基酸(Naphthalene disulphonic acids)

上述之二種一硫酸，若更起硫酸化作用，則生成幾種二硫酸之混和物，視其試驗時之情形，而生成之物，略有不同，此第二個硫酸根，決不佔第一個硫酸根所佔之輪質圈內。如 α -一硫酸，則生成1·5-及1·6-二種二硫酸之混和物，而 β -一硫酸則生成2·6-及2·7-二種之混和物也。

於二硫酸中，以由 β -一硫酸得來者為最重要。此等二硫酸，亦可直接由石腦油精得來。若取一分之石腦油精與五分之硫酸熱至160°，約四小時則生成之物，不復有一硫酸，而為2·7-二種二硫酸之混和物也。——



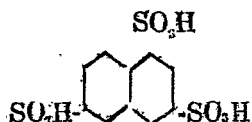
2·6-二硫酸

2·7-二硫酸

前者亦稱 β -石腦油精二硫酸，後者亦稱 α -石腦油精二硫酸（此係習慣所稱不甚合則）。若於上之硫酸化作用時，令溫度升高時間加長（至24小時），則2·7-二硫酸因不穩定，遂不復生成，而只得2·6-二硫酸。又 β -一硫酸之起硫酸化作用，其理亦與上同。欲令上之二種二硫酸分開，可先變之為其鈣鹽，則2·6-二硫酸之鈣鹽溶度較大，即可分開也。

石腦油精三硫酸 (Naphthalene Trisulphonic acids)

於石腦油精三硫酸之異性體中，以 1,3,6-三硫酸為最重要：—



此為苟耳格及羅度而夫二氏(Gürcker and Rudolph)所發現，乃由下法製成：一令一分之石腦油精，與八分之發煙硫酸(內含 24% 之 SO_2 者)同熱至 180° ，約數小時，或令一分之石腦油精與六分之發煙硫酸(內含 40% 之 SO_2 者)同熱，溫度在 80° 以下，置此混和物於水槽上，熱之至所有之 SO_2 全行不見為止，然後將混和物傾於水內，以石灰飽和之即得。

氫氟輪質硫酸(Phenol sulphonic acids)

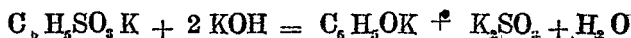
甘備賈氏(Kebule)曾證明硫酸與氫氟輪質於通常溫度起作用，能生成鄰-硫酸與對-硫酸。若溫度稍高，則生成之混和物中，以對一硫酸為多。此二種硫酸，不易分開。阿伯米勒氏(Oberrmiller)之法，即令此二種異性體之錫鹽與錳鹽行分別結晶法(fractional crystallisation)以分開之。

商業上所製之防腐藥水(Aseptol)，即氫氟輪質對硫酸也。

(三)鹼質熔化生成物(Alkaline fused products)

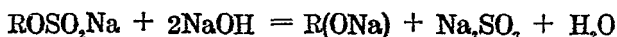
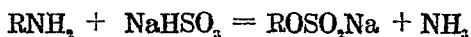
一八六七年，法國貢爾朱及賈沙耳兩氏(Würtz and Dusart)發現輪質一硫酸若與苛性鉀同熔，則得亞硫酸鉀與石碳酸鹽(Phenate)，其反應如

下：—

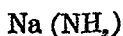
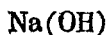


同時德國甘備賈氏(Kebule)亦發明此作用。大多數之磺基酸皆可由上之反應而變為氫氟輪質。此反應稱曰鹼質溶化(Alkaline fusion),即於反應中以OH根置換SO₃H根也。

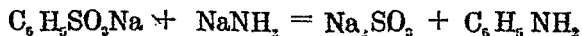
製造磺基化物之氫氟分成物,尚有他法,例如先使氫基化合物,變為輪質之二氫鹽類(diazonium salt),然後以水分解之,又令氫基質與過量之重亞硫酸鈉(NaHSO₃)溶液起作用,亦可變之成氫氟輪質或氫氟基代石腦油精：—



二磺基酸,三磺基酸,及多磺基酸等,若與鹼質同溶於某種情形時,亦能次第令SO₃H根OH根置換而成氫氟基磺基酸(oxysulphonic acids),或多氫基代輪質(Polyphenols)。此法遂引起某種極趣之合成反應,如沙克斯氏(Sachs)見苛性鈉與鈉氫基質(Sodium amide)二者之構造,甚為相似。一



遂令磺基酸與溶化之鈉氫基質同溶而成輪質氫基質：



鹼質溶化之法,亦可用之於成鹽原質分成物。

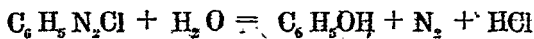
於鹹質溶化作用中所用之鹹質，通常多為苛性鈉，然其作用與用苛性鉀者略有不同。作用時間之長短，與溫度之高低，皆視其生成物而各異。迨其作用既畢，將生成之物，傾之水中，再加鑛酸，更沸之，以除去其中之亞硫酸，然後命之涼冷。若生成之氫氟輪質不能溶化，則易於分開。然若溶化於溶液中，則可令之與水蒸氣一同蒸溜，或與適當之溶媒同拌，以分開之。

由六碳輪質分成之氫氟輪質
 氫氟輪質 (Phenol)



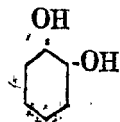
氫氟輪質，可由蒸溜煤黑油得來，上已述之矣。故氫氟輪質，亦為製造染料之一種原料。又令輪質硫酸之鈉鹽，與苛性鈉同溶：—

$C_6H_5SO_3Na + 2NaOH = C_6H_5OH + Na_2SO_3 + H_2O$
 或令輪質之二氫鹽類分解：—



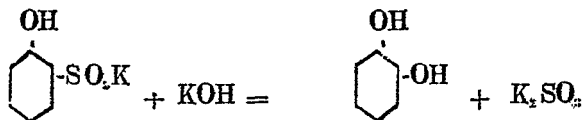
皆可製成氫氟輪質。

兒茶質 (Catechol) 即鄰二氫氟基代輪質



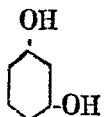
此物存於兒茶中，故名兒茶 (Catechu)，即自印度一種植物名 *Spacia catechu* 者中得來之物質，又

令氫氟輪質鄰一硫酸與苛性鉀同熔，亦得兒茶質：—

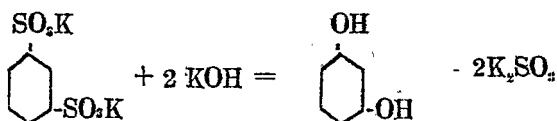


兒茶質爲無色之結晶體，熔於 104° ，易溶於水。

樹脂質(Resorcínol)卽間-二氫氟基代輪質。



樹脂質可由輪質間-二硫酸與苛性鉀同熔而成：—

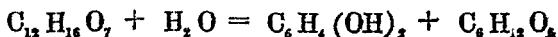


樹脂質結晶成斜方體，熔於 118° ，沸於 276.5° ，能溶於水，醇，及醚，

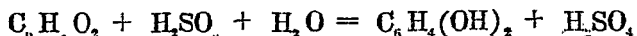
對-二氫氟基代輪質(Quinol)



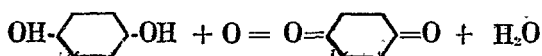
生糖質(Glucoside)或楊梅精(Arbutin)與水同煮，卽有葡萄糖與對-二氫氟基代輪質生成：—



其通常製法，乃用亞硫酸以令二氯輪質，於水溶液中還原而成，其反應如下：—



對二氯氯基代輪質，熔於 169° ，與和緩之氟化劑如氟化第二鐵等起作用，則變為二氯輪質：—

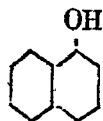


石腦油精之分成物

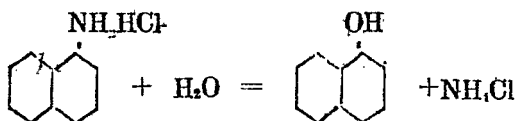
石腦油精之一硫基酸與鹼質同熔，則變為氯氯基化合物，是即氯氯基代石腦油精也，氯氯基代石腦油精之與石腦油精，恰如氯氯輪質之與輪質，因石腦油精二硫基酸有二種異性體，故氯氯基代石腦油精亦有二種。

氯氯基代石腦油精，亦如氯氯輪質，有微弱之酸性能溶於苛性鹼質中，但不溶於鹼質碳酸鹽內。

α -氯氯基代石腦油精 (α -naphthol)



此物可由石腦油精 α -硫基酸與苛性鈉同熔而得，然最好製法，乃用氯氯基代石腦油精之硫酸鹽，或鹽酸鹽，於蒸溜器中，與水同熱至 200° ，約三四小時，則起下之反應：—



α -氫氨基代石腦油精爲白色結晶體，露之空氣中，則變爲褐色，熔於 96° ，沸於 278° 、 280° ，

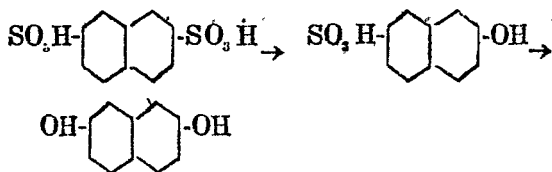
氫氨基代石腦油精硫酸基酸(Naphthol sulphonic acids)

氫氨基代石腦油精一硫酸基酸，可用下法製成之：—

- (1) 令石腦油精二硫酸基酸起鹼質溶化作用。
- (2) 令氫氨基代石腦油精起硫酸基酸化作用。

(1) 鹼質溶化作用

石腦油精2-7-二硫酸基酸與鹼質同溶，則先變爲 β -氫氨基代石腦油精一硫酸基酸，然後再變成二氫氨基代石腦油精：—



β -氫氨基代石腦油精硫酸基酸(2.7)，或稱F-酸，可由下法製成之：—

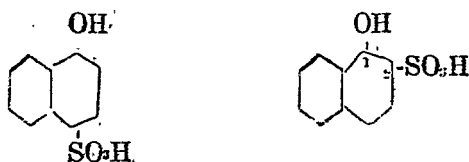
取一百克之石腦油精二硫酸基酸之鈉鹽，與四百克之苛性鈉溶液(濃度50%之NaOH)混和，而熱之至 200 - 250° ，俟其作用完畢，將亞硫酸蒸去後，冷之，則F-酸之鈉鹽結晶而出。

2-7-二氫氮基代石腦油精——取一分之石腦油精-2-7-二硫基酸之鈉鹽，與三分之苛性鈉溶液(濃度50%之NaOH)，熱之至290-300°，加酸後以醚提取之蒸發之則2-7-二氫氮基代石腦油精結晶而出。

1-氫氮基代石腦油精-3-6-二硫基酸——此乃由石腦油精三硫基酸與苛性鈉熱至170-180°而成。

α -氫氮基代石腦油精之分成物

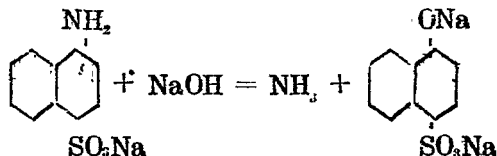
取 α -氫氮基代石腦油精與濃硫酸而熱之至50-60°，則生成一種混和物，內含 α -氫氮基代石腦油精硫基酸(1.2與1.4二種異性體)，與少量之二硫基酸。然若所用之濃硫酸稍多，而溫度在40°，則只能生成下之二種一硫基酸：—



此1.4-氫氮基代石腦油精硫基酸亦稱勒溫二氏酸或簡稱N-W酸，蓋此為勒韋勒(Neville)與溫特耳(Winther)二氏所發現者，欲令之與1.2-氫氮基代石腦油精硫基酸分開，可令之與輪質二氧化物化合，則1.2-氫氮基代石腦油精硫基酸先與之化合而生沉澱，而N-W酸則留於溶液中。

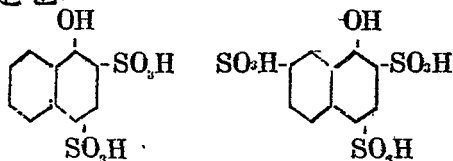
勒溫二氏酸又可由 α -氫氮基代石腦油精-4-硫基酸製成。製法先令此酸起二氧化作用(di

azotation), 然後與水同煮沸, 或與NaOH同熱, 則得勒溫二氏酸及磺精, 其反應可以下式表之:—



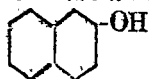
又 1,4-氯代石腦油精 磺基酸 (1,4-chloronaphthalene sulphonic acid), 與NaOH同熱, 亦能生成勒溫二氏酸.

氫 氯 基 代 石 腦 油 精 二 磺 基 酸 及 三 磺 基 酸——於此類磺基酸中以直接由 α -氫 氯 基 代 石 腦 油 精 起磺基酸化作用而成者, 最爲重要, 此卽下之二種是也:—



此二種磺基酸皆用於製造氫 氯 基 染 料.

β -氫 氯 基 代 石 腦 油 精 (β -naphthol)

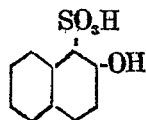


β -氫 氯 基 代 石 腦 油 精, 可由石腦油精- β -磺 基 酸 之鈉 鹽, 與苛性鈉同熔而成, 爲無色結晶體, 熔於 122° , 沸於 286°

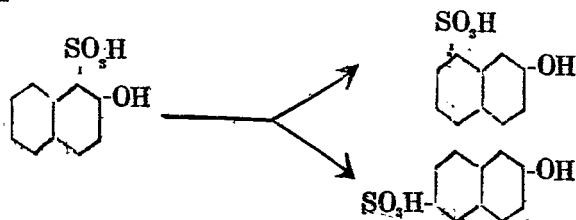
β -氫 氯 基 代 石 腦 油 精 之分 成 物——由 β -氫 氯 基 代 石 腦 油 精 分成 之磺 基 酸, 較之由 α -氫 氯 基

代石腦精得來者尤為重要。

取 β -氫氨基代石腦油精與濃硫酸於通常溫度熱之，則先成2-氫氨基代石腦油精-1-磺基酸——



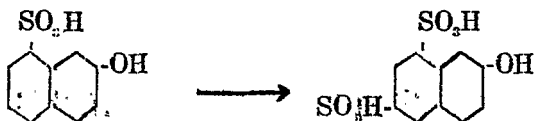
然此不能穩定，故再起作用，又因有過量之硫酸，遂成一種混和物，內含2-氫氨基代石腦油精-8-磺基酸與2-氫氨基代石腦油精-6-磺基酸（亦稱雪扶氏酸 Schaffer's acid）：——



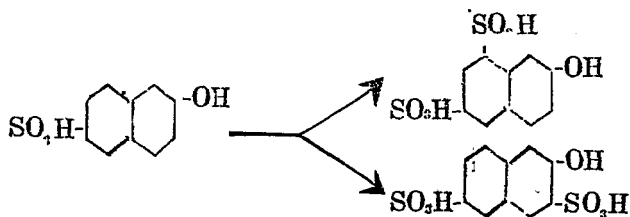
至於此二種酸生成量之比例，則視溫度之高低；硫酸之多寡，與夫反應時間之長短而各異。若 β -氫氨基代石腦油精與二倍其重量之硫酸同熱至 $40-60^\circ$ ，則生成之混和物中，二酸之量幾於相等。若溫度低而時間久則生成之物，以2-8-氫氨基代石腦油精磺基酸為多。若其溫度升至 100° ，則多生成雪扶氏酸云。

若於上之磺基酸化作用時，多用硫酸，且溫度在 110° ，則能生成二磺基酸。至若所用之酸為發煙硫酸，即能生成三磺基酸。

二磺基酸——上述二種一磺基酸若再起磺基酸化作用，則變為二磺基酸，如 2- 氫氨基代石腦油精-6- 磺基酸，即能生成 2- 氫氨基代石腦油精-6- 8- 二磺基酸，即所謂 G- 酸也：—



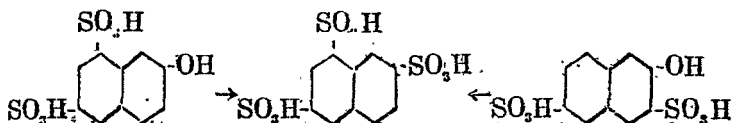
雪扶氏酸，更起磺基酸化作用，則生成下之二種異性體二磺基酸：—



由 β - 氫氨基代石腦油精起磺基酸化作用而成之二種二磺基酸之混和物，可利用其鈉鹽在醇或食鹽溶液中，溶度之不同，而分開之，蓋 G- 酸能溶於醇，而 β - 酸則不溶也，至於在飽和之食鹽溶液中，G- 酸之溶度，亦較 R- 酸為大，又可令二種一磺基酸之混和物，與一種輪質之三氫鹽類化合，則 R- 酸先與之化合，而 G- 酸則較緩也。

2- 氫氨基代石腦油精-3-7- 二磺基酸亦稱 δ 酸，二磺基酸乃由 2- 氫氨基代石腦油精-7- 磺基酸起磺基酸化作用而成，又 2- 氫氨基代石腦油精-3- 5- 磺基酸，亦稱 R- 酸。

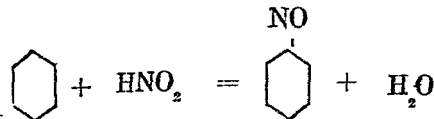
三硫酸——上述之R-酸及G-酸，若更起磺基酸化作用，則生成2-氫氫基代石腦油精-3·6·8-三硫酸：—



又若令β-氫氫基代石腦油精與發煙硫酸於140-150°起作用，則尤易生成此酸。

(四) 硝酸化生成物(nitrated products)

冷硝酸能與大多數之芳香族化合物起作用，而生成氫氫基分成物，如六碳輪質之硝酸化作用，可以下式表之：—



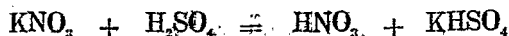
由上之反應，即知輪質中之一個氫原子，可為一個氫氫基所置換。

通常起硝酸化作用時，有熱放出，如上例於生成氫氫基代輪質時，即有水同時生成，此所以調和其作用也。

於起硝酸化作用時，所用硝酸之量，按理論計算，則可得預定之生成物，然同時生成之水，足以緩延其作用，因之減小硝酸之濃度，欲免此弊，常用過量之硝酸，因之同時遂有二氫氫基，三氫氫基及多氫氫基分成物生成，蓋此硝酸化之程

度，頗難限制也。

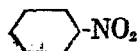
於是又有所謂硫酸硝酸混和物者，可用以代硝酸較爲適用。此混和物內含一定量之硝酸與濃硫酸，此硫酸，蓋用以消去生成之水，而保硝酸之濃度也。有時用細研之硝酸鉀（即硝石），與硫酸以代之，生成之酸性硫酸鉀溶化於溶液內：



比克丹 (Pictet) 與 可丁斯基 (Khotinsky) 二氏近述一種新混和物，可以代用，即發煙硝酸與醋酸酐也，此混和物中殆含一種混和之醋酸基代硝。硫酸酐 (acetylnitric anhydride)。

六碳輪質之氫氮基分成物

氫氮基代輪質 (nitrobenzene)



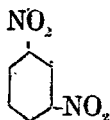
一八三四年 米迨里西氏 (Mitscherlich) 始發現硝酸與六碳輪質之作用，其後於一八四七年 滿斯費耳氏 (Mansfield) 使煤黑油中得來之六碳輪質，起硝酸化作用，亦得同樣之物質。

純淨之氫氮基代輪質，爲無色之液體，然通常多帶黃色，且有折光性，沸於 206-207°，結晶成長針體，熔於 3°，在 15° 時之密度爲 1.208。微溶於水，與所有之有機溶媒，皆能自由混和，於水蒸氣中，頗易揮發。

氫氮基代輪質通常用之以製生色精，又可

作為香料，名曰假杏仁精(essence of mirbane)，用於
 下等肥皂者。

間-二氧氮基代輪質(m-dinitrobenzene)



六碳輪質或氧氮基代輪質與硫酸確酸混
 和物同熱時生成三種異性體(鄰,間,對)二氧氮基
 代輪質之混和物,其中以間化物最為重要,蓋其
 餘二種生成之量甚少也。

間-二氧氮基代輪質結晶,成黃色針狀體,熔
 於 89.8° ,沸於 297° ,稍溶於沸水中,至於鄰化物,則
 溶於 118° ,對化物溶於 171° 。

間-二氧氮基代輪質,常用以製間-亞輪基雙
 氧氮基質及炸藥。

凡有機物之含有下列各根者,於起硝酸化
 作用後生成者,為鄰化物與對化物之混合物:Cl,
 Br, I, CH₃, NH₂, OH。

凡有機物之含有下列各根者,於起硝酸化
 作用後生成者為間化物:COOH,NO₂,CHO,SO₃H,CO,CH₃,
 CN。

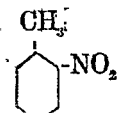
七碳輪質之分成物

七碳輪質起硝酸化作用,則生成三種異性
 體之氧氮基代七碳輪質,其中以鄰化物與對化
 物生成之量為多,至於鄰化物與對化物生成量

之比例，則又視起作用時之情形而不同，如酸之濃度與溫度之高低是也。若用濃硝酸，則能得60%之對氫氨基代七碳輪質。若用硫酸硝酸混和物，則能得60%以至66%之鄰化物。若用醋酸基代硝酸酐，則硝化物生成之量大增，約得88%之鄰化物，與12%之對化物。至若用氣體之氫氮化物混和物，與七碳輪質之蒸氣於300-400°時起作用，則可得11%之間化物與89%之鄰化物。

七碳輪質之硝酸化作用，與六碳輪質相似。將生成之混和物冷之，則對化物先結晶而出，取而吸乾之，即可應用。然後將餘下之油質於真空中行分溜法以分開沸於218°之鄰化物與沸於234°之對化物，然此法仍不完備，蓋初溜時與將畢時所得之蒸溜物，前者幾為純淨之鄰化物，後者幾為純淨之對化物。然所得之物，究以對化物為多，故將此部分之蒸溜物冷之，則對化物先行結晶。

鄰-氫氨基代七碳輪質(Orthonitrotoluene)



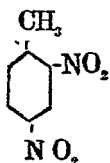
此為琥珀色之液體，沸於218°-219°，冷之，亦能凝固，而溶於-15°.5。商業上所製之鄰-氫氨基代七碳輪質內，含間化物，及少量之對化物。取此混和物而冷之，至-5°與-10°之間，則一部分先結晶，而純

淨之鄰化物結晶體則熔於 -4° 。故利用此法可以提煉之也。

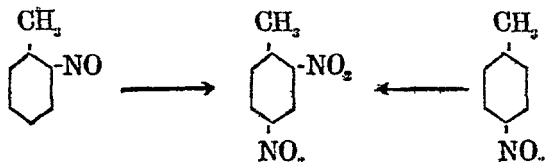
對氫氮基代七碳輪質(Paranitrotoluene)



此為黃色三稜結晶體，熔於 54° ，沸於 224° ，不溶於水，間-二氫氮基代七碳輪質(metadinitrotoluene)



若用硫硝酸混和物以令七碳輪質起硝酸化作用，且加熱之則能得三氫氮基代七碳輪質(1·2·4)。又令鄰-氫氮基代七碳輪質與對氫氮基代七碳輪質起硝酸化作用亦可得相同之生成物-



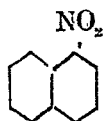
1·2·4-二氫氮基代七碳輪質為結晶體，熔於 71° ，可用以製間-二氫氮基代七碳輪質(m-toluylenediamine)及炸藥。

石腦油精之氫氮基分成物

石腦油精能生成二種(α 與 β)一氫氮基分成物，然 α -氫氮基代石腦油精，雖由石腦油精起硝酸化作用而成，而其 β -異性體，則由間接之方

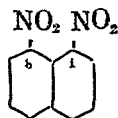
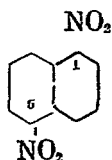
法得來。

α - 氫 氮 基 代 石 腦 油 精 (α -nitronaphthalene)



此為勞倫氏 (Laurent) 一八三五年所發現。迄一八八七年，韋特氏 (Witt) 始發明其工業上之製法。為長針結晶體，熔於 61° ，沸於 304° 。不溶於水，但溶於二硫化碳、醚及熱醇中。

1·5- 及 1·8- 二 氫 氮 基 代 石 腦 油 精



二 氫 氮 基 代 石 腦 油 精 有 十 種 異 性 體。取 α - 氫 氮 基 代 石 腦 油 精 而 令 之 起 硝 酸 化 作 用，則 生 成 1·5- 及 1·8- 二 氫 氮 基 代 石 腦 油 精 之 混 和 物。此 二 種 生 成 物，可 供 製 着 色 料 之 用。只 須 令 石 腦 油 精 與 硝 酸 於 通 常 溫 度 起 作 用，然 後 再 加 硫 酸，且 緩 緩 熱 之，以 水 洗 其 生 成 之 物，更 與 二 硫 化 碳 同 拌，以 溶 化 其 中 雜 之 α - 氫 氮 基 代 石 腦 油 精，復 與 三 碳 酮 (Acetone) 同 拌，以 溶 其 中 之 1·8- 二 氫 氮 基 分 成 物。如 此 行 之，直 至 所 餘 之 1·5- 二 氫 氮 基 分 成 物，其 沸 點 由 210° 昇 至 212° 即 得。

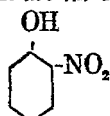
1·5- 二 氫 氮 基 代 石 腦 油 精 結 成 黃 色 針 狀

結晶體熔于 217° 至于18-二氫氮基代石腦油精則為斜方塊狀結晶體,熔于 170°

氫氮輪質之氫氮基分成物

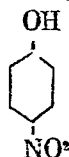
氫氮輪質起硝酸化作用,則得鄰-氫氮基及對-氫氮基代氫氮輪質,二種異性體,於起作用時,其溫度愈高,則生成之混和物中,對化物之量愈多。

鄰-氫氮基代氫氮輪質(O-nitrophenol)



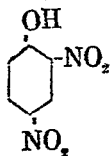
鄰-氫氮基代氫氮輪質為黃色長針狀結晶體,熔於 45° ,沸于 214° ,其鹽類之色甚深。

對-氫氮基代氫氮輪質(p-nitrophenol)



此為無色針狀結晶體,熔於 114° ,其鹽類皆為黃色。

1,2,4-二氫氮基代氫氮輪質



上述二種氫氮基代氫氮輪質,起硝酸化作

用，即成 1:2:4-二氮基代氮輪質。又令氮輪質與硫硝酸混和物於 130-140° 起作用亦可製得之。為塊狀結晶體，熔於 114°。

氮基硫基酸

氮基硫基酸 (nitrosulphonic acid) 之製法，凡有二種如下：—

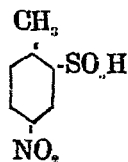
(1) 令氮基分成物起硫基酸化作用。

(2) 令硫基起硝酸化作用。

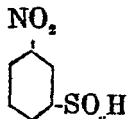
用上之任一法，其製成之物完全相同

氮基代輪質與發煙硫基起作用，則變為間一氮基代輪質硫基酸。

對一氮基代七碳輪質起硫基酸化作用，則成對一氮基代七碳輪質鄰硫基酸：—



對氮基代七碳輪質一鄰硫基酸

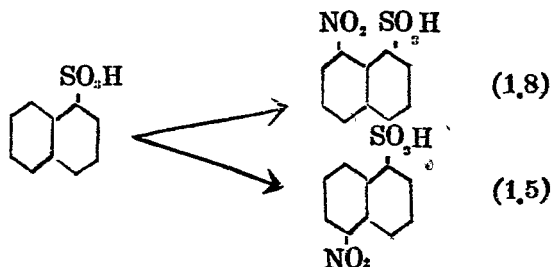


間一氮基代輪質硫基酸

由上之二例視之，知此等化合物中，其硫基酸根與氮基根常佔間位，而石腦油精族之氮基硫基酸則不然，如二種石腦油精一硫基酸

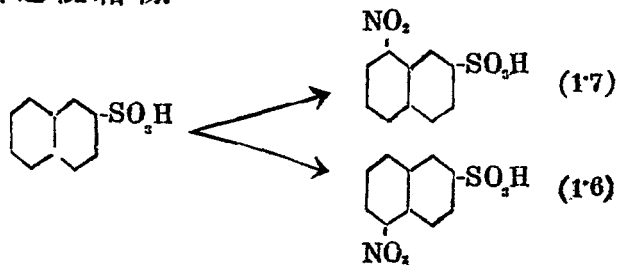
(α 與 β)起硝酸化作用,則變爲氫氫基代石腦油精磺基酸,其中氫氫基常佔 α -位。

α -石腦油精磺基酸能生成三種氫氫基磺基酸之混和物,即1,8,1,5與1,4三種異性體也,其中1,8-氫氫基磺基酸,約佔混和物全量之60-70%,1,5-氫氫基磺基酸約佔20%,而1,4-氫氫基磺基酸,則僅居少量耳。

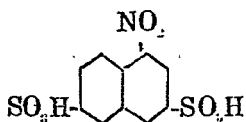


此二種異性體極不易分開,可令之還原,而成氫氫基代石腦油精磺基酸,然後分開之。

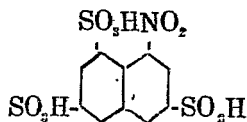
β -石腦油精磺基酸起硝酸化作用,則生成等量之1,6-氫氫基磺基酸與1,7-氫氫基磺基酸二者之混和物。



至於二硫基酸,三硫基酸等,亦能起硝酸化作用。此類生成物中其最重要者,爲下之二種:



1·3·6-亞硝基二硫基酸



1·3·6·8-亞硝基三硫基酸

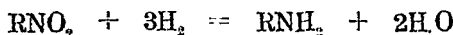
此乃由2·7-二硫基酸與1·3·6-三硫基酸,起硝酸化作用而成。

(五) 還原生成物 (Reduced Products)

廣義之還原作用,即謂於一反應中,氫——或爲自由的或爲新發生的,——與某一物質化合,而放出他種原質也。芳香族化合物之還原作用,即此等化合物中消去氮而加入氫。此二作用,同時並行。此等化合物之還原作用,即變亞硝基(NO_2)而爲亞氨基(NH_2)也。故亦稱亞氨基化作用 (Amidation)。

亞硝基分成物之還原作用,視還原劑之性質,與作用時之情形而不同。還原劑可分三類,即酸性、中性及鹼性還原劑也。

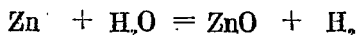
(a) 酸性還原劑,——此類中之最普通者爲鐵、鋅、錫等金屬原質,與一種礦酸(如硫酸),或有機酸(如醋酸)。此二物起作用而放出氫。此放出之氫即與亞硝基分成物起下之作用:——



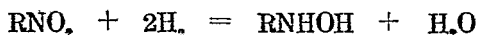
此置換亞硝基之 NH_2 根,稱曰亞氨基根 (Amino

group),而還原之生成物,稱曰氫氫基質(Amine).同理,二氫氫基分成物還原,則成二氫氫基質(di-amine),而多氫氫基分成物則變為多氫氫基質(polyamine),

(b) 中性還原劑。——此類還原劑如鋅粉(zinc-powder),及鋁銻膏(aluminium amalgam)等,能令水分解,而自變成不溶之氯化物,遂放出氫:——

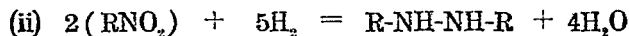
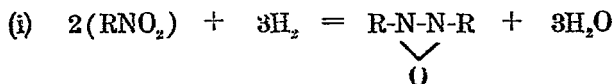


此類還原劑與氫氫基分成物起作用,則生成氫氫基代氫氫基質(hydroxylamine):——



某類中性鹽類如鹼質,亞硫酸化物,能令氫氫基分成物,變為氫氫基質,且同加入 SO_3H 根。

(c) 鹼性還原劑——此類還原劑之作用,完全不同,如鋅粉與苛性鹼質之作用,能令氫氫基分成物,起下之變化:——



他種鹼性還原劑,如第一氯化鐵(硫酸第一鐵與礮精),其作用較烈,遂生成氫氫基質。至於硫化物及硫水化物(sulphohydrates)與多氫氫基分成物起一種選擇還原作用,蓋能限制其只與數個氫氫基中之某個起作用也。

氮氨基代輪質之還原作用

在酸性溶液中 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ ($\text{Sn} + \text{HCl}$)

在中性溶液中 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-N} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{H} \end{matrix}$ (鋅粉)

在鹼性溶液中

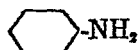
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Na}$)
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ (鈉銹膏)
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ ($\text{Zn} + \text{NaOH}$)

又有用接觸劑以完成還原作用者，(Sabatier and Senderens)，即令欲還原之物之蒸氣，與氫混和而通過研細之金屬(如白金粉之類)。

電流能令水分解而成氫與氧，此放出之氫，趨於負極，可利用之以供還原作用。此電力分解作用之種種情形，如溶液之性質，溫度之高低，負極之性質，與乎同時有無某種鹽類，皆於生成之物有影響。

六碳輪質之氮氨基分成物

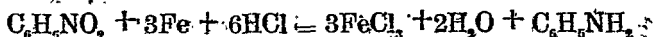
生色精(Aniline)



生色精乃一八二六年恩佛度朋氏(Unverdorben)於靛青之分解蒸溜(destructive distillation)生成物中得來。一八三五年龍格氏(Runge)始分開之。然直至一八四二年徐寧氏(Zinin)始由氮氨基

代輪質之還原而得。

製造生色精所用之還原劑爲錫、鋅及鐵，同各種酸類或同硫化銨亦可。工業上之製法則用鐵與鹽酸：

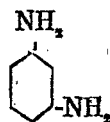
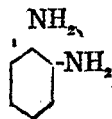


純淨之生色精爲無色液體，沸於 182° ，熔於 -8° 。在 15° 時，其比重爲 1.026 ，故略比水重。其在水中之溶度爲 3% 。露之空氣中，則漸變成褐色。商業上所製之生色精，有二種：一爲製藍用之生色精 (Aniline for blue)，此爲純淨者，一爲製紅用之生色精 (Aniline for red)，此爲一種混合物其成分大略如下：

生色精	10-20%
鄰-氫氨基代七碳輪質	30-40%
對-氫氨基代七碳輪質	25-40%

純淨之生色精，乃用以製生色精黑色染料之用。其鹽酸鹽或其他鹽類亦同。生色精鹽酸鹽爲白色結晶體，熔於 192° 。露之空氣中，則變爲綠黑色。

亞輪基二氫氨基質 (Phenylenediamines)



亞輪基二氫氨基質，凡有三種異性體，其間化合物及對化合物二種最爲重要。

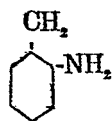
間-亞輪基二氫氫基質，由二氫氫基代輪質之還原(用Fe與HCl)而成，為結晶體，熔於63°，沸於277°。純淨者其色白，但露之空氣中，則變為褐色。

對-亞輪基二氫氫基質，可由對-氫氫基代生色精之還原而成。工業上之製法，乃令氫氫基代輪質(Amidoazobenzène)起還原作用，為白色結晶體，熔於147°，沸於267°。

七碳輪質之氫氫基分成物

七碳輪質之氫氫基分成物起還原作用，則成氫氫基代七碳輪質。

鄰-氫氫基代七碳輪質，與對-氫氫基代七碳輪質，(O and p toluidine)

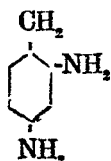


此二種為氫氫基代七碳輪質三種異性體中之最要者。

鄰-氫氫基代七碳輪質為無色液體，沸於199°。露之空氣中，則變為褐色，微溶於水。

對-氫氫基代七碳輪質為無色結晶片，熔於45°，沸於198°。

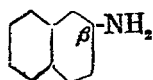
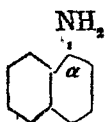
間-七碳輪基二氫氫基質 (m-tolylene diamine)



此乃由1·2·4-二氨基基代七碳輪質之還原而成，爲結晶體，溶於99°。

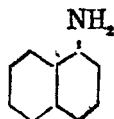
石腦油精之氨基基代物

α 及 β 二種氨基基代石腦油精還原，則成 α 及 β 氨基基代石腦油精：—



α -氨基基代石腦油精易由 α -石腦油精之起硝酸化作用而成，然 β -氨基基代石腦油精則不易得自 β -石腦油精之硝酸化作用，故可用 β -氨基基代石腦油精爲起點，而此氨基基代石腦油精又可由石腦油精- β -磺基酸之起鹼質溶化作用而成。

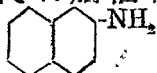
α -氨基基代石腦油精(α -naphthylamine)



此乃由 α -氨基基代石腦油精受鐵與鹽酸之作用還原而成，此還原作用極爲猛烈，故隨時加入氨基基代石腦油精，以保持其溫度常近50°。

待其作用既畢，以石灰飽和之，用水蒸氣蒸溜法以蒸溜之，然後再行真空蒸溜法，以純淨之，則成爲白色結晶體，熔於 50° ，沸於 100° 。

β -氫氨基代石腦油精 (β -naphthylamine)



工業上之製法乃令 β -氫氨基代石腦油精與鹵精之濃液同熱，然後用苛性鈉以消去過量之氫氨基代石腦油精，而更於真空中蒸溜以純淨之，則結晶成薄片體，熔於 112° ，沸於 294° 。

氫氨基質之硫酸分成物

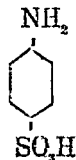
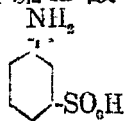
氫氨基硫酸類可由下法製成：—

- (1) 由氫氨基硫酸之還原而成。
- (2) 由氫氨基質之起硫酸化作用而成。
- (3) 由氫氨基代石腦油精硫酸基與鹵精同熱而成。

有時令一種氫氨基分成物與一種中性亞硫酸鹽起作用，上之還原作用，與硫酸化作用同時並行。

生色精之分成物

此類分成物中之較爲重要者，即下列二種氫氨基代輪質硫酸。—

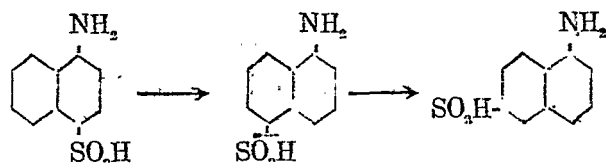


間- α -氨基代輪質硫酸亦稱生色精硫酸。乃由間- α -氨基代輪質硫酸之還原而成。對- α -氨基代輪質硫酸乃由生色精於 190° 時起硫酸化作用而成，或令生色精硫酸鹽(aniline sulphate)熱至 $200-205^{\circ}$ ，約數小時更佳，此乃工業上所用之法也。

氨基代石腦油精之硫酸分成物

α -氨基代石腦油精之分成物

α -氨基代石腦油精之硫酸化作用，愛爾德滿氏(Erdmann)曾研究之。愛氏謂若令 α -氨基代石腦油精與五倍之硫酸於 130° 時起作用，如作用不久，則生成者，全為1-4-氨基代石腦油精硫酸。然若延長其作用，則1-4-氨基代石腦油精遂不復可得，而次第得1-5-及1-6-氨基代石腦油精硫酸：—

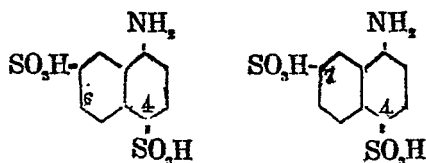


1-4-氨基代石腦油精硫酸 (Naphthionic 1-4 acid)

此物可由 α -氨基代石腦油精起硫酸化作用而成。然工業上之製法則令 α -氨基代石腦油精之酸性硫酸鹽加熱至 $170-180^{\circ}$ 而成，若更

加蓼酸(oxalic acid)於硫酸鹽則尤易生成。

1-4-氫氨基代石腦油精硫酸再與三倍半之發煙硫酸(內含25%之 SO_3 者)於 30°C 時起硫酸化作用，——則生成二種氫氨基代石腦油精二硫酸(4-7與4-6二種異性體)之混和物：—



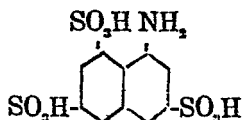
此二種酸亦稱達爾氏酸(Dahl's acids)。

1-6-及1-7-氫氨基代石腦油精硫酸(1-6&1-7-naphthylamine sulphonic acids)

此二種硫酸，乃由其相當之氫氨基代石腦油精硫酸還原而成。普通稱之曰克來胡氏酸(Cleve's acids)。

三硫酸(Trisulphonic acids)

於 α -氫氨基代石腦油精三硫酸中以下之1-3-6-8-三硫酸最爲重要：—

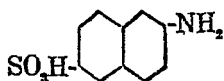


此乃由1-3-6-8-氫氨基代石腦油精三硫酸還原而成。

β -氨基萘代石腦油精之分成物

若令 β -氨基萘代石腦油精與三倍其重量之通常硫酸於 10° 起硫酸化作用，則生成四種一硫酸基酸，其硫酸基酸根，常佔於不含 NH_2 根之輪圈內，此四種異性體之混和生成物中，以 2·8-及 2·5-二種異性體之量為主，至於 2·6-及 2·7-二種，則不過少量而已，常視實驗時之情形不同，而四種生成量之多寡略異。

若用通常之硫酸於 $15-20^{\circ}$ 之間起硫酸化作用，則生成之物幾全為 2·5-氨基萘代石腦油精硫酸基酸，然若用 β -氨基萘代石腦油精之硫酸鹽於 $200-210^{\circ}$ 之間起硫酸化作用，則生成者，以 2·6-氨基萘代石腦油精硫酸基酸為多，此 2·6-硫酸基酸亦稱勃賈墨氏酸 (Broemer's acid) 可由雪扶氏 (Schäffer) 之 β -氨基萘代石腦油精硫酸基酸，與鹵精於加大壓力下同熱而製得其純淨者：—



勃賈墨氏之 2·6 酸

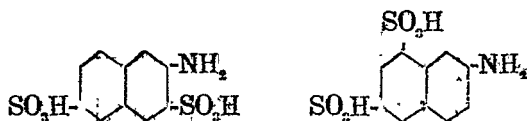


2·7 酸 (亦稱下酸)

同法 β -氨基萘代石腦油精硫酸基酸 (2·7 酸即下酸)，則能生成 β -氨基萘代石腦油精硫酸基酸。

β -氨基萘代石腦油精二硫酸基酸 (β -naphthyl-aminedisulphonic acid)。

此類二硫酸基酸中，以下之二種最為重要：—



3,6 二硫酸亦稱 R 酸

6,8 二硫酸亦稱 C 酸

此二種硫酸皆由其相當之氨基代石腦油精二硫酸與磺精於壓力下加熱而成。

又 β-氨基代石腦油精-5,7-二硫酸則由 2,5-氨基代石腦油精硫酸起硫酸化作用而成。

氨基質之氨基成分物

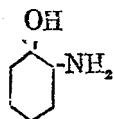
此類化合物皆含氨基及氨基根。氨基代氨基輪質及氨基代氨基石腦油精等皆屬此類。其製法如下：—

1. 令氨基輪質或氨基代石腦油精之氨基成分物還原而成。
2. 令氨基硫酸 (Amidosulphonic acids) 與磺質同溶而成。
3. 令二氨基或多氨基代輪質於加大壓力下與磺精同熱。
4. 令由氨基輪質或氨基代石腦油精分成之輪質氧化物還原而成。

六磺輪質之成分物

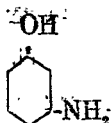
氨基代氨基輪質 (Amidophenols) — 有三種異性體即鄰化物、間化物與對化物是也。上之任一製法皆可製得之。

鄰氫氨基代氫氮輪質(O-Amidophenol)



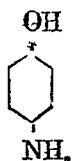
此由鄰氫氨基代氫氮輪質因硫化銨之還原而成，熔於 170° 。

間氫氨基代氫氮輪質(m-Amidophenol)

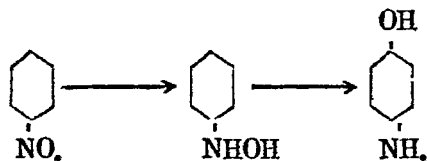


此由間生色精酸(m-anilic acid)與鱒質同熔而成。又令間氫氨基代氫氮輪質還原，或令樹脂質與硫化銨於蒸發器內同熱至 200° ，約十二小時，亦可製得之。

對氫氨基代氫氮輪質(p-Amidophenol)



此用鋅與鹽酸，以令對氫氨基代氫氮輪質還原而成。又吠達耳氏(Vidal)用下法，亦製成之，即令鋅粉於硫酸溶液內，使氫氨基代輪質還原而成。於此反應中，先生成輪基代氫氮氫氮基質，此物受硫酸之影響，遂變為對氫氨基代氫氮輪質。



又令對二氧化氮氫輪質 (p-azophenol) 還原，亦能製得，其熔點為 184° 。

氫氨基質之氫氨基磺基酸分成物

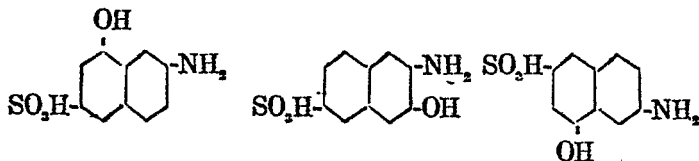
此類化合物皆含有氫氨基根，氫氨基根與一個或數個磺基酸根，其製法如下：—

1. 令氫氨基質之二磺基酸或多磺基酸與鹼質同熔而成。

2. 令由氫氨基代石腦油精磺基酸分成之輪質氫化物還原而成。

此類化合物中，以石腦油精分成物最為重要。

氫氨基代氫氨基石腦油精磺基酸 (Amidonaphtholsulphonic acids)。—於此類一磺基酸中以下之三種為最重要：—

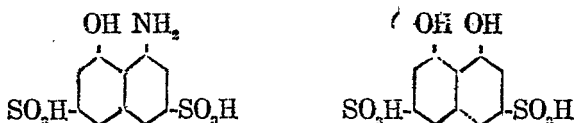


(2. 8. 6 磺基酸) (2. 3. 6 磺基酸) (2. 5. 7 磺基酸)
前二種乃由 β -氫氨基代石腦油精磺基酸名 G-酸及 R-酸者，與苛性鈉同熔而成。第三種即 2-5-7

硫基酸)則由 β -氫氨基代石腦油精二硫基酸(2-5-7)與鱗質同熔而成。此2-5-7硫基酸亦稱J-酸。

於氫氨基代氫氮石腦油精二硫基酸之中，以所謂H-酸者，最為常用。此乃由 α -氫氨基代石腦油精-3-6-8-三硫基酸與苛性鈉熱至 180° 而成。

H-酸於加熱時，則其氫氨基根為氫氮基根所置換而成二 α -氫氨基代石腦油精二硫基酸(dioxynaphthalene disulphonic 1-8-3-6 acid or chromotropic acid):—



此1-8-3-6酸亦可由 α -氫氨基代石腦油精與苛性鈉及 α -氫氨基代石腦油精-1-8-3-6-三硫基酸同熱而成。

氫氨基質之氫氮基分成物

氫氨基代氫氮基質可以下之二法製成之：—

1 令二氫氮基分成物一部分還原而成。

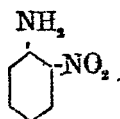
2 令氫氨基質起硝酸化作用而成。

通常多用第二法。然欲免去硝酸對於氫氨基質氫氨基根之作用，須令氫氨基質變為其酸基分成物(acidyl derivatives)方可。例如生色精與醋酸起作用，則失水而成醋酸基代生色精。然後照常起硝酸化作用，即可得酸基氫氮基質之氫氮基分成物。此物與鱗質或醃類起作用，則消去酸基而

成 氫 基 代 氫 基 質。

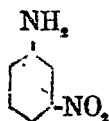
生色精之分成物——生色精之氫基分
成物，凡有三種異性體，此三種中，以間化物及對
化物為最重要。

鄰-氫基代生色精(O-nitraniline)



此物常與對-氫基代生色精同時生成(見
下文)，熔點為 71.5° 。

間-氫基代生色精(m-nitraniline)



此由二氫基代輪質起部分還原而成，還
原劑，可用鐵與醋酸，或硫化銻，或於醇液中用錫
與鹽酸均可，熔點 114° ，沸點 285° 。

對-氫基代生色精(p-nitraniline)



此可由生色精之醋酸基分成物起硝酸化
作用而成，其法先將碎研之醋酸基代生色精溶
於濃硫酸中，然後緩緩加硫酸混和物而常保

持其溫度在 $40-50^{\circ}$ 之間。當此硝酸化作用完畢後，傾之水中，則氫氫基代醋酸基生成物沉澱而出。吸乾之復令與苛性鈉同熱，以消化醋酸基。冷之則對氫氫基代生色精即成沉澱而鄰氫氫基代生色精則仍留溶液中（生成物中約 60% 為對化物 25% 為鄰化物）。

對氫氫基代生色精亦可由輪質亞醇基代生色精，(benzylideneaniline) 起硝酸化作用而成。又令對氫氫基代氫代輪質 (p-nitrochlorobenzene) 與鹵精於壓力下同熱亦可製成。為黃色針狀結晶體，溶於 147° 。用之以染棉布，即所謂氫氫基代生色精紅 (nitraniline red) 是也。

(六) 矯基化生成物 (Alkylated products)

矯基化作用 (alkylation) 者，即於氫氫輪質中之氫原子 (即 OH 根中之 H)，或有機酸中之氫原子 (即 COOH 根中之 H)，或氫氫基質中氫氫基根之氫原子為矯基根，(alkyl radicle) 所置換是也。

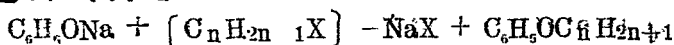
氫氫輪質或有機酸之矯基化作用，亦稱成醚作用 (etherification)。

I. 氫氫輪質之矯基化作用

欲令氫氫輪質起矯基化作用，須先變之為鹵質鹽類。然後令此化合物與某類醇之醚類起作用。此種醚即如飽和碳氫化物之成鹽原質分成物， $C_nH_{2n+1}X$ (X 代表 Cl, Br, 或 I) (又某種混合醚類亦可用之，例如一碳矯基之中性硫酸鹽即為矯

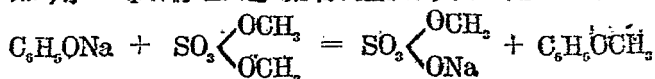
基化作用之一種適用反應劑，但其溫度增高至 189° 如用成鹽原質醚類，則因其沸點甚低，故須於密閉器具中行之。又醇類之鹽酸醚亦可用之。

如用氫氟輪質之單簡醚類，則其反應可以下之公式表之：—



於上式中，X 代表 Cl, Br, I, 或 NO_2 。


如用一碳矯基之硫酸鹽，則其反應如下：—




先將氫氟輪質於醇液中，與醇之鹼質化合物 (alkaline alcoholate) 起作用，而成鈉鹽，然後加過量之成鹽原質醚，而置之於密閉器中熱之。如用一碳矯基之硫酸鹽，則可先溶氫氟輪質於苛性鹼質中，再加硫酸鹽，而攪拌之，然後傾之水內，則鹽遂溶，再加苛性鈉，則過量之氫氟輪質，亦遂溶化，而矯基分成物則不能溶，取而蒸溜之，或重結晶之即能得其純淨者。

氫氟輪質之分成物

大茴香醚 (Anisol) -OCH₃——無色液體，沸於 152°

輪基二碳矯基醚 (Phenetol) -OCH₃——無色液體，沸於 172° 。

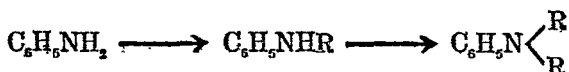
二氫氟基代輪質之分成物

氫氟輪基二碳矯基醚 (Gayacol) -OH——此物
OCH₃

由木油(Cresote)中提得,結晶成三菱體,熔於 32° .用於醫藥中,以治肺癆.

II 氫氫基質之矯基化作用

於氫氫基質中,其氫氫基根之氫原子,可以次第爲矯基根所置換,如生色精即可生成下之二種分成物:—



凡含有 NH_2 根之氫氫基質,稱爲第一氫氫基質(primary amines).若其 NH_2 根之一個氫原子,爲矯基根所置換,則生成之物,稱爲第二氫氫基質(secondary amines).至若二個氫原子皆爲矯基根所置換,則得第三氫氫基質(tertiary amines).

第一氫氫基質起矯基化作用,而成第二氫氫基質時,常有第三氫氫基質同時生成,故須分置之,然其沸點之相差太近,不能利用分溜法.雖然,第二氫氫基質之鹽,常較第三氫氫基質易於結晶,故可用結晶法以分開之也.

矯基化作用於工業上所用之反應劑,通常皆爲一碳矯基之成鹽原質矯基鹽,及二碳醇,取氫氫基質,與醇及鹽酸於蒸發器中熱之,則於起反應之際,即生成上之二種反應劑也.又一碳矯基硫酸鹽,亦可用作反應劑.

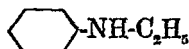
第二氫氫基質——茲述其重要者如下:—

一碳矯基代生色精(Monomethylaniline)



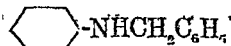
工業上之製法，令生色精鹽酸鹽與一碳醇同熱，即得，沸點 192°

二碳矯基代生色精 (monoethylaniline)



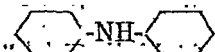
製法，令生色精鹽酸鹽與二碳醇同熱，即得。爲無色液體，沸於 204° ，然其鹽酸鹽則爲結晶體。

一碳矯基輪質代生色精 (benzylaniline)

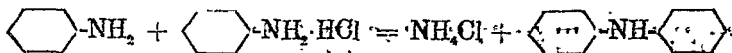


此乃由氫代一碳矯基輪質與生色精起作用而成，爲固體，熔於 33° ，沸於 310° 。

二輪基氫基質 (diphenylamine)



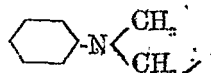
工業上之製法，令生色精與生色精鹽酸鹽同熱而成，其反應可以下式表之：—



此爲一種結晶體鹽，熔於 54° ，沸於 310°

第三氫基質—茲述數種如下：—

二分一碳矯基代生色精 (dimethylaniline)

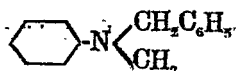


工業上之製法，令生色精鹽酸鹽(或用生色精與鹽酸)與一碳醇同熱至 $230-235^\circ$ ，現多用硫酸

以代鹽酸。

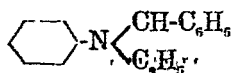
此為無色液體，沸於 198°。

一碳矯基輪質一碳矯基代生色精 (methylbenzylaniline)



此由氫代一碳矯基輪質與一碳矯基代生色精同熱而成，為液體，沸於 310°。

一碳矯基輪質二碳矯基代生色精 (Ethylbenzylaniline)



此為液體，沸於 285° (在 710 mm 之壓力時)。

III 氫氨基氫氮輪質之矯基化作用

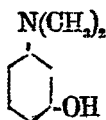
令間一碳矯基代生色精酸與苛性鈉同熔則得間一碳矯基代氫氨基氫氮輪質：



上之磺基酸，乃由一碳矯基代生色精於一碳矯基間生色精酸中起磺基酸化作用而成。

此為結晶體，熔於 62°。

二分一碳矯基代氫氨基間氫氮輪質 (dimethyl-m-amidophenol)



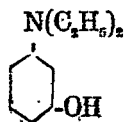
其製法有數種：

1 令二分一碳矯基代生色精硫酸與蘇質同熔。

2 令樹脂質與二分一碳矯基代氧氫基質於蒸發器中同熟。

此為細小結晶體，熔於 87°

二分二碳矯基代氧氫基間-氫氫輪質 (diethyl-m-amidophenol)



其製法與上相似。

(七) 氯化生成物 (Oxidized products)

於製造染料之中間生成物中，有一部分化合物，係由氯化而成，其中較重要者為醛、醌、酸，及氫氫基化合物。氯化作用，又常用以變白色鹽基為染料。如還原染料是也。

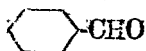
製造此類氯化生成物所用之氯化劑，其較重要者為空氣、重鉻酸鹽 (bichromates)、過錳酸鹽 (permanganates)、過氯化物 (如鉛錳及氫等之過氯化物)、過硫酸鹽、亞硝酸鹽、硝酸鹽、硫酸與銻鹽 (如石腦油精之氯化而成石腦油精酸是)，次

亞氯酸鹽(hypochlorites), 氯酸鹽(Chlorates), 第二鐵青化物(ferricyanides), 砒酸鹽, 及氧氮基代或他種氧氮基化合物。

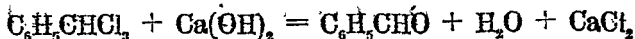
醛類(Aldehydes)

芳香族醛類及一碳醛多用製造三輪基代一碳矯質(triphenylmethane), 刺戟酸(acridide), 及黃色精(xanthine)等染料。

輪醛(Benzaldehyde)



輪醛可由二氯代一碳矯基質($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$), 與三氯代一碳矯基輪質($\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$) 全熱而成。此混和物又由七碳輪質與石灰乳于加大壓力下(4-5單位壓力)起氯化作用製成; 有時白堊(Chalk)與石灰乳同加製成之輪醛可行水蒸氣蒸溜法以分開之; 而由三氯代一碳矯基輪質生成之鈣化物; 則可令之與鑛酸起作用而變之成安息酸(benzoic acid)

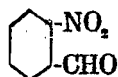


由此得來之輪醛, 常含有他種氯化物, 故不適用於製香料, 然用之於染料工業則甚適宜。

輪醛爲無色液體, 有苦杏仁香味, 沸於 180° 。比重爲1.05, 能溶於水, 商業上所製之輪醛須能全溶於重亞硫酸鈉(NaHSO_3)之熱水溶液, 以醚提取之, 復蒸去其醚, 無二氯代一碳矯基輪質之刺戟味者方可多用, 以製三輪基代一碳矯質染料。

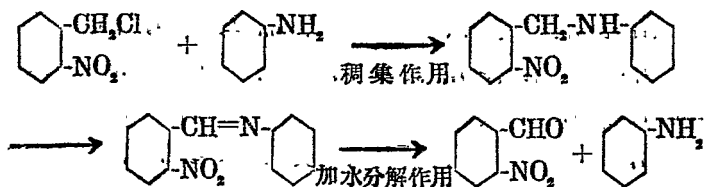
氮氮基代輪醛(Nitrobenzaldehydes)——凡有三種異性體如下：—

鄰-氮氮基代輪醛(Ortho-nitrobenzaldehyde)



其製法如下：—

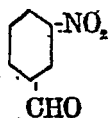
(1) 用硫酸與二氯化錳或重鉻酸鈉以令鄰-氮氮基代一碳輪質生色精或其硫酸氮化而成相當之氮氮基分成物。此物更因淡酸之作用而起加水分解作用。然後行水蒸氣蒸溜法即得。上之製法可以下式表之：—



(2) 用次亞氯酸鈉(NaClO)溶液與氮化鎳以令鄰-氮氮基代七碳輪質氮化而成。

鄰-氮氮基代輪醛為黃色長針狀結晶體。熔於43°.5, 可用以製造靛青及三輪基代一碳矯質染料。

間-氮氮基代輪醛(Meta-nitrobenzaldehyde)



令一容量之輪醛與五容量之發煙硝酸及十容量之濃硫酸起硝酸化作用，其溫度不能過 10°C ，將上之混和物傾之冰水內，則得白黃色之化合物，即間-氧氮基代輪醛也，熔於 58° ，可用以製三輪基代一碳矯質染料。

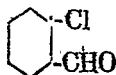
對-氧氮基代輪醛(Para-nitrobenzaldehyde)



其製法與上述製鄰化物之法相似，又令對-氧氮基代氫化一碳矯基輪質與硝酸第二銅之飽和溶液同沸，亦可製成之。此氫化作用所生或之對-氧氮基代輪醛之量，與理論上應得之量相差極近。於水溶液中結晶成長而薄之三菱體，熔於 106°

氫代輪醛(Chlorobenzaldehydes)——計有三種異性體，皆用以製三輪基代一碳矯質染料。

鄰-氫代輪醛(Ortho-chlorobenzaldehyde)

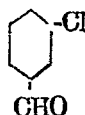


此乃由鄰-氫代七碳輪質於硫酸溶液中，因二氯化錳之氫化而成。又令鄰-氫代一碳矯基氫代輪質與生色精硫酸起稠集作用而成生色精硫酸代一碳矯基輪質(benzyl salphanilic acid)，此物更氫化，復起加水分解，亦能製成之。

鄰-氫化輪醛為無色液體，沸於 214° ，其比重為1.24，於加大壓力下，與亞硫酸鈉同熱，則變為

輪醛鄰-磺基酸(benzaldehyde-o-sulphonic acid),此物亦可由二氫基代二輪基二磺羧質二磺基酸(dinitrostilbenedisulphonic acid)之氯化而成。

間-氯代輪醛(Meta-chlorobenzaldehyde)



此乃由輪醛於有氯化鋅同在時,起氯化作用而成。又令間-氯基代輪醛起二氯化作用而成輪質二氯化物之氯化物。然後令此與銅起作用,亦可製成。

間-氯代輪醛爲無色油體,沸於 212° , 其比重爲 1.246。

對-氯代輪醛(Para-chlorobenzaldehyde)



此物常與鄰-氯代輪醛一同生成。分開之法,可令之與發煙硫酸起硫酸化作用。又令對-生色精氯代一碳矯基輪質(p-chlorobenzyl aniline), 與重鉻酸鈉及硫酸起作用而氯化。然後與酸類起加水分解,亦可製成之。

對-氯代輪醛熔於 47.5° , 沸於 $213-214^{\circ}$ 。

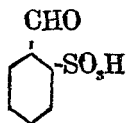
二氯代輪醛(Dichlorobenzaldehydes)——此類化合物,亦用於製造三輪基代一碳矯質染料。

2.5- 二氯代輪醛,乃由輪醛於有氯或銻同在時,起氯化作用而成。其未精製者,沸於 $231-233^{\circ}$ 。

2.6 二氯代輪醛可由相當之二氯代一碳矯基氯代輪質(dichlorobenzal chloride)得來。

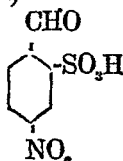
同法二氯代一碳矯基-2.3.4-三氯代輪質及二氯代一碳矯基-2.4.5-三氯代輪質與發煙硫酸熱至 100° ，亦能變為三氯代輪醛。

輪醛鄰硫基酸(Benzaldehyde-O-sulphonic acid)



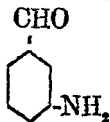
此乃由亞硫酸鈉之濃溶液與鄰氯代輪醛於加大壓力下，熱至 200° ，而成。又令二輪基代二碳羧質二硫基酸(stilbenedisulphonic acid)與過錳酸鈉於冷時起氯化作用，亦能製得。

對氯氮基代輪醛鄰硫基酸(Para-Nitrobenzaldehyde-O-sulphonic acid)



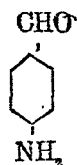
其製法與輪醛鄰硫基酸相似，亦由二氯氮基代二輪基二碳羧質二硫基酸之冷溶液與過錳酸鈉起氯化作用而成。

間氯氮基代輪醛(Meta-Amidobenzaldehyde)



此由間-氫氮基代輪基之重亞硫酸鈉化合物與氫氮化第一鐵起還原作用而成。此物極易起同分異性體作用 (polymerisation)。故只其鹽類乃能穩定。

對-氫氮基代輪醛 (Para-Amidobenzaldehyde)



此乃由對-氫氮基代七碳輪質與多硫化鈉 (sodium polysulphide) 之鹼性溶液同沸而成。又令對-氫氮基代對-氫氮化輪質亞醇基化生色精 (p-nitro benzyldine Aniline) 與多硫化鈉起還原作用然後起加水分解作用亦可製得之。

對-氫氮基代輪醛及其分成物亦可由輪基代氫氮氫氮基質 (phenylhydroxylamine) 或其分成物與一碳醛溶液 (formalin) 同熱，更起加水分解作用製成。

對-氫氮基代輪醛溶於 71°。其矯基分成物可由其氫氮氫氮基質分成物與一碳醛溶液及一種二矯基代生色精分成物起稠集作用而成。

對-二分一碳矯基氫氮基代輪醛 (P-dimethyl amidobenzaldehyde) — 於熱水中結晶成固體，溶於 73°。

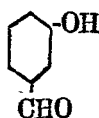
對-二分二碳矯基氫氮基代輪醛 (P-diethylamido benzaldehyde) — 於水中結晶成片狀體，溶於 41°。

易起同分異性體變化而成黃色不溶之化合物。

氫氫基代輪醛(Oxybenzaldehydes)

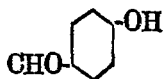
氫氫基代輪醛凡有三種異性體,其中只間化物及對化物常用以製染料,其主要用途,即製三輪基代一碳矯質染料。

間-氫氫基代輪醛(Meta-oxybenzaldehyde)



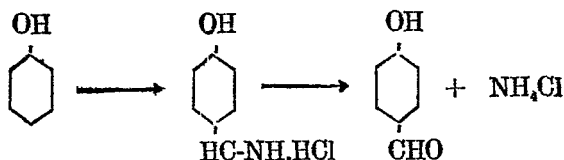
此乃由氫氫基代輪質之二氧化物,與水同熱而成。于熱水中,結晶成無色針狀體,熔于 104° ,沸于 240° 。

對-氫氫基代輪醛(Para-oxybenzaldehyde)



此物可用梯滿一來麥爾反應(Tiemann-Reimer reaction)製成,即迷蒙精(Chloroform)與石碳酸鈉(sodium phenate)之作用也,但同時有水楊醛(salicylic aldehyde)生成。

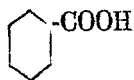
此對化物又可用格他滿氏(Gattermann)合成法製成,即令氫氫輪質與氫青酸(hydrocyanic acid)及鹽酸起作用也。于此反應中,先生成亞氫氫基質,此更與水起作用,遂成氫化銻及對-氫氫基代輪醛,其反應可略表之如下:—



對-氫氨基代輪醛爲固體，溶于 115-116°

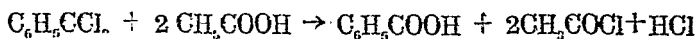
碳酸基酸 (Carboxylic acids)

安息酸 (Benzoic acid)



大部分之安息酸皆由製造輪醛時生成副產物得來。于製造二氯代一碳矯基輪質時，常有三氯代一碳矯基輪質生成。此物與石灰乳起加水分解作用，則成安息酸鈣以之與鹽酸起作用即得安息酸。

安息酸又可由下法製成。令一容量之二氯代一碳矯基輪質與三容量之硝酸(濃度 16%) 同沸，迨至不復有一氯代一碳矯基輪質或輪質之氣味爲止。又令三氯代一碳矯基輪質與醋酸及氫化錫同熱，亦可製得之。其副帶生成之氫化醋酸基可以用蒸溜法以去之：—

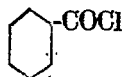


商業上所製之安息酸常含有氯之分成物，然其量須少，方無碍于普通之用。

安息酸用于製造氫化輪質酸基 (benzoyl chloride)，且可用以助成氫氫化合物之輪基化作用。

(arylation). 純淨之安息酸, 熔于 121° , 沸于 249° .

酰化輪質酸基 (Benzoyl Chloride)

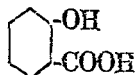


此可由安息酸與五氯化磷同熱而成, 將氯化磷蒸溜而除去, 再行分溜法即得。

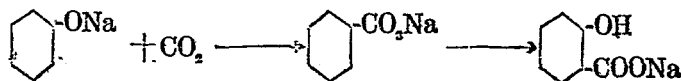
製造酰化輪質酸基之法, 即令安息酸鈣與氯及二氯化硫起作用。

酰化輪質酸基為有奇味之液體, 沸于 198°S , 比重 1.23, 常用之以令化合物之氫氯基及氧氫基變為輪質酸基。

水楊酸 (Salicylic acid)



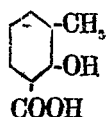
溶氫氯輪質于等量之濃苛性鈉溶液內而蒸發之, 將蒸發後所餘之物質, 研細而吹乾之, 是即石炭酸鈉, 取之於加大壓力下, 以乾燥之, 二氯化碳飽和之, 則得輪基碳酸鈉 (sodium phenyl carbonate). 此物于十倍大氣壓力單位之下, 熱之至 $120-140^{\circ}$, 則完全變為水楊酸鈉, 於水中結晶, 成片狀體



常用之以製用媒染劑之氫輪質染料, 及某類染棉染料, 又可用以製水楊酸輪基 (phenyl salicylate)

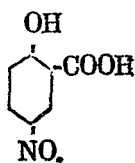
or "Sadol"), 及水楊酸一碳矯基 (methyl salicylate 即冬青油 "Oil of winter green" 用以作消毒劑者), 熔度 $156^{\circ}.7$.

木油酸 (Cresotinic acid)



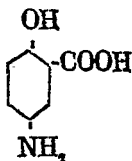
其製法與水楊酸相似, 由鄰-木油質 (O-Cresol) 製成, 熔于 $163-164^{\circ}$, 于水蒸氣中, 甚易揮發。

氧氫基代水楊酸 (Nitrosalicylic acid)



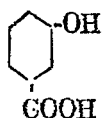
此由水楊酸與硫酸及硝酸之混和物起硝酸化作用而成, 傾之冷水中, 即成沉澱, 熔于 230° .

氧氫基代水楊酸 (Amido-salicylic acid)



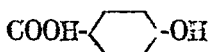
此由氧氫基代水楊酸, 與冷涼之硫化鈉溶液, 或鋅粉, 及酸類起還原作用而成。

間-氧氫基代安息酸 (Meta-oxybenzoic acid)



此可由亞硝酸與間-氫氫基代安息酸之作用，或令間-氫代安息酸 (m-chlorobenzoic acid) 加熱或間-木油質與氫氯化鈉，於加大壓力下，同熱而成，此物與濃度 90% 之硫酸同熱至 210°，則生成 2,6-雙氫氯化二氫代硬煤精 (anthraflavine) 及 1,5-雙氫氯化二氫代硬煤精 (anthrarufine)，熔度 188°。

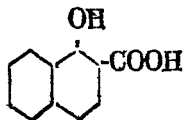
對氫氫基代安息酸 (Para-oxybenzoic acid)



製法與上之鄰化物相同，不過於輪基碳酸鈉之起作用時，溫度須在 220° 耳。又令水楊酸鈉加熱，亦可製得之。於水中結晶而出，含一分子之結晶水，熔於 213-214°。

氫氫基代石腦油精酸 (Oxynaphthoic acids) 一類酸之特點，即在其中有數種有時能消去二氯化碳。

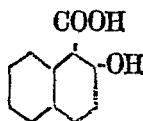
1. 氫氫基代-2-石腦油精酸 (1-Oxy-2-naphthoic acid)



此乃由 α-石腦油精酸鈉 (Sodium α-Naphtholate),

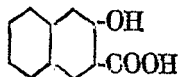
與二氯化碳於加大壓力下，熱至 $120-145^{\circ}$ 而成，爲針狀結晶體，熔於 187° 。此物與亞硝酸起作用，則消去二氯化碳而成 2-亞氮氨基- α -氮氨基代石腦油精，又與二氮氯之氧氮基質結合，則成對氮輪質染料 (para-azo-dyes)。

2-氮氨基代-1-石腦油精酸 (2-Oxy-1-naphthoic acid)



此乃由乾燥之 β -石腦油精酸鈉加熱至 $120-140^{\circ}$ 以二氯化碳於加大壓力下，飽和之而成。取此酸而驟熱之，則熔於 $156-157^{\circ}$ 。然若緩緩加熱，則於 $124-128^{\circ}$ 之間，即行分解，又取之而與水同沸，時間延長，則變爲 β -氮氨基代石腦油精，與二氯化碳若與輪質之二氮鹽類起作用，則失去二氯化碳而成 β -氮氨基代石腦油精之氮輪質染料。

2-氮氨基-3-石腦油精酸 (2-Oxy-3-naphthoic acid)



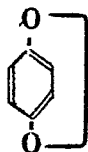
此亦由乾燥之 β -石腦油精酸鈉與一定量之二氯化碳於加大壓力下熱之至 $200-250^{\circ}$ 而成，爲黃色鱗狀結晶體，較之其他異性體，稍爲穩定，須與重亞硫酸鈉之溶液同沸，始能分解，而失去二氯化碳。若取之與鹵精於加大壓力下，熱之至

260-280°。則生成2-氨基-3-石腦油精酸(2-Amino-3-naphthoic acid)。又與亞基酸起作用則變為1-亞氨基-2-氧基-3-石腦油精酸(1-nitroso-2-Oxy-3-Naphthoic acid)。又與輪質之二氧鹽類結合，則生成氧輪質染料，而並不消去其COOH根。

氧基石腦油精酸基代生色精，常用以代β-氧基代石腦油精以製不溶染料。市上所售者，名氧基代石腦油精AS及氧基代石腦油精NA。

二氧輪質類化合物(Quinones)

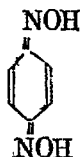
二氧輪質類化合物，乃由碳氫化物中以二個氧原子代其二個氫原子而成其最單簡者，即二氧輪質(Quinone)。乃由六碳輪質之種種分物氯化而成。二氧輪質極易還原，而成碳氫化物，而碳氫化物亦極易氯化，而成二氧輪質。又二氧輪質，與五氯化磷起作用，則成六氯代輪質(hexachlorobenzene)。由此等單簡之反應，格拉伯氏(Graebe)遂定二氧輪質之公式如下：



此式今已不用，所用者為下之公式：一



蓋二氮輪質能生成一氮氮氧質(Monoxime),及二氮氮氧質(dioxime)也:—



一氮氮氧質與對亞氮氮氮代氮氮輪質完全相同,此物司路得氏(Sluiter)謂有下之構造:—



而其鹽類,則由二氮輪質一氮氮氧質分成.

二氮輪質,凡有二種,即鄰化物與對化物是也.鄰化物又有二種,一紅色,其構造如下:—



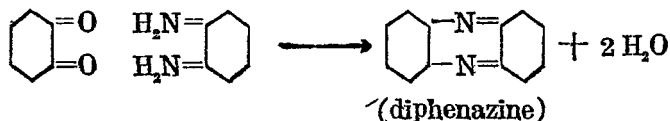
一無色,其構造爲



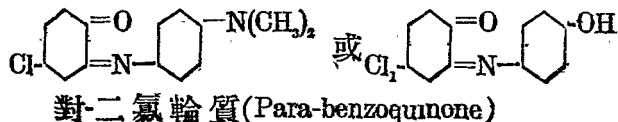
令兒茶質(Catechol)於無作用之溶媒中與

氯化銀起迅速之氯化作用，則得無色之二氮輪質，然若其作用甚緩，則得較為穩定之紅色二氮輪質，取此而再行結晶法，可得少量之無色二氮輪質。

鄰二氮輪質，頗易與鄰雙氧氫基質(Ortho-diamines)起稠集作用，由鄰二氮輪質與鄰亞輪基雙氧氫基質，則得下之化合物：



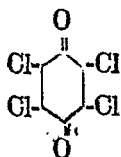
於製造染料之時，二氮輪質分成物常為中間生成物，如對氫代氮氯輪質與對亞輪基雙氧氫基質或對氧氫基代氮氯輪質，藉氯化劑之力，起稠集作用，則生成鄰二氮輪質之分成物：



此由生色精受鉻酸之氯化而成，又生色精黑(Aniline black)再起氯化作用(以鉻酸為氯化劑)，亦可製得之，又許多四碳六位氧異輪質氯化，亦可生成對二氮輪質。

對二氯醌質，為黃色菱形結晶體，昇華則成金黃色針狀體，有特殊刺鼻氣味，二氯醌質，頗易與他種化合物之含有氫氨基者起作用，如鄰氫氨基代生色精 (Ortho-Nitraniline)，生色精碳酸基酸 (anthranilic acid) 及二氫氨基代二輪基一碳矯質 (diamidodiphenylmethane) 等是也。

四氯代對二氯醌質 (Tetrachloroparabenzquinone)



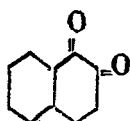
此乃由氫酸鉀與鹽酸作用於生色精而成。又令鹽酸及氫酸鹽與氫氯醌質起作用而成五氯代氫氯醌質。此更與氯化劑起作用亦可製成之。或令鹽酸及氫酸鹽，與對亞輪基雙氫氨基質，亦能製得。

四氯代對二氯醌質極易昇華於封閉之管中，熔於 290° 。可用作氯化劑，以變白色鹽基成染料。

二氯代石腦油精 (Naphthoquinones)

二氯代石腦油精，應有六種異性體，已知者凡三種，而第四種之分成物，則亦已發現。此等異性體，皆為有色物質，其分成物通常亦皆有「色」，其中只有少數幾種，為商業上之染料。

1.2-二氯代石腦油精 (1.2-Naphthoquinone)

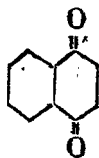


1,2-二氯代石腦油精，亦稱 β -二氯代石腦油精，多由氫輪質染料先還原，然後復氯化而成，又令2-氫氫基- α -氫氯基代石腦油精之硫酸淡溶液（濃度5%），與重鉻酸鉀之冷溶液，起氯化作用亦可製成。

1,2-二氯代石腦油精為紅色針狀結晶體，熱之至 $115-120^\circ$ ，則變黑色，而分解此物，無臭味，且於水蒸氣中，亦不揮發，能溶於淡苛性鹼質中，成黃色溶液，露之空氣中，速即變黑。

與醋酸酐及硫酸或氯化鋅同熱，則生成1,2,4-三氯氯基代石腦油精之三醋酸鹽(triacetate)，又與硫酸同熱至 $120-150^\circ$ ，則變為二氯代石腦油精黑(Naphthoquinone)，即茜草黑(Alizarine black or Naphthazarine)，貴重染料之一也。

1,4-二氯代石腦油精(1,4-Naphthoquinone)



亦稱 α -二氯代石腦油精，乃由石腦油精於醋酸溶液內受鉻酸之氯化而成，又令石腦油精

之1,4-二位置換分成物,受銻酸混和物之氯化亦得。

1,4-二氯代石腦油精,爲黃色針狀結晶體,熔於 225° ,於 100° 以下,即能昇華,其氣味與對二氯輪質相似,於水蒸氣中,能揮發,且能溶於大多數之有機溶媒中,於苛性鈉溶液中,能吸收空氣中之氯,而成2-氯氨基- α -二氯代石腦油精(2-Oxy- α -Naphthoquinone)

2,6-二氯代石腦油精(2,6-Naphthoquinone)

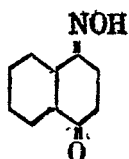


此乃由相當之二氯氨基化合物於沸熱之六碳輪質溶液內,受過氯化鉛之氯化而成,爲紅黃色針狀結晶體,無氣味,不揮發,爲一種氯化劑,頗似對二氯輪質。

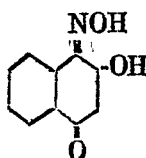
二氯代石腦油精氯氨基質(Naphthoquinone Oxime)

此類化合物,可由相當之二氯輪質,與氯氨基質之作用而成,或令亞硝酸與氯氨基代石腦油精,或某類氯氨基代石腦油精酸起作用,亦可製得之,此類化合物,與其相當之亞氯氨基代氯氨基石腦油精,完全相同。

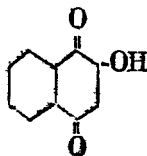
二氯代石腦油精氯氨基質(α -Naphthoquinone Oxime)



亦稱 4-亞肟氨基代- α -氫萘代石腦油精。此物並非染料，不能成煤染鹽 (lakes)。然若於其分子中與 NOH 或 O 為鄰位之處，加入一個氫氨基，則成染料，如 2-氫氨基- α -二氫代石腦油精氫氨基質 (2-Oxy- α -Naphthoquinone Oxime)

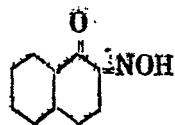


及 2-氫氨基- α -二氫代石腦油精，

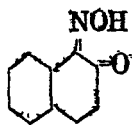


皆為染料。

又下之二種染料：一



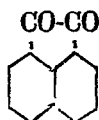
2-亞肟氨基- α -氫萘代石腦油精



1-亞肟氨基- β -氫萘代石腦油精

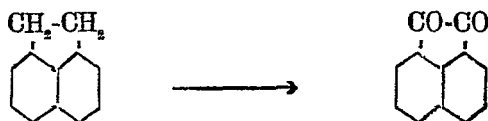
亦能成煤染鹽。

二氯代二分亞一碳矯基石腦油精 (Acenaphthenequinone)



此物雖亦稱爲二氯輪質，然其實二個CO根，殆自成爲一種五位輪質也。

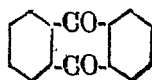
二分亞一碳矯基代石腦油精，受鉻酸之氯化而成二氯代二分亞一碳矯基石腦油精。



其生成之量極少，製造之法，取二分亞一碳矯基代石腦油精之醇液，加四倍其分子量比例之亞硝酸五碳矯基 (amyl nitrite)，而令氣體之HCl通過之，則得二種異性體。其一不溶於碳酸鈉之溶液，熱之至 207° ，即行分解於醋酸中可以結晶，然若熱之稍久，則加水之後其氫氯氧質即沉澱而出。此氫氯氧質，能溶於七倍其重量之硫酸中（濃度75%，且熱之至100約一小時方可）。

二氯代二分亞一碳矯基石腦油精，易與他種化合物之含有活動的一碳羧質根 (methylene) 者起稠集作用。還原染料，即可用此法製成之。如賽巴猩紅色染料是也。

二氯代硬煤精 (Anthraquinone)



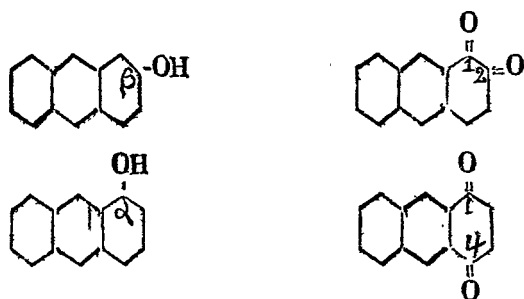
取未精製或純淨之硬煤精(成細粉狀者),於鉛裏之器內,與硫酸及重鉻酸鈉同沸,即能製成二氯代硬煤精,此未精製之硬煤精,可以先行過濾,乾燥之,更溶之於冷濃硫酸中,與水同沸,再將沉澱之二氯代硬煤精過濾,又與洋鹼(Soda)溶液同沸,然後於過濾後洗淨之,令乾,即成純淨者,其中之不純雜物,先成爲硫基酸,再成爲鹽類而除去,又另一法,取硬煤精與氯化銅混和而熱之至 $250-300^{\circ}$,令含有種種氯化氧之空氣通過之,亦能生成二氯代硬煤精,至於用鉻酸爲電解物(electrolyte),於陽極電槽中,令硬煤精行電力氯化法以製成二氯代硬煤精之法於實際上極爲主要,其純淨之法,與上同,或以二氯化硫等以溶化不純之物,而除去之亦可。

二氯代硬煤精於多數有機溶媒中,皆極難溶化,昇華成檸檬黃色之針狀體,能溶於濃度98%,溫度 100° 之硫酸內,但並無作用,若令之與硫酸強熱之則變爲一硫基酸及二硫基酸。

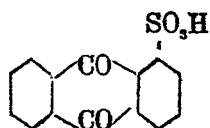
二氯化硬煤精,溶於 277° ,沸於 330° 。

1-2-二氯代硬煤精,可由 β -氫氯代硬煤精製成。

1-4-二氯代硬煤精,可由 α -氫氯代硬煤精製成。



二氯代硬煤精- α -基酸(Anthraquinone- α -sulphonic acid)

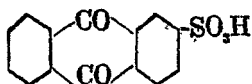


於硬煤精起硫酸化作用時，接觸劑之關係甚大，不同之接觸劑能生成不同之硫基酸。其中 SO_3H 所佔之位置，全視接觸劑而各異。通常所用之接觸劑為硼酸、鉻酸及鋅鹽。

α -硫基酸乃由一百分之二氯代硬煤精與一百十分之硫酸(內含 30% 之 SO_3 者)，及半分之鋅同熱至 130° 製成。

二氯代硬煤精- α -硫基酸易溶於水及醇內，其銣鹽亦溶於冷水，尤易溶於熱水，且於熱水中能結晶成固體。

二氯代硬煤精- β -硫基酸(Anthraquinone- β -sulphonic acid)



取一分之二氯代硬煤精，與一又四分之一分之硫酸(內含50%之 SO_3 者)混和而熱之至 170° ，約十小時，熱時須勻拌之，取其生成之物，以水沖淡之，過濾以除去其中未起作用之二氯代硬煤精，再加碳酸鈉，則二氯代硬煤精- β -磺基酸因不易溶化，遂得分出，而餘二磺基酸之鈉鹽於溶液內。

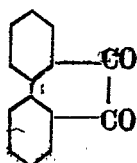
令 β -磺基酸之鈉鹽於水中重行結晶，則得所謂銀鹽(Silver salt)者，可用以製茜草色精染料。

二氯代硬煤精二磺基酸(Anthraquinone disulfonic acids)

令上述之 α -磺基酸於有鈹同在時，再起磺基酸化作用，則得二氯代硬煤精-1,5-二磺基酸，內含1,7及1,8-二種異性體，分開之法，可利用其鈣鹽之溶度，蓋1,8-二磺基酸之鈣鹽最難溶化，1,5-二磺基酸之鈣鹽則較為易溶，而1,7-二磺基酸之鈣鹽則極易溶化也。

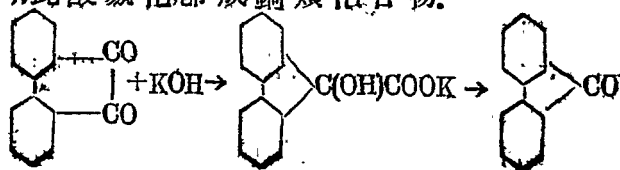
二氯代硬煤精- α - β -二磺基酸亦可由二氯代硬煤精起硫酸化作用而成，此硫酸化作用係分二步，一為通常之硫酸化作用，一為用接觸劑之硫酸化作用。

二氯代異性十四碳稠輪質(Phenanthraquinone)



此乃由煤黑油之沸於 $320-340^{\circ}$ 一部分得來，易溶於輕石油 (light petroleum)，或 90% 之醇內。取煤黑油中得來未精製之碳氫化物，將其中之酸及鹽基等雜質，先行除去後，以硫酸及過鉻酸鈉溶液氯化之，則起劇烈之反應。待其作用既微，熱之至沸，然後加水以令二氯化物沉澱，以水洗之，過濾後乾燥之，更與濃硫酸混和，置之約一日之久，則二氯化異性十四碳稠輪質，不能溶化，可濾分之。濾後，以水洗淨，加淡鹹質溶液，然後乃以溫熱之強過亞硫酸溶液提取之，則二氯化異性十四碳稠輪質，能溶此溶液內，過濾後加硫酸及過鉻化鈉，則二氯化異性十四碳稠輪質即沉澱而出。

二氯化異性十四碳稠輪質為標準之鄰二氯化輪質，能起鄰二氯化輪質之種種特殊反應，與鄰雙氫基質稠集而成四碳六位氧異輪質類化合物，能與苛性鹹質起作用，而成氫氧基酸 (Oxyacids)，此酸氯化，即成銅類化合物。

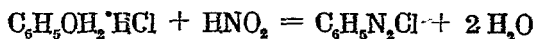


異性十四碳稠輪質頗似硬煤精，與石腦油精可起硝酸化作用而成石腦油精，而硬煤精氯化則成二氯代硬煤精。

氫氫基二氯代異性十四碳稠輪質，可由氫氫基代異性十四碳稠輪質得來，或令二氯代異性十四碳稠輪質起硝酸化作用，亦可製得之。

(八)二氯化作用生成物(Diazotised products)

取氫氫基化合物之鹽類，與亞硝酸於熱水溶液中起作用，則生成氫氫基代輪質。然若取生色精鹽酸鹽之淡冷溶液，與亞硝酸起作用，則不生成氫氫基代輪質，而得一種不溶之化合物，名曰氫化輪基二氯化物(phenyl diazonium chloride)，其生成之反應，可以下式表之：—



因此生色精及生色精類化合物，其所含之氫氫基根，係直接結合於輪圈中之碳原子者，與其他之第一氫氫基質迥然不同，蓋第一氫氫基質與亞硝酸於冷溶液中起作用，則立即為醇類，而生色精等則先生成輪質之二氫鹽類(diazonium salts)此等鹽類，通常於稍高之溫度時，即分解而成氫氫基代輪質：—

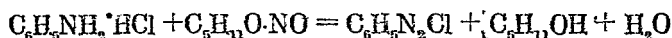


此生成輪質二氫鹽類之反應，是謂二氯化作用(diazotisation)，乃一八五八年格里斯氏(Griess)所發現，此二氯化作用極為重要，蓋非徒足以助成

有機化學中芳香族化合物之合成製法，且爲一大類人造染料名曰輪質染料者之來源也。

此等輪質之二氫鹽類，頗易分開爲無色之結晶化合物，極易溶於水，乾燥者極易爆炸，故用之須留意。

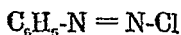
令冷涼之氫氫基化合物之純醇溶液與亞硝酸五碳矯基及一種鑛酸起作用（須無水方可）亦能得結晶體之輪質二氫鹽類，其反應可以下式表之：—



亞硝酸五碳矯基與酸鹽起作用，而生成亞硝酸，其所以不用亞硝酸銨而用矯基鹽者，蓋矯基鹽能溶於醇中也。

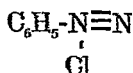
製造輪質二氫鹽類之溶液，其法如下：—
取氫氫基化合物而溶之於超過理論上需用量（二分子量）之淡鑛酸中，將此溶液以冰冷之，然後緩緩加入亞硝酸鈉或亞硝酸鉀之水溶液，斯時其溫度愈低愈妙，決不可高過 $5^{\circ}C$ ，則輪質之二氫鹽類即於溶液中生成，可以直接用之。

甘備賚氏所定之輪質二氫化合物之公式，含有兩個雙鍊聯結之氫原子，氫化輪質二氫化物（亦稱氫化二氫輪質），可以下式表之：—



布·龍斯·特·蘭氏 (Blomstrand) 因此等化合物，二氫根爲鹽基性，遂令定一種公式，其中結合於酸根之

氮原子爲五價，如上之氮化物其公式如下：—

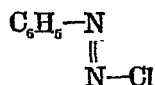
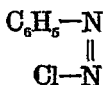


布氏之公式，今多用之，蓋能解釋二氮鹽類之大多數反應，較克氏之公式爲完滿矣。

亨恩起氏(Hantzsch)之研究，謂凡化合物其中二個氮原子之原子價不同，如氮化二氮輪質者，

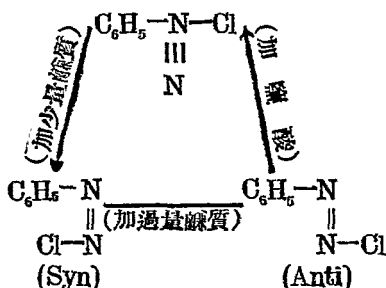


皆稱爲輪質二氮鹽質(diazonium salts)。此等鹽質可變而爲二氮鹽質(diazo-salt)，二氮鹽質有二種旋光異性體(stereo-isomerides)，如下：—



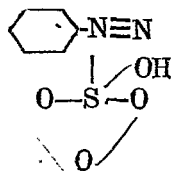
對稱氮化二氮輪質(Syn-) 反稱氮化二氮輪質(Anti-)

對稱之二氮化合物，易與氫氮輪質或芳香族第三氮氫基質結合而成輪質之氮化物(Azo-Compounds)。若加過量之鹼質於對稱之二氮化合物中，則可變之成較爲穩定之反稱二氮化合物。此等化合物或不能與氫氮輪質或氮氫基質結合，而成輪質之氮化物。或其稠集作用甚爲緩慢，若加鹽酸于反稱之二氮化合物中，則變之爲輪質二氮鹽質。此物再加少量之鹼質，則成不穩定之對稱式化合物。上之變化，可表之如下：—



至于由對稱式變為反稱式同分異性作用之速度，則視輪圈中所含之他種根類為定。如一羰基根能阻止變化之速度，而成鹽原質，則促進之也。

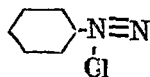
硫酸化輪基二氮化物(Phenyldiazonium Sulphate)



其製法如下：—

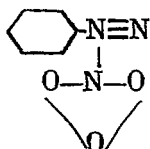
先將生色精溶之于純醇內加濃硫酸，將此溶液以寒劑冷之，然後緩緩加入純淨之亞硝酸，五羰基則硫酸化輪基二氮化物成結晶體而分出，以醇及醚洗之，于空氣中乾燥之即得。

氯化輪基二氮化物(Phenyldiazonium chloride)



其製法與上述之硫酸化物相同，以鹽酸代硫酸即可。

硝酸化輪基二氮化物(Phenyldiazonium nitrate)



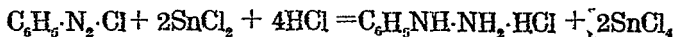
其製法與上述二種鹽類相同，以硝酸代硫酸，或鹽酸即得。又令生色精硝酸鹽混懸于少量之水中，以亞硝酸飽和之。然後加醇及醚，則硝酸化二氮輪質，即成無色之針狀結晶體而分出。于製造此物之時，必須特別注意，蓋其乾燥者，極易爆炸也。

輪質二氮鹽類之還原分成物

輪基代雙氫氫基質(Phenylhydrazine)



此可由氫化二氮輪質之還原而成，可用氫化第一鐵及鹽酸為還原劑：—



于上之反應中，先生成輪基代雙氫氫基質之鹽酸鹽，加苛性鈉，則輪基代雙氫氫基質即成油體而分出，可以醚提取之，然後將醚蒸溜去，則得輪基代雙氫氫基質，為紅色之油體，可于減輕壓力下，再行蒸溜法，以純淨之。

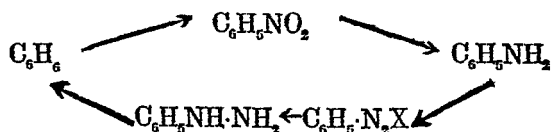
純淨之輪基代雙氫氫基質為無色之油體，

沸于242°, 溶于19°.5, 有強鹽基性, 帶鹵精之氣味, 其鹽類皆為結晶體, 新製成時皆無色, 然露之光中, 或空氣內, 則皆變色矣。

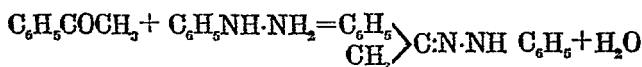
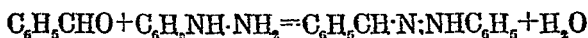
輪基代氫氫基質難溶于冷水, 易溶于醇及醚, 其溶液及其鹽類之溶液, 皆能于冷時令費林氏溶液(Fehling's solution) 還原:—



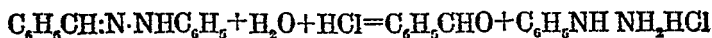
取輪基代雙氫氫基質與硫酸銅或氫化第二鐵之溶液同熱, 則放出氫而成六碳輪質, 此重要之反應, 可利用之以變氫氫基代輪質生色精, 或輪質之二氫鹽類為六碳輪質, 蓋此等化合物, 皆可以上述之法變而為輪基代雙氫氫基質矣。



輪基代雙氫氫基質極易與醛及酮類起作用而成水及醛代輪基雙氫氫基質(phenylhydrazone):—

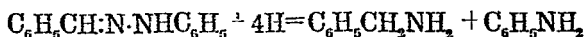


許多醛代雙氫氫基質, 與強鑛酸起作用, 則分解而復成醛或酮及輪基代雙氫氫基質之鹽類:—



又醛代輪基雙氫氫基質, 與鋅粉及醋酸起

還原作用，則生成第一氫基質類化合物(primary amines):—



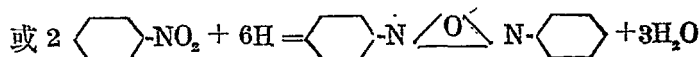
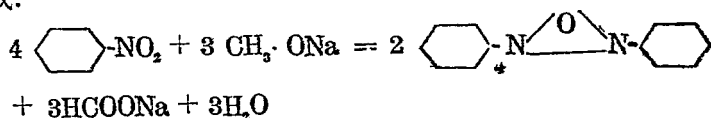
輪基代雙氫氫基質之構造，乃由下之反應而定，即其與鋅粉及鹽酸同熱，則變而為生色精與礆精也。

氫輪質與氮化氫輪質類化合物

氫輪質與氮化氫輪質類化合物，皆較輪質之二氫化合物（即二氫輪質類化合物），更為穩定。其製法通常皆由氫氮基化合物之還原而成。氮化氫輪質(Azoxybenzene)

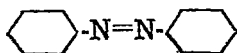


其製法通常皆用一又半分之氫氮基代輪質與一分之鈉溶液（鈉之一碳醇溶液）同熱而成：—

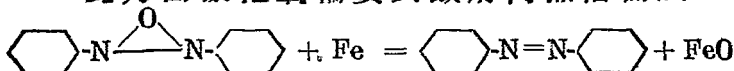


氮化氫輪質為黃色針狀體，熔於 36° ，不溶於水，但易溶於多數之有機溶媒中。

氫輪質(Azobenzene)



此乃由氯化氫輪質與鐵屑同蒸溜而成：—

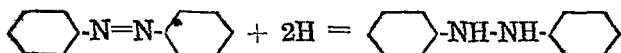


亦可直接由氫氨基代輪質與鋅粉於有苛性鈉同在時起作用而成，又氫氨基代輪質與氫化第一鐵之鹼性溶液起作用，亦可製得之。上之還原作用，皆可以下式表之：—

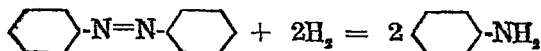


氫輪質結晶成輝亮之紅色片狀體，熔於68°，極易溶於醇及醚中，但不溶於水。此物雖其本身並非染料，然可視為氫輪質類染料之母體。蓋雖非由此製成，而其製法又與氫輪質迥不相同，然此類染料皆為氫輪質之分成物也。

氫輪質與硫化銻之醇液，或鋅及苛性鈉之醇液起作用，則還原而成二氫化氫輪質 (hydrazobenzene)，即二輪基代雙氫氨基質 (diphenylhydrazine) 也：—

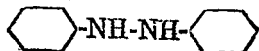


氫輪質與氫化第一鐵及鹽酸起作用，則分解而成二分子之生色精：—



此反應為氫輪質所特有者。

二氫代氫輪質 (Hydrazobenzene)



此由氧輪質按上述之反應製成，又加鋅粉於含有苛性鈉之氫氨基代輪質之沸醇溶液中，直至氧輪質之紅色不見，溶液變為無色，然後過濾，冷之，則二氫化氧輪質沉澱而為無色之小結晶片，熔於 126° 。

二氫化氧輪質極易氫化於空氣中，則變橙黃色，而成氧輪質，以氫化第一銨及鹽酸使之還原，則分解而成生色精，亦猶氧輪質也。

二氫化氧輪質與強鹽酸同沸，則起奇異之分子內部變換而生成一種鹽基名曰雙氫氨基代雙輪基質 (diaminodiphenyl or benzidine)，此變換有時稱為雙氫氨基代氧輪基變換 (benzidine conversion)，可以下說解釋之。即假設二氫化氧輪質聯結二個氧原子之帶 (bond) 換而聯結，與氧氫基成對位之二個輪圈內之碳原子。

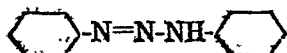


二氫化氧輪質 雙氫氨基代雙輪基質

上之變換，於工業上極為重要，蓋雙氫氨基代雙輪基質及其同族體，皆可用以製造寶貴之氧輪質染料也。

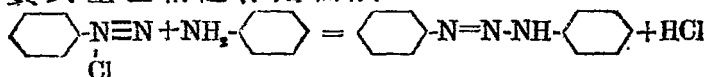
二氧輪質代氫氨基輪質類化合物

二氧輪質代氫氨基輪質 (Diazoaminobenzene)



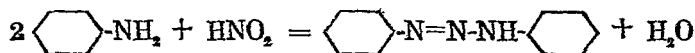
此為此類化合物之代表，乃由氫化二氧輪

質與生色精起作用而成：—



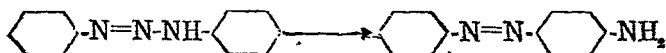
其他之二氫輪質鹽類與其他之氫氨基化合物亦可起同樣之反應而成多種二氫輪質氫氨基化合物。

又生色精與亞硝酸於醇液中起作用，亦可製成二氫輪質代氫氨基輪質：—



二氫輪質代氫氨基輪質結晶成黃色針狀體，難溶於水，但易溶於醇及醚中，其鹽基性極弱，不能與酸類生成穩定之鹽類。

二氫輪質代氫氨基輪質與少量之生色精鹽酸鹽同熱至40°，則起分子內部之變換，而成氫氨基代氫輪質(Aminoazobenzene)，此為一種染料。



(九)特著之多輪碳氫化物(Distinct Multinuclear

Hydrocarbons)

此類碳氫化物，皆非直接由蒸溜煤黑油得來，而由合成製法製成，且皆不屬於輪質類化合物，蓋此類化合物，皆不只含一個輪質圈也。又不屬於石腦油精類化合物，蓋皆非稠輪質也，故自成一類，名曰特著之多輪碳氫化物。

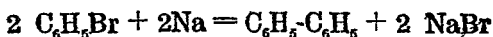
此類碳氫化物亦稱合成碳氫化物(synthetic hydrocarbons)，乃由二個或多個之輪質圈聯結而

成。其最單簡者，如雙輪基質 (Diphenyl)，由兩個輪質圈中之兩個碳原子聯結而成。換言之即由六碳輪質中之一個氫原子為輪基 (phenyl) 所置換而成也。理論上輪質圈中之每一個氫原子，皆可置換，而每個新輪質圈皆可作為一類新輪基分成物之中心點也。

雙輪基質 (Diphenyl)



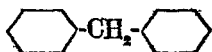
此物在煤黑油中，為量極少，通常皆由通過六碳輪質於紅熱之管而成，又費體緩之法 (Fittig's method)。令鈉與溴代輪質起作用，亦可製成之：—



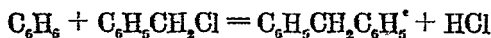
尚有一完善之製法，即令細研之銅粉與溶於醋酸酐之硫酸化二氧輪質起作用，於此反應中，有氧放出，而二氧輪基，即行聯結，但此法之理論，尚未能完全說明。

雙輪基質為無色之結晶體，熔於71°沸於254°，就其與硫酸硝酸及成鹽原質之反應頗似六碳輪質。其分成物中之重要者，只雙氫氫基代雙輪基質一種。此物可由雙氫氫基代雙輪基質之還原而成，又由氧氫基代輪質，亦易製成。雙輪基質與鉻酸起氯化作用，則生成安息酸，其雙輪基之一個，即行破毀。

二輪基代一碳矯質 (Diphenylmethane)

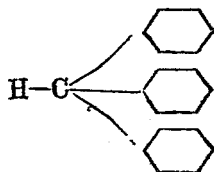


此可視為由一碳矯質以二個輪基置換其三個氫原子而成。其製法可由六碳輪質與氫代一碳矯基輪質於有氫化鋁同在時，起作用而成：—



二輪基代一碳矯質為香味之結晶體，溶於 26°，沸於 263°。與硝酸起作用，則成氧氨基分成物。與鉻酸起氯化作用，則變為雙輪基酮。

三輪基代一碳矯質 (Triphenylmethane)

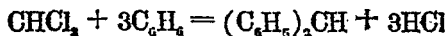


三輪基代一碳矯質為一類重要染料之母體。此類染料皆含有三個輪基。

三輪基代一碳矯質，可由二氫代一碳矯基輪質，與六碳輪質於有氫化鋁同在時起作用而成：—



然其通常製造之法，則令迷蒙精及六碳輪質與氫化鋁同熱而成：—

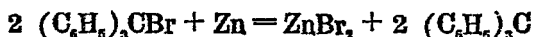


三輪基代一碳矯質為無色之結晶體，溶於

92°，沸於 358°。極易溶於醚及六碳輪質中，然於冷醇內則極難溶。與發煙硝酸同熱，則變為黃色結晶體之三氧氮基分成物—CH(C₆H₅NO₂)₃。—此物亦似其他之氧氮基化合物，極易還原，而成相當之三氧氫基分成物—CH(C₆H₅NH₂)₃。—此物極為重要，蓋其分成物多用作染料也。

三輪基代一碳矯質與鉻酸起氯化作用，則變為三輪基代一碳醇(Triphenyl carbinol)-(C₆H₅)₃COH

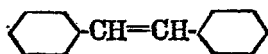
三輪基溴代一碳矯質與鋅粉於醚液中起作用，且與空氣隔絕，則成三輪基代一碳矯基(Triphenylmethyl):—



三輪基代一碳矯基只能存在於溶液中，含有三價之碳原子，若露之空氣中，立即氯化而成三輪基代一碳醇。

此三價之碳原子極饒意趣，於近世有機化學中新闢一途，足供討論也。

二輪基代二碳羸質(Stilbene)



此乃由鈉與苦杏仁油之作用而成，又令七碳輪質通過盛有氯化鐵之紅熱管，亦能製得，又令鈉與二氯七碳輪質(benzylidene chloride)同熱，亦可製成。

二輪基代二碳羸質為結晶固體，熔於 124°，

沸於306°，不溶於水，但易溶於醇、醚、六碳輪質等，令之通過加熱之管，則生成七碳輪質，與異性十四碳稠輪質(phenanthrene)，與氫碘酸起還原作用，則生成雙一碳橋基代雙輪質(dibenzyl)，又與鉻酸酐起作用則氯化成安息酸。

二輪基代亞羧質(Diphenylacetylene or Tolane)



此可由二溴化二輪基二碳羧質(Stilbene dibromide)與醇液之鉀同熱而成，為結晶體，熔於60°。此物與硬煤精，為同分異性體。

染料之構造 (Constitution of dyes)

色之理論 (Theory of the colours)

牛頓氏 (Newton) 由試驗而知由日球或其他人造光源 (如白熱燈、弧光燈、汽油燈之類) 射出之光，乃由許多有色光線 (Coloured rays) 之積疊而成，此等光線經過三稜鏡即可彼此分清，如此而成之有色影像，名曰光帶 (Spectrum)。光帶中之色光按次列之，為紫、藍、青、綠、黃、橙、赤，七色是謂基色，如以此七色，以各種比例混和，則凡宇宙中各物之色，皆能顯出。

所謂透明物體者，即光線經過此物，其強度不變，是也。反之，光線不能通過之物，皆稱不透明體。關於二者之間者，為半透明體。天然界中，強半物體，皆不透明，若光線透射于不透明之表面，則反射而回，是謂反光。反光視物面之性質而異，物面愈光滑，則反光愈易。

光線透射物面而反射時，有三種情形：—

1. 物面反射日光，並未變更光帶中各色之部位者，吾人見之，則為白色。
2. 物面吸收全體透射之光，吾人視之，則為黑色。
3. 物面吸收構成白光之一色或數色光線，而反射其餘之光線者，吾人視之，則為有色之物。

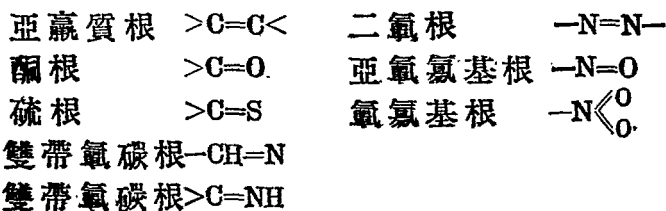
牛頓之所謂補色者 (Complementary colors)，即

數種顏色，互相重疊而成白色者是也。如綠色即為紅色之補色，藍為橙之補色，紫為黃之補色，各色皆自有其補色，蓋自既有色，必須光帶中其他之色，與之相合，方成白色也。

有色物質之理論 (Theory of coloured substances)

吾人詳細研究色之現象，如有一種無色之物，與一種由此分得而為深色之物，由分析之結果，其百分成分，只有極微之差異，且有二種物質，其成分相同，而一則有色，一則無色，由此觀之，則物之不同，乃由其原子排列之各異，而物之顏色，乃視其分子組織之構造，而各異也。

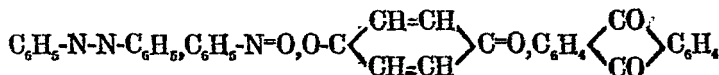
一八七六年韋特氏 (Witt) 始聯絡物質之色，與其構造之關係，而創一普遍之學說，韋氏謂物之有色，乃因其含有某種未飽和之根所致，此等原子組成之根，名曰色基 (Chromophores)，其最重要者，有下列數種：一



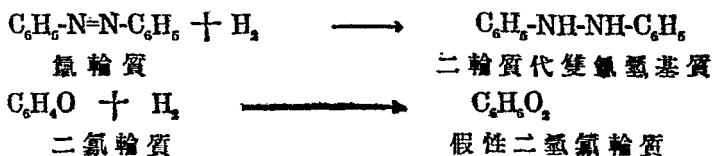
此等色基，須附麗于富有碳原子之物質，方能顯其作用，所以有色物質，大都屬於輪質，石腦油精，硬煤精等，富于碳原子之芳香族化合物也。

此等色基，皆為不飽和之根，上已言之矣，故

若令之還原或與成鹽原質化合，則此等不飽和之基，不復存在，因之遂失其原色。格拉伯 (Graebe) 與里伯滿 (Liebermann) 乃首倡一說，謂一種化合物之原色，與其飽和與否，互有聯帶關係。當一種任何色基，與一種芳香族化合物之分子結合，則此分子稱為色質 (Chromogen)，如靛輪質，亞靛藍基代輪質，二靛輪質，二氯化硬煤精等，皆為色基。其所以有色者，蓋因其分子中有色基故也。



此等色基，遇還原劑則變為無色之物，如有色之靛輪質還原，則成無色之靛藍質，與有色之二靛輪質還原，則變為無色之二靛藍質是也。

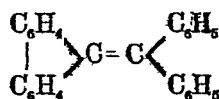
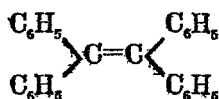


上之變換，為可逆的，換言之，即靛藍質與二靛藍輪質若遇氯化，則能復變成原來之靛輪質，與二靛輪質也。大抵有色之物還原，則變為無色。反之，此無色之物氯化，則復成有色之物。此等還原而成之物，稱曰白色分成物 (Leucoderivatives)，有時還原作用，能令有色之物，完全破裂，故其生成之無色物質，即遇氯化，亦不能復成原來之化合物。若此等無色物質，則非復為白色分成物也。

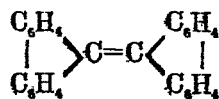
物質之色，不但視其含有色基與否而定。且若此等色基重複一次，則其色尤著，即如一個單獨之 $C=C$ 根，為一種微弱之色基，可以生色，然若多有數個，則能生成有色之物。羧質族之碳氫化合物如二輪基與四輪基代二碳羧質，兩皆無色，然二輪基代六碳羧質：



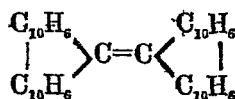
則為黃色，又環狀構造以及含有雙帶之環狀化合物，皆能生色，如四輪基代二碳羧質，與二輪基二亞輪基代二碳羧質：



皆為無色之物，而其雙二亞輪基分成物，與二石腦油精二亞輪基分成物則皆有色：

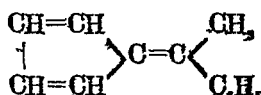
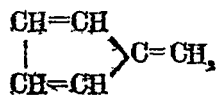


紅色

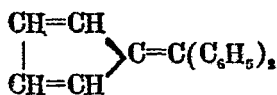


紅紫色

至于雙帶構造，可于某族有色之碳氫化合物中見之，即如梯賚氏 (Thiele) 所發現之碳氫化合物“甫爾文”類 (fulvenes) 者，皆有顏色：

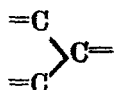


甫爾文 (黃色液體) 一碳烯基輪基代 甫爾文 (橙色液體)



二輪基代“甫爾文”(暗紅色三稜體)

由上觀之,似乎下之原子根:—



爲生色之重要成分,否則六碳輪質——“甫爾文”之異性體,一亦當有色也。

有色物質類,含氮,硫,氧,三種原質,此外含有碳氫之物,皆有微弱之色。

染料之理論(Theory of dyes)

有色之物未必盡爲染料,如氫輪質爲紅色物質,然其紅色,不能使之固定于動植物纖維之上,換言之,卽不能染物成紅色也,一種物質,欲其可作染料,則除必須含有一個或一個以上之色基外,尤須含有一個或一個以上之成鹽根(Salt-forming group),吾人于研究能溶于水之染料時,卽知此等物質皆有鹽類之性質,或者爲由有機鹽基與鑛酸(有時亦爲有機酸化合而成)之物質,或者爲由有機酸與鑛鹽基化合而成,前者稱爲鹽基性染料(basic dyes),後者稱爲酸性染料(acid dyes),染料之中,其酸性或鹽基性愈著者,其染色之力亦愈佳,于中性化合物中,此二種性質,一酸性與鹽基性一恰相抵消,故爲最次之染料云。

於一種有色分子中，一有色質中，一加入一個或一個以上之成鹽根，一酸性或鹽基性，一則生成一種染料，此等成鹽根，韋特氏(Witt)稱之曰助色基(auxochromes)。

是故一種有機物質，加入色基則成有色質，再加入助色基，即成染料。

最重要之助色基如下：—

酸性助色基	鹽基性助色基
OH	NH ₂
SO ₃ H	NHR
COOH	NR ₂

于上之助色基中，如于有色質中加入 COOH 與 SO₃H 二種，則成染料而其色不變，反之，若于有色質中加入 OH 及 NH₂ 等助色基，則成爲染料，且變其顏色。

染色之理論(Theory of dying)

一種染料，必須含有一個或多個色基，與一個或多個助色基，上文已言之矣。一種物質純備具此種條件，即能固着于染物之纖維上，雖摩擦或洗濯之，亦不能去，此即所謂染色也。

若令一片絲織物，或毛織物浸于苦味酸之溶液中，則染成黃色，其色附着于纖維之上，雖以水洗之，亦不能去，若令一片竹布或其他棉織物以同法染之，則苦味酸不能固着于纖維之上，以水洗之，即溶化而去，故一種物質，對於某類物料

爲染料者對於其他物料不必皆然，換言之，卽一種染料能染某類物料者，或不能染他種物料也。

棉、絲、毛等物，乃由極微細之纖維組織而成。此等纖維形如圓筒狀之長管（但絲之纖維乃實心的）。此長管之壁猶之羊皮紙（parchment paper）或其他薄膜等然，能容水及晶狀體（crystalloid）之溶液，自由滲透，但膠狀體（Colloid）及混懸體（suspension）則不能經過。假使纖維之中貯有苦味酸，則以水洗之，苦味酸必溶解于水而提去。然絲毛纖維之染有苦味酸者，卽遇水亦不能去。故知苦味酸必與纖維中之某種物質，實行化合而成一種黃色化合物。此化合物或不溶于水，或爲一種膠狀體，故不能滲透纖維管而洗去也。

物質于染色之時，生成一種不溶解之化合物，其性質若何，雖不得而知，然有種種理由，足資假設。謂纖維之某種成分，與染料化合而成不溶解之鹽類。蓋幾于所有染料，其能直接固着于纖維之上者，不爲酸性卽爲鹽基性也。如氧輪質卽非染料，因其未含助色基，而爲中性故也。然若有氧氫基、氮基或硫基、酸基等，或爲酸性，或爲鹽基性之助色基，加入于氧輪質之分子內，則生成之物卽爲染料，因其不爲中性，而能與纖維中之某種物質，直接化合故也。

凡可溶之染料，通常皆能自行固着于動物纖維、絲與毛之上，且有時亦能直接固着于植物

纖維，如棉，亞麻，黃麻等，然若染料之化合力，不足以直接與纖維之某成分化合，則須用媒染術 (Mordanting) 方能染色，換言之，即須用媒染劑也。染料于滲入纖維細管之後，藉媒染劑之力，始能變為某種不溶解之化合物，而固着于纖維之上。

媒染劑 (Mordants) 者，為某種化合物，通常經過某種初步變化後能與染料化合而成不溶解之有色化合物，以固着于纖維之上，如此染成之顏色，視其生成之有色化合物而各異，固無關於染料之本身，所以同一染料，用不同之媒染劑以染之，則生成不同之顏色。

媒染劑可以分為二類，即金屬媒染劑與有機媒染劑是也。金屬媒染劑，為某類金屬之氯化物，其最要者為鐵，鋁，及鉻之氯化物，尚有某類特殊之媒染劑，如鋳 (Zr)，釷 (La)，及鈦 (Ti) 之氯化物，則蕭安勒 (Scheuxer) 及勃力林斯基 (Brylinski) 二氏亦曾研究云。

屬於有機媒染劑者，有各種樹皮精 (Tannins)，及某類脂肪 (如油 oil) 能用以染土耳其紅 (turco-red)。至于媒染時之性質若何，尚未完全明悉。主要之有機媒染劑為樹皮精，可用之以媒染各種植物纖維。樹皮精能與多數與植物纖維無化合力之染料，化合而成媒染鹽。媒染鹽 (lakes) 者，媒染劑與染料化合而成之一種不溶解有色物質，能固着于纖維之上者是也。有時染料與樹皮精生成之

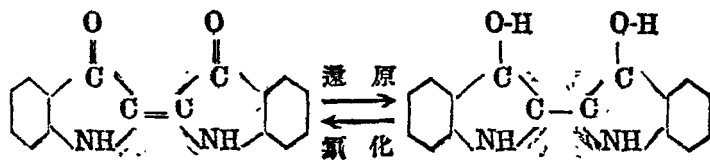
媒染鹽，不過比較的不甚溶解，然若于樹皮精之外，更加氯化鋁，則生成之媒染鹽，更為牢固，其手續如下：一先將欲染之物緩緩浸入樹皮精水槽內，然後再加吐酒石(emetie $2K(SbO)C_4H_4O_6 + H_2O$)，取出洗之，則樹皮酸銻(antimony tannate)留于纖維之上，遂成媒染劑。

可溶之染料可分為二類：(1)凡不用媒染劑，即能染纖維者，稱為直接染料(substantive dyes)。(2)凡須用媒染劑，始能染用者，稱為需助染料(Adjective dyes)。

凡因媒染劑而得染于纖維之上者，此係完全一種化學現象，如於同一纖維之上，而直接染料能染之者，則不僅為化學現象，物理現象如黏和、收吸、電合，以及毛細管上升，皆與焉。

至于不溶染料之染法，須用特別手術，茲舉靛青為例，以說明之如下：—

靛藍(indigo blue)不溶于水，然若使之還原，則變為一種極易溶解之化合物，是為靛白(indigo white)：—



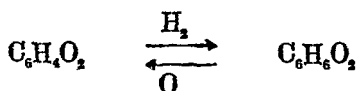
靛藍 (不溶)

靛白 (易溶)

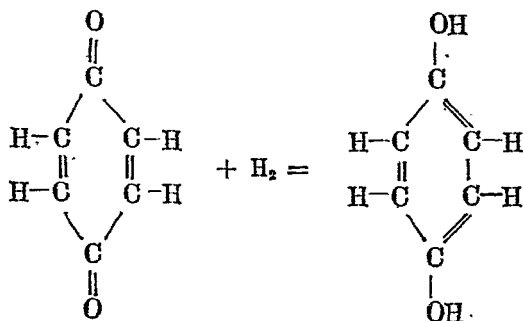
于染靛青之時，先將靛青置于水內，加葡萄糖與氫氟化鈉，或硫酸第一鐵與氫氟化鈉，以使靛青還原，而成靛白，則成靛白之水溶液，然後將欲染之纖維浸過此溶液，則靛白滲入纖維細管之中，取出而露之空氣，纖維上之靛白，復經氯化而成靛藍，遂固着于纖維之上。

二氫輪質式說 (Quinonoid theory)

于各種色基之中，尤以醌根 $>C=O$ 為常見，因其存于各種二氫輪質中也，通常之二氫輪質為黃色，還原則變為對二氫輪質 $C_6H_4O_2$ ，且此種變化乃可逆的反應，換言之即對二氫輪質亦易受氯化而復成二氫輪質也：—



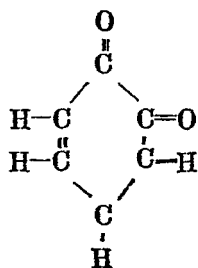
于上之變化時，其分子中原子間之聯結狀態，同時亦起變更，可以式表之如下。



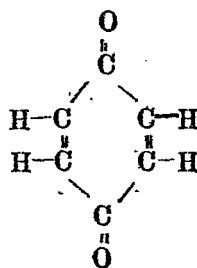
故對二氫輪質為二氫輪質之白色成分物，因

之即使用此變化常使染料還原而成白色分成物，然後更使白色分成物復氯化而成原來之染料。故于染料之分子中，必有與二氮輪質相同，或類似之原子組織如 $>C=O$ 根者也。

二氮輪質，凡有二種，一為鄰二氮輪質，一為對二氮輪質，



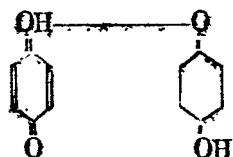
鄰二氮輪質



對二氮輪質

染料之有鄰二氮輪質構造者稱為鄰二氮輪質式染料，其有對二氮輪質式構造者，稱為對二氮輪質式染料。染料之二氮輪質式說，能使染料與其白色分成物構造上之不同表明，且能表明染料中色基有未飽和之性質，與乎助色基于分子中所佔位置之影響，蓋助色基常佔鄰位及對位也。

近來維耳司推德氏 (Willstätter) 之研究，謂有某類染料，其有色之故，乃由于二種分子之結合，即二氮輪質與其還原分成物互相結合而成一種新分子也，此染料屬於二氮輪質代二氮輪質 (quinhydrones) 類之最單簡者，其構造如下：—



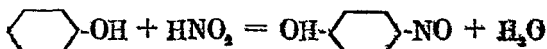
于上之構造式中，其氮原子爲四價，此一特點也。

按之色基構造說，染料可以分爲十八類，其次序如下：—

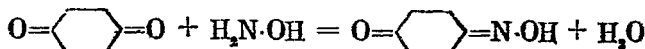
- I 亞氮氨基染料(nitroso dyes)
- II 氮氨基染料(nitro dyes)
- III 氮輪質染料(Azo dyes)
- IV 醛雙氮氫基質類染料(hydrazone dyes)
- V 二輪基代二碳羧質分成物質染料(Stilbene dyes)
- VI 二輪基代二碳矯質類染料(Diphenylmethane dyes)
- VII 三輪基代一碳矯質類染料(Triphenylmethane dyes)
- VIII 氮代二輪基代一碳矯質類染料(Xanthene dyes)
- IX 刺戟鹼類染料(Acrydine dyes)
- X 九碳一氮異輪質類染料(Quinoline dyes)
- XI 二氮八碳稠輪質類染料(Quinoxaline dyes)
- XII 硬煤精染料(Anthracene dyes)
- XIII 二輪基氮氫基質類染料(Diphenylamine dyes)
- XIV 生色精黑色染料(Aniline black)
- XV 靛青及靛青類染料(Indigo & indigoid dyes)
- XVI 硫氮質染料(Thiazol dyes)
- XVII 硫染料(Sulphur dyes)
- XVIII 氮化二輪基類染料(Xanthone dyes)

I 亞氮基染料 (Nitroso-dyes)

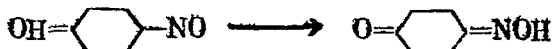
當氮基代輪質與亞硝酸起作用時，則生成亞氮基分成物其中亞氮基對於氮基佔鄰與對之位置。



亞氮基代氮基輪質亦可由氮基氮基質與二氮輪質之作用製成。因此氮基氮基質亦可視為二氮輪質之氮基氮基質，故又名二氮輪質氮基氮基質 (Quinone-oximes)。



其實真正之亞氮基代氮基輪質，可以立即變為二氮輪質氮基氮基質——

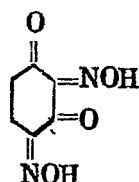


亞氮基代氮基輪質之構造式有二，即

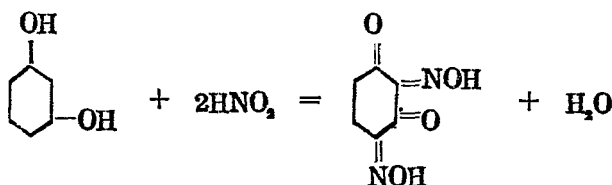


是也。然據其因氮基氮基質而變為雙氮基氮基質 (dioxime) 之事實觀之，此可視為傾向第二式之證據。故有鄰二氮輪質氮基氮基質及對二氮輪質氮基氮基質二種，咸為有色之物質，其鹽類之色較之更深。鄰二氮輪質與金屬氮化物結成不溶解之媒染鹽。此類染料須與金屬媒染劑同用方可，最常用之媒染劑，為氫化第二鐵，能染成極深之綠色。

二亞氮基樹脂質 (Dinitrosoresorcinol)

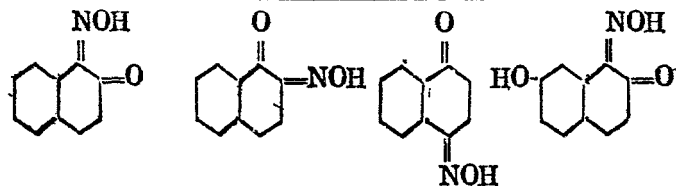


此染料由樹脂質 (Resorcinol) 在水溶液中與新發生時之亞硝酸起作用而成。



結晶為褐色之小片，溶于 115° 。以氰化第二鐵為媒染劑，則染成橄欖色之綠色。市上所售者其商名為固體綠 (Solid green)，一名俄國綠 (Russian green)，又曰亞耳沙斯綠 (Alsacian green)。

亞氮氨基代氮氯石腦油精 (Nitrosonaphthols)

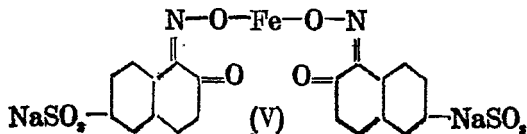


(I)
gambin Y

(II)
gambin R

(III)

(IV)
Dioxin



Naphthol green B

氫氮代石腦油精與新發生之亞硝酸起作用，則生成亞氮氮基代氫氮石腦油精：由 β -氫氮代輪質，則得 α -亞氮氮基- β -氫氮代石腦油精(I)而由 β -氫氮代石腦油精，則得 β -亞氮氮基- α -氫氮代石腦油精(II)，及 α -亞氮氮基- α -氫氮代石腦油精(III)。第四種(IV)則由2,7-二氮化石腦油精(2,7-dioxynaphthalene)與亞硝酸之作用而成。至于第五種(V)則由雪扶氏之 β -氫氮代石腦油精一[硫酸(β -naphthol monosulphonic acid of Schäffer)起亞硝酸化而成。

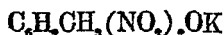
II. 氮氮基染料 (Nitro-dyes)

凡氮氮基染料，皆有氮氮色基(NO_2 chromophore)。其含一個氮氮基之分成物，普通皆無色，或微有顏色；然若所含氮氮基之數增加，則色亦加濃。欲令此等有色物質變為染料，則須加入助色基(Auxochrome)方可。而酸性助色基尤為相宜，蓋能增其所含氮氮基之力也。反之，鹼性助色基適足以抵消氮氮基之酸性，因而遂減染色之力。此即氮氮基染料多為氫氮代輪質，氫氮代石腦油精或其硫酸之分成物之原因也。

一氮氮基氫氮代輪質為有色之鹽類，然不能用作染料。惟二氮氮基或三氮氮基氫氮代輪質方能染物，其分子中氮氮基與氮氮基之相對的位置，有極大之影響。當其在鄰對二位置時，最

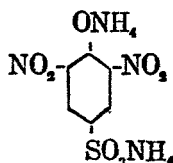
爲適宜。因此氫氨基染料亦可視爲鄰-氫氨基代
 氫氨基輪質及對-氫氨基代氫氨基輪質之分成物。

維多利亞橙黃(Victoria orange)



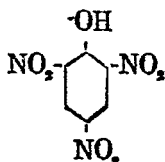
此爲二氫氨基代鄰-木油質與二氫氨基代
 對-木油質二種鉀鹽之混合物。由木油質硫酸
 之硝酸化而成。近已證明此物有毒。故不能
 用爲食品着色之用。以之染毛質及絲質則成
 黃色。

福拉服林(Flavaurine)



此爲二氫氨基代氫氨基輪質對-硫酸之銨
 鹽。由一氫氨基代氫氨基輪質對-硫酸與硝酸
 之作用而成。又名爲新黃(New-Yellow)。

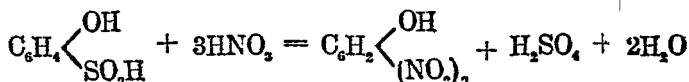
苦味酸(Picric acid)



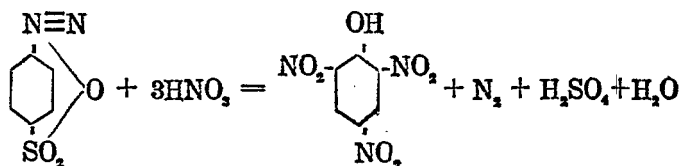
此爲人造染料之最古者。當硝酸與許多有
 機物質如皮、革、蘆薈(Aloes)等起作用時。則
 得此物。于一七七一年時渥耳夫氏(Woulfe)用
 硝酸與靛之作用製成之。且已知其有染絲成黃
 色之性質。

其後一七九九年渥耳太氏(Welter)亦由硝酸與絲毛之作用,製之成結晶體。因其味甚苦,故名苦味酸。至羅倫氏(Laurent)始定其構造為三氫氮基代氫氮輪質。

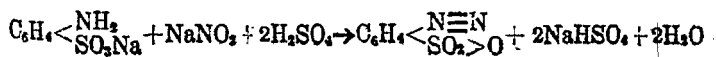
苦味亦可由氫氮代輪質或其分成物,如鄰-氫氮基代氫氮輪質,對-氫氮基代氫氮輪質,二氫氮基代氫氮輪質,氫氮代輪質磺基酸等,之硝酸化而成。此法為雪米特(Schmidt)及格魯遲(Gtutz)二氏所發明,工業上多用之,其程序與氫氮代輪質之製造相似,取等量之氫氮代輪質與比重1.84之硫酸共熱之至 100° ,則成氫氮代輪質對-磺基酸。再加過量之硝酸,而于加硝酸時不停攪動,則得苦味酸,冷之,則結晶而出。然後吸乾之,洗之以水,更重結晶以使其純淨。其變化可以下式表之一



苦味酸亦可由硝酸之作用于二氫代輪質磺基酸*而製得之,其反應可以下式表之:—



* 二氫代輪質磺基酸可用下法製之:—

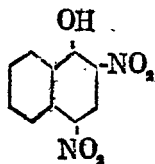


苦味酸爲黃色結晶體，熔于 $122^{\circ}.5$ 難溶于冷水中；熱水及醇內較易溶之。苦味酸常成有色之鹽類。而其鉀鹽因微溶于水，故較重要。當其與鹼性還原劑如硫化銻之類相作用時，則易變苦味酸基氫氫基質酸(Picramic acid)，或即二氫氫基氫氫基代氫氫輪質 $C_6H_3OH [1]NH_2 [2](NO_2)_4 [4&6]$ 此物。用於製造氫輪質染料。

當苦味酸鉀與靑酸鉀起作用時，則成異性紫酸(Isopurpuric acid) 而呈深紅色，其銻鹽名曰溶解格倫拉 "Grenat Soluble" 者，曾用以染絲毛成紅褐色。

苦味酸常用以染絲毛成黃色，但不耐日光及水洗，故此酸現已不用，惟常以之加于他染料中，以爲增強其色之用。然通常用以製造炸藥如法國炸藥曼里尼脫 (Melinite) 利蒂脫 (Lyddite)，及希麻司 (Shimose) 之屬，並可用以救治火傷。

馬西亞氏黃 (Martius yellow)

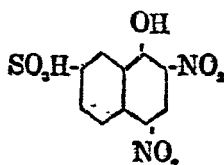


一名曼切斯特黃 (Manchester yellow) 或石腦油精黃 (Naphthalene yellow)，或氫氫基代石腦油精黃 (Naphthylamine yellow)，爲二氫氫基代-氫氫石腦

油精。一八六四年馬西亞氏始發明工業上之製法，用硝酸作用於 α -氫氮代石腦油精或二氫代石腦油精而成，亦可由 α -氫氮基代氫氮石腦油精，亞氫氮基代氫氮石腦油精，氫氮石腦油精二種，經(1,2,4)之硝化而成，此法工業上適用之，其硫酸基為氫氮基所置換。

馬西亞氏黃結晶成金黃色之針狀體，熔于 138° 。其鹼性鹽甚為穩固，因其係強酸並可分解碳酸鹽也。能染絲毛成艷黃色，但因其有揮發性，故不耐熱力及水洗。其重要用途即以着食品之色，如通心麵(Macaroni)及細麵(Spageth)之類。

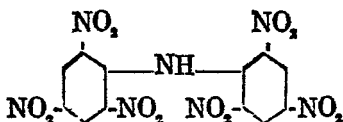
氫氮代石腦油精黃(Naphthol yellow)



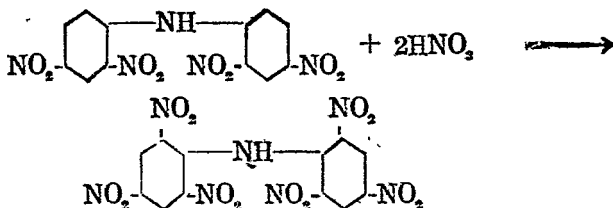
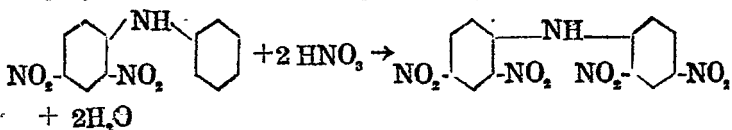
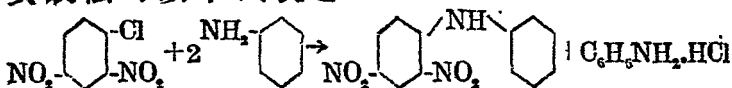
亦稱香櫞色黃(Citronine)。為馬西亞黃之硫酸基成分物，由 α -氫氮代石腦油精三硫酸基起硝化而成。于此反應中，在2, 4二處之硫酸基為氫氮基所置換。其他製法即令 α -氫氮代石腦油精，硫酸化使之成1,2,7-與1,4,7-氫氮代石腦油精二硫酸基，然後再加亞硝酸與硝酸即得。

商業上所製者為其鉀鹽 $C_{10}H_6(NO_2)_2(OK)SO_3K$ ，所染成之黃色，較馬西亞黃所染者稍耐日光。

暹蘭西亞橙黃(Aurantia)



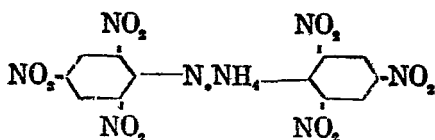
此為二輪基氫氨基質之六氫氨基生成物。其製法可以下式表之：—



此六氫氨基代二輪基氫氨基質為一八七三年科拍氏(Kopp)所發明。科拍氏稱之曰欖撒黃“Kaisergelb”。

此物中二輪基氫氨基質之鹼性效能，為其分子中聚集之六個氫氨基之酸性所勝，遂致六氫氨基代二輪基氫氨基質成為真正之酸，其分子中或與聯結之氫，可為金屬所置換而成鹽類。

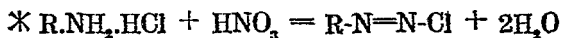
喔蘭西亞橙黃在醋酸中結晶成檸檬黃色之三稜形，熔于238°，其鹽類之色甚深，商業上所製者為其銨鹽結成紅褐色之針狀晶。—



能染絲毛成橙黃色。然自氫輪染料發明之後，此物已不復用矣。

III 氫輪質染料 (Azo-dyes)

氫輪質染料之色基為 $N=N$ 。當芳香族第一氫氫基質之鹽類與新發生之亞硝酸起作用，則生成輪質之二氧化物 (Diazo-compound):—



此等輪質之二氫鹽類為無色之物。如與氫氫基質或氫氫代輪質相結合，則生成許多不同之染料。此等氫氫基質或氫氫代輪質類由六碳輪質，石腦油精，或其與硝酸，成鹽原素酸，硫酸等之分成物得來。

氫輪質染料之製法其手續可分三步：—

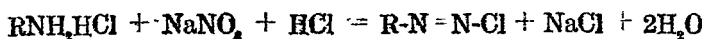
(1) 第一氫氫基質之二氫化作用 (Diazotisation)
 (2) 輪質二氫化合物與氫氫基質或氫氫代輪質之結合作用 (Coupling)。

(3) 于生成染料之溶液中使之沉澱 (Precipitation)

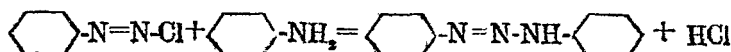
(1) 第一氫氫基質之二氫化作用此即由新發生之亞硝酸與氫氫基質鹽類之作用，使之變為相當之輪質化合物。所用之亞硝酸由鹽酸與

* R 代表芳香族輪基

亞硝酸鈉之分解而來——

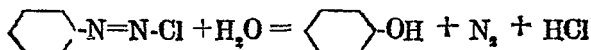


其作用極快，時或立即發生。且其生成物之量，與理論上應得之量相近。于簡單之氫氨基質如生色精，氫氨基代七碳輪質等之二氧化時，須加過量之礦物酸；* 否則于其反應時生成之輪質二氧化化合物，將與尙未變化之氫氨基質起作用。如生色精之起二氧化作用時，如用酸稍少，則生成二氫輪質代氫氨基輪質(diazo-amido-benzene)——



如溶液中發現黃色沉澱物，即此物生成也。欲免去此種副作用，須令溶液有充分酸性，如加三至四分子之鹽酸即可(照理論只加二分子)。

當起二氧化作用時，其溫度須在零度左右。蓋輪質二氧化化合物甚易分解。許多輪質二氧化化合物，于零度上幾度時，即已分解。然亦有將近百度時，尙能穩固者(如蓮馨花黃 primuline)。其分解時放出氮，而生成氫氮代輪質：—



工業上之方法，即加必需量之礦物酸(二三或四分子)于氫氨基質溶液中，而傾之入桶內桶中，置備攪拌器(Stirrer)，以便攪拌。然後冷之至十度左右，待其溫度低降後，始緩緩加入亞硝酸鈉

* 礦物酸(Mineral acid)即鹽酸硝酸之類

之溶液。欲知亞硝酸之過量與否，可滴數點溶液于浸有碘化鉀與澱粉之吸水紙上，如點邊現深紫色，即可也。

于氫氫基質起二氫化作用時，如氫氫基質時之鹽類，只微溶于水（如氫氫基代石腦油精，雙氫氫基代雙輪基質等），則須使之成細粉狀而混懸于酸中，加入亞硝酸鹽即可增其溶度，而終成爲輪質二氫化合物。

(2) 輪質二氫化合物與氫氫基質或氫氫代輪質之化合作用。此視其所與化合之物爲氫氫代輪質，或氫氫代石腦油精，或其硫基酸，抑爲氫氫基質，而方法不同。茲分述之如下。

于第一種情形時，（即所用者爲氫氫代輪質，氫氫代石腦油精，或其硫基酸）其化合作用可于鹼性溶液中行之。因若此則其生成物可溶解于餘量之苛性鈉中。所用鹼質之量，必須稍多，俾作用完成時，其液尙帶鹼性。

于第二種情形時，溶解氫氫基質于淡酸中，而于酸性或中性溶液中令其化合。惟于所用者爲氫氫基代硫基酸時，則溶之于鹼質中；再于中性或酸性溶液中起化合作用。

工業上之方法，則溶解所欲化合之物于溶液中，而置此溶液于木桶內。此桶之位置稍低于容置輪質二氫化合物之桶，則輪質二氫化合物由高桶之龍頭(tap)而流入低桶中。桶中置備攪

拌器以便宜於化合時攪拌其溶液。此染料之生成頗快，常于生成時放熱。取溶液微溫之，放置若干時後，則其變化即完成。

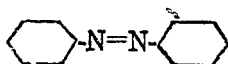
(3) 染料之沉澱 由上法生成之染料常不自行沉澱，故常加氫化鈉使之沉澱而出。此法格里斯氏 (Griess) 已用之。有時染料之酸不溶于水，則加礦物酸以使之沉澱，此法殆常通用。

于工業上常加食鹽于染料之熱溶液中而攪拌之，則食鹽速即溶化。頃之，染料即沉澱而出，或為結晶狀，或為粒狀，如取此液之一滴置吸水紙上，則見其沉澱之四周常有有色之光輪。若其色不再減淡，即無須再加食鹽繼續攪拌其溶液，待其完全冷後始濾之。然後置于熱氣爐或真空爐內乾燥之。待其既乾後，乃置于磨器中研碎之。取之與色標比較，攪入硫酸鹽糊精 (Dextrin)，即成市上所售之染料。

氫輪質染料按其所含色基之數，分為一氫輪質染料，二氫輪質染料，三氫輪質染料等，茲分論之。

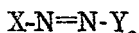
A. 一氫輪質染料 (Monoazo-dyes)

最單簡之一氫輪質染料為氫輪質 (Azo-benzene)



此物雖為紅色，然不能用作染料。欲其變為染料，必須加入助色基方可。氫輪質之磺基酸為微弱

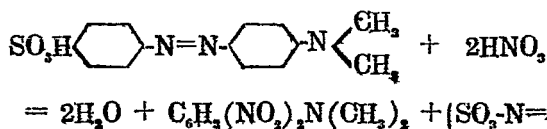
之染料與羊毛有微弱之化合力。然氫輪質之氫氨基質、矯基氫氨基質 (alkyl-amino-) 氫氨基 (OH) 分成物，則為真正之染料。皆由輪質之二氫鹽類與氫氨基質或氫氨基化合物，或其分成物作用之製成。一氫輪質染料之共通公式為



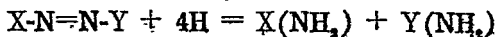
式中 X 代表製成輪質之二氫鹽類中之矯基氫氨基根。Y 代表與輪質二氫鹽類結合之氫氨基或氫氨基代輪質根。

一氫輪質染料之有酸性作用或鹼性作用，視其與之化合之助色基而定。凡由氫氨基代輪質或其硫酸得來者，皆可溶于鹼質中。此鹼性溶液之色，常與其原來物質之色不同。此性質可于指示劑見之（如向日葵精等是）。

濃硫酸可溶解氫輪質染料，而成有色之溶液。濃硝酸亦可分解氫輪質染料；此變化常利用之，以求氫輪質之構造，如下式所示——



氫輪質染料之其他重要反應，即其與還原劑之變化。于此反應中，染料為其消毀：——



此反應亦可用以確定氫輪質染料之構造。常用之還原劑為鋅與鹽酸，鋅與磷精，鋅與苛性鈉，錫

與鹽酸、氫化銻、氫硫化鈉(NaHS)等。

一 氫輪質染料可分為二類：—

(1) 由任何氫氫基質之輪質二氫鹽類，與輪質碳氫化物之氫氫基或氫氫基分成物化合而成者。于此類中，共通公式內之 Y 代表氫氫基質氫氫代輪質，或其分成物。

(2) 由任何氫氫基質之輪質二氫鹽類，與石腦油精之氫氫基或氫氫基分成物化合而成者。于此類中，共通公式內之 Y 代表氫氫基代石腦油精，氫氫代石腦油精，或其硫酸及其他之分成物。

又若共通公式內之 Y 為氫氫基質化合物，則稱之曰氫氫代氫輪質染料。若 Y 為氫氫基化合物，則稱之曰氫氫基代氫輪質染料。

(1) 一氫輪質染料 $X-N=N-Y$ ，其中 Y 為六碳輪質分或物者，輪質之二氫鹽類與氫氫基質或氫氫代輪質之化合，常按下之三律：—

1. 如對於助色基 OH, NH, NR₂ 為對位之處為空虛者，則與之化合之物即佔此位。

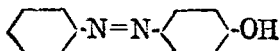
2. 如上述之對位已被佔據，則與之化合之物即佔鄰位。

3. 如鄰對二位均已佔據，則不能發生化合。對於上述三律亦有例外。有時當對位已被佔據，雖鄰位未佔，亦不能有化合(第二律之例外)。如二分一碳羧基對雙氫氫基二分一碳羧基代雙

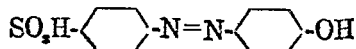
輪基質(dimethyl-para-toluidine),二分一碳矯基對氮代生色精(dimethyl-para-bromaniline),二分一碳矯基代生色精硫酸(dimethyl-sulphanilic acid)等,皆不能與輪質之二氫鹽類化合是也,並且如對位已爲一不穩定之根所佔,則于化合時即消除此根而代其位置。例如對-氫氮基代安息酸(paraoxybenzoic acid),二分一碳矯基對-氫氮基代安息酸(dimethyl-para-amido-benzoic acid),甚至四分一碳矯基二氫基二輪基代一碳矯質(tetramethyl-diamido-diphenyl-methane)等,皆能與輪質之二氫鹽類化合,而消去碳酸或一碳醛。(Formaldehyde)。

(甲) 氫氮代氫輪質染料(Oxyazo-dyes)

氫氮代氫輪質(Oxyazobenzene)



此爲最單簡之氫氮代氫輪質染料。由輪質二氫鹽類與氫氮代輪質于鹼性溶液中化合而成。或由生色精與亞氫氮基代氫氮輪質之結合亦可製得之。結晶成橙黃色之針狀體,熔于 151° 。當其與發煙硫酸起作用時,則生成一硫酸酸:—



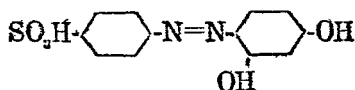
此物亦可由二氫代生色精硫酸(diazosulphanilic acid)與氫氮代輪質之化合而成。其鈉鹽即多羅波林黃(Tropeoline Y),染羊毛成黃褐色。

二氫氮代氫輪質(Dioxyazobenzenes)

二氫氮代氧輪質有二種：一爲對稱的，一爲不對稱的。

對稱的二氫氮代氧輪質，由氮化其相當的氧輪質化合物(hydrazo-compound)而成。此物不甚重要。

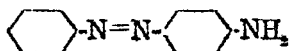
不對稱的二氫氮代氧輪質，由輪質二氧鹽類與樹脂質之化合而成。發煙硫酸變之爲對硫酸



此物亦可由二氧代生色精硫酸與樹脂質化合而成。其鈉鹽即多羅波林橘黃(Tropeoline O)，又名樹脂質黃(Resorcine yellow)染羊毛成紅黃毛。

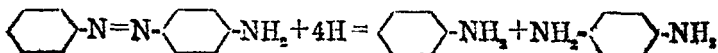
(乙) 氧氮基代氧輪質染料(Amidoazo-dyes)

氧氮基代氧輪質(Amido-azo-benzene)



此爲最單簡之氧氮基代氧輪質染料。由二氧輪質代氧氮基輪質，于有過量之生色精同在時，起分子內部之移換而成。

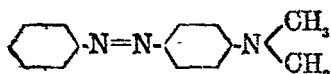
氧氮基代氧輪質之酸鹽，又名生色精黃(Aniline yellow)，曾用以染羊毛。然現已不用，惟用作製造對亞輪基(paraphenylene)之原料而已——



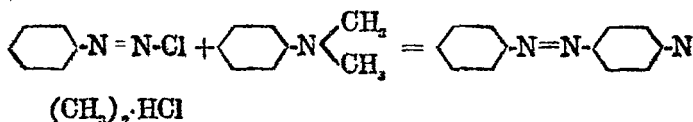
當氧氮基代氧輪質與發煙硫酸起作用時，

則生成一磺基酸與二磺基酸之混合物,其鈉鹽即酸黃(yellow acid G),或新黃(New yellow),或固體黃(Solid yellow),

二分一碳矯基代氫氫基氫輪質 (Dimethyl-amino-azo-benzene)

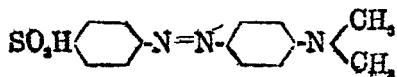


此由輪質二氫鹽類與二分一碳矯基代生色精之化合而成—



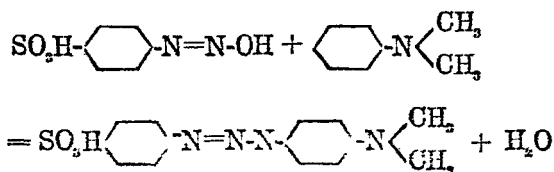
此二分一碳矯基代氫氫基氫輪質之鹽酸鹽,爲紫色針狀體。然二分一碳矯基代氫氫基氫輪質本身,則爲黃色塊狀結晶;用以着奶油之色,故又名奶油黃(Butter yellow)由二氫代生色精磺基酸與二分一碳矯基代生色精化合而成之磺基酸,即所謂向日葵精是也。其磺質鹽有第三橙黃(Orange III),多羅波林D(tropeoline D),及一碳矯基橙黃(Methyl-Orange)等,能染羊毛成黃色,並用作指示劑。

向日葵精(Helianthine)



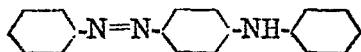
此即二分一碳矯質代氫氫基氫輪質 (Dimethyl-a.

mino-azo-benzene sulphonic acid)。混和二氧化生色精
 磺基酸與二分一。碳矯基生色精之鹽酸鹽之水
 溶液，即可得之一



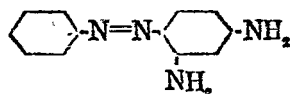
其鈉鹽即一碳矯基橙黃，為極鮮艷之橙黃色粉。能溶于熱水中，成黃色溶液。如加入酸類，則變為紅色。故用作指示劑。然極少用作染料，因其遇酸即變色也。

輪基代氫氫基氫輪質(Phenyl-amido-azo-benzene)

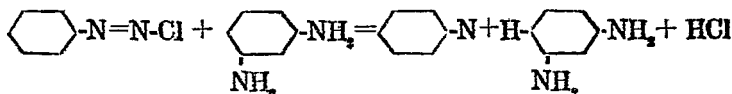


其磺基酸為格里斯(Griess)韋特(Witt)勞星(Roussin)三氏於一八七六至一八七七兩年間，同時由二氧化生色精磺基酸與二輪基氫氫基質之化合得之。其醜質鹽類即第四橙黃(Orange IV)二輪基橙黃(Diphenyl orange)，新黃(New yellow)等。同法二輪代間生色精磺基酸(Diazometanilic acid)即生成間生色精磺基酸黃(Metanilic yellow)。克南希特氏(Knecht)於使二輪基氫氫基質橙黃與硝酸起作用時，得氫氫基分成物數種，即氫輪質黃(Azo-yellow)，氫輪質黃醜(Azoflavine S)，印地安黃(Indian yellow)，香櫞色黃(Citronine)等。

橘紅色染料(Chrysoidine)

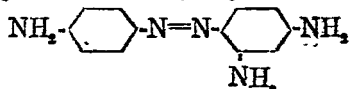


此爲克羅(Caro)與章特(Witt)二氏所發現。即由氫化二氧輪質(diazobenzene chloride)與間-亞輪基雙氧氨基質之化合得之——



此物爲黃色針狀結晶。能成二種鹽類。然只其單酸鹽(monoacid salt)乃爲穩定。市上所售者。即其氫化物。能染絲及羊毛成橘紅色。惟欲染棉布。須用樹皮精(tannin)爲媒染劑方可。

三氧氨基代氧輪質(Triamido-azo-benzene)

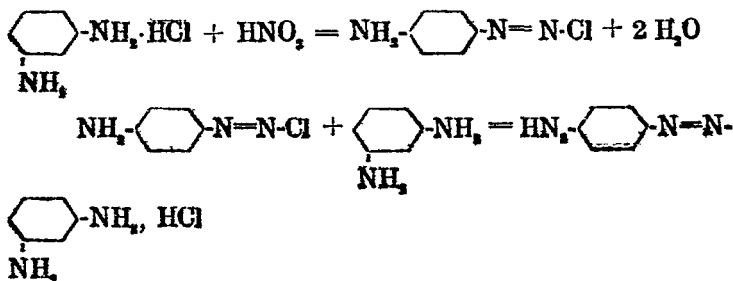


此爲一八六四年馬西亞氏(Martius)由間-亞輪基雙氧氨基質(Metaphenylenediamine)與新發生之亞硝酸起作用而得之。一八六六年德耳氏(Dale)始發明其工業上之製法于英格蘭。于此反應中。有三氧氨基代輪質(triamidobenzene)與一種輪質二氧化合物之混合物生成。此輪質二氧化合物之鹽酸鹽。即商業上之俾士麥棕(Bismark brown), 佛蘇文(Vesuvien), 亞輪基褐色(Phenylene brown), 曼切斯特褐色(Manchester brown)。

三氫氨基代氫輪質爲鹹性染料。染羊毛皮革及棉花(此須用樹皮精爲媒染劑)成褐色。現今猶用之。

製造三氫氨基代氫輪質之變化其理如下：—

當間-亞輪基雙氫氨基質鹽酸鹽與亞硝酸起作用時前者之一半變爲輪質二氫化合物此更與未起變化之一半起作用而生成染料：—

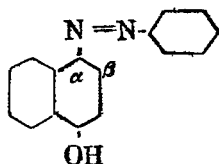


(2) 一氫輪質染料X-N=N-Y,其中Y爲石腦油精分成物者,

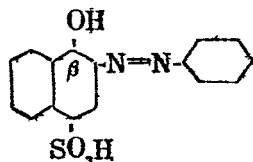
此類染料由任一輪質二氫鹽類與氫氮代石腦油精、氫氮基代石腦油精或其分成物之化合而成。其化合常依下之二律：—

1 如與之化合者爲 α -氫氮代石腦油精、 α -氫氮基代石腦油精或其[硫]基酸。而其中對於氫氮基或氫氮基爲對位(即 α 位)之處,及與此鄰接之 β 位,皆未佔據則化合時輪質二氫基即佔此對位。然若 α 、 β 二位之一已被佔據,則輪質二氫基即佔鄰位(即 β 位)至若此鄰位亦已被佔則不能

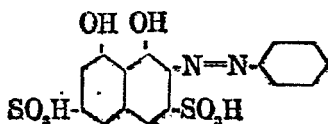
有化合作用。茲更舉例以說明之：如氫化二氧輪質與 α -氫氮代石腦油精化合，則生成二氧輪質 α -氫氮化石腦油精：—



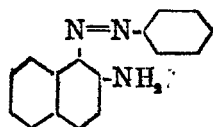
又氫化二氧輪質與 α -氫氮代輪質磺基酸 (α -naphthol sulphonic acid of Neville-Winther) 化合，則生成下之輪質氧化物：—



又如氫化二氧輪質與 (Chromotropic acid) 化合，則生成下之輪質氧化物：—



2. 如與之化合者為 β -氫氮代石腦油精， β -氧氮基代石腦油精，或其磺基酸，則化合時輪質二氧基即佔鄰接氫氮基或氧氮基之 α 位；但決不佔 β 位。然若前之 α 位已被佔據，則不能有化合作用。例如 β -氧氮基代石腦油精與氫化二氧輪質化合，則生成



總而言之， α -氫氮代輪質與 α -氫氨基代輪質能生成對氫氮基或對氫氨基輪質氫化物，與鄰氫氮基或鄰氫氨基輪質氫化物，惟視輪質二氫基所佔位置與助色基為對或鄰之位置耳。然 β -氫氮代輪質或氫氨基代輪質之分成物則只能為鄰輪質氫化物。概言之，此皆染色最佳之鄰位分成物也。

(甲) 氫氮代氫輪質染料

凡未起硫酸化(non-sulphonated)之輪質二氫鹽類與氫氮代輪質化合而成之輪質氫化物，皆不溶于水。多種已曾用以着塗脂(Grease)與肥皂之色，或用特種方法以染纖維。如欲變之成可溶染料，必須加入一個或多個硫酸基根于其分子內。然直接之硫酸化作用常生成幾種異性體之混合物，故不如用下之任一方法之為愈也：—

1. 二氧化硫基酸(diazo-sulphonic acid)與氫氮代石腦油精之化合。

2. 輪質二氫化合物與氫氮代石腦油精硫酸基之化合。

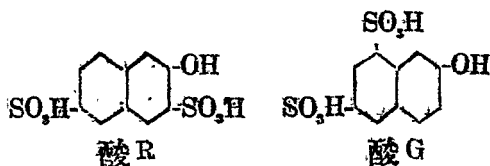
3. 二氫代硫酸基酸與氫氮代石腦油精硫酸基之化合。上之三法能製成多種染料。茲略示數種如下：—

染料中名	染料西名	起二氫化之毒 氫基質	與之化合之 物	染之羊毛上 之色
第一橙黃或多羅 波林000	Orang J or Tropeoline 000	生色精	α -氫氫代石 腦油精	橙黃
靛輪質克羅散因 或多羅波林0000	Azocroceine or Tropeoline 0000	生色精	勒溫二氏酸	磚紅
靛輪質克羅散因 2R	Azocroceine 2R	氫氫基代八碳 輪質	勒溫二氏酸	紅色
宋丹褐色染料	Sondan brown	α -氫氫基代石 腦油精	α -氫氫代石 腦油精	棕色
靛輪質一榴平	Az-rubine S	氫氫基代石腦 油精	勒溫二氏酸	紅色
靛輪質暗色染料	Azoesine	鄰-氫氫基代 大茴香酸	勒溫二氏酸	紅紫

β -氫氫代石腦油精之分成物

許多從 β -氫氫代石腦油精得來不溶化之輪質氧化物頗甚重要。如對-氫氫基代輪質-二氫代- β -氫氫代石腦油精，或對-氫氫基代生色精紅 (p-nitraniline red)，與石腦油精二氫代 β 氫氫代石腦油精，或氫氫基代石腦油精紅色染料 (Bordeaux of naphthylamine) 等是也。此等不溶化染料之染法，須先使欲染之棉貨浸飽鈉化氫氫代石腦油精之溶液，然後再浸之于二氫代對-氫氫基代生色精或二氫代石腦油精之溶液中，色即染成。

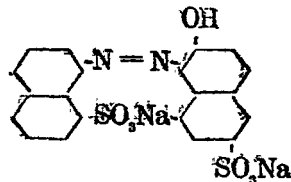
欲得能溶化之染料必用克羅散克酸 (Croceic acid) 如一硫基酸等。而最常用者尤為二硫基酸 R，與二硫基酸 G。雖酸 R 與酸 G 之不同，惟在其分子中硫基酸根位置之不同，然以同一之輪質二氫化合物與酸 R 或酸 G 化合而染成之物，其色乃各異：—



大抵用 β -氫氮代石腦油精硫酸基酸 R 所得之色，于光帶中向紫色部加深。而酸 G 與輪質二氧化物化合，則得輪質系橙黃染料，用酸 R 則成紅色染料（R 與 G 為德文 Rot [紅] 及 gelb [黃] 之第一字母）。

此類染料極多，如邦蘇染料 (Ponceau)，猩紅色染料 (Scarlets) 等屬之。

結晶之邦蘇染料其構造式如下：—



染料中名	染料西名	起二氯化之 無基質	精 物	與之化合之 物	染于羊毛上 之色	
飽黃色染料	Orange Croceine Orange brilliant	生	色	精	雪發氏酸	橙 黃
橙黃色 G 染料	Orange G	生	色	精	酸 G	橙 黃
邦 蘇 2 G	Ponceau 2G	生	色	精	酸 R	紅 橙
第三橙黃色染料	Orange III	鄰一羥氨基代 主色精		酸	R	橙 黃
邦 蘇 G	Ponceau G	羥氨基代七 輪質		酸	G	橙 黃

5 蘇 R T	Ponceau RT	α-氨基代石腦油精	七磺基	酸	R	橙	登
星紅色 GR 染料	Scarlet GR	α-氨基代石腦油精	八磺基	雪發氏酸*	黃	紅	紅
5 蘇 2 R	Ponceau 2R	α-氨基代石腦油精	八磺基	酸	R	紅	色
5 蘇 G	Ponceau G	α-氨基代石腦油精	八磺基	酸	G	橙	黃
5 蘇 3R	Ponceau 3R	α-氨基代石腦油精	八磺基	酸	R	紅	色
波都紅 B 染料	Bordeaux B	α-氨基代石腦油精	八磺基	酸	R	T	色
5 蘇 (結晶)	Ponceau Crystallised	α-氨基代石腦油精	八磺基	酸	G	T	色
二橙黃色染料	Orange II	α-氨基代石腦油精	七磺基	酸	R	橙	黃
角散林	Roccelline	α-氨基代石腦油精	七磺基	酸	R	紅	色
5 蘇 (眩耀)	Ponceau brilliant	α-氨基代石腦油精	七磺基	酸	R	紅	色
5 輪賓榴平 2B	Azorubine 2B	α-氨基代石腦油精	七磺基	酸	R	紅	色
克羅散因 3BX	Croceine 3BX	α-氨基代石腦油精	七磺基	酸	R	紅	色

欲令 α-氨基代石腦油精起二氯化作用，只須加之于淡鹽酸內，再加亞硝酸鈉然欲使之溶于淡酸中，必須先製之成 α-氨基代石腦油精鹽酸鹽方可。製之之法，即例如溶化一百克之 α-氨基代石腦油精由四百至五百克之熱醇內，再加多量之濃鹽酸然後取生成之鹽酸鹽乾燥之，即得。

取上法製得之鹽酸鹽十八分而溶之五百分之水內，更加入二百分之 $\frac{N}{10}$ 鹽酸；俟于完全溶

* Schaeffer acid 雪發氏酸

+ Bordeaux 法國紅色酒名，以產 Bordeaux 故名

化後，冷之至零度；然後加七分之亞硝酸鈉（溶于五十分之水中者），以使之起二氯化作用。十五分鐘後，傾其溶液于下之溶液中，一即四十分之鹽 G，溶于七百分之水；水中溶八分之苛性鈉是也。依上手續製之，則染料緩緩結晶而出；澄清之，吸乾後，即得。

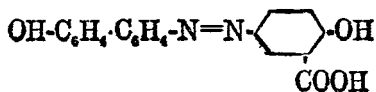
α -氫氫基代石腦油精之二氯化作用亦可依下法行之。即加 α -氫氫基代石腦油精鹽酸鹽于 $\frac{N}{10}$ 之鹽酸二百分中；再于零度溫度時，加一百分之亞硝酸鈉溶液（七克之亞硝酸鈉溶于一千立之水中者），則此鹽酸鹽緩緩溶化。其第二步與上法同。

氫氫基代氫輪質分成物 (Amidoazo-devivatives)

此類分成物不甚重要，然其最有趣味者，即所謂阿色列代換 (Orseille substitution)。此爲一八七八年勞星 (Roussin 與波阿利亞 (Poirrier) 二氏所發明。即使二氫代對氫氫基代生色精與氫氫基代石腦油精硫酸化合是也。

用媒染劑之一氫輪質染料 氫氫基代碳酸基酸 (Amino-carboxylic acid) 之二氫分成物，與氫氫基質及氫氫代輪質之化合，與夫輪質二氯化物與此等酸類之化合，皆生成一氫輪質染料，以鉻爲媒染劑，可染羊毛。此種用媒染劑之染色，于由水楊酸分成之染料中尤常遇之，如茜草色精黃 R，及茜草色精黃 GG (黑斯脫氏 H \ddot{u} chst 所發現) 即

由水楊酸與對-氫氫基代二氫輪質及鄰-氫氫基代二氫輪質之化合得來。又如雙氫氫基質黃色染料 (diamine yellows) 亦由二氫代安息酸 (diazobenzoic acids) 與水楊酸之化合而成。鑽色弗拉文 (Flavine diamant) 由四氫化合氫氫基代氫輪基質與分子之水楊酸化合，再同水煮沸而成。其構造式如下：—

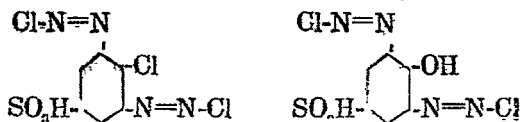


其能染色之性質(與媒染劑同用)，殆由於其分子中OH基與COOH基為鄰接之故。此種性質于由 α -氫氫代輪質- β -碳酸與由 α -氫氫代輪質- α -碳酸分成之一氫輪質染料中，亦常有之。

能加鉻鹽之一氫輪質染料 (Chromable mono-azo-dyes) —

此類染料之染羊毛頗甚重要，皆為由鄰-氫氫基代氫氫輪質，氫氫代石腦油精或其置換分成物，製成之氫氫代一氫輪質染料於酸性溶液內染羊毛成微弱之色。然若使所染之物與重鉻酸鉀熱淡溶液相作用，則變成穩固之深褐色、藍色或黑色。此種染料由與 β -氫氫代石腦油精化合之鄰-氫氫基代氫氫輪質，或鄰-氫氫基代氫氫石腦油精之鄰位或對位分成物起二氫化作用而成。至於二氫輪質染料 (disazo-dyes) 由二氫氫基代二氫

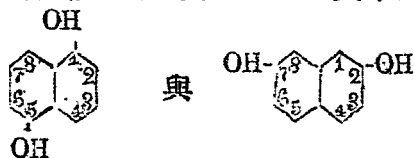
氨基氫輪質而來，為德國巴頓生色精及碳酸鈉製造大廠(Badische Anilin und Soda-fabrik)所發明。設若令二氫氨基氫代輪質硫酸起二氯化作用，然後令此輪質四氯化物與鹼性鹽起作用，則



能加銻鹽之一氫輪質染料	
茜草精黑(加銻R)	鄰-氫氨基-鄰-氫氨基代輪質硫酸加β-氫代石腦油精
鑽石黑	鄰-氫氨基-氫代輪質硫酸加二氫代石腦油精
硬煤精黑(加銻鹽)	鄰-氫氨基代石腦油精硫酸加β-氫代石腦油精
拍拉丁黑(加銻鹽)	鄰-氫氨基-氫代輪質-對-硫酸加β-氫代石腦油精

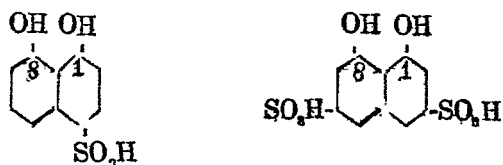
(乙) 二氫氨基代輪質染料(Dioxynazo-dyes)

此類染料由輪質二氯化物與二氫氨基代石腦油精或其硫酸之化合而成。最適宜之二氫氨基代石腦油精為其1·5與2·7異性體即



是也。而最常用之硫酸即其中氫氨基佔1·8位置者(通稱為peridioxynaphthalene sulphonic acid)，于一硫酸中以酸S (Acid S) 為最有趣味，而于二硫酸中則以1·8-二氫氨基代石腦油精二硫酸(Cl

romotropic acid) 爲最有意思。



酸^{S*}與二氧輪質,二氧七碳輪質,或其磺基酸等化合,則生成一類染料,名曰氧輪質化馬尾草色質(Azofuchsines)。1-8-二氫氮代石腦油精磺基酸則生成一類染料,名曰 Chromotropes。其初爲紅色或紫色者,于加鉻鹽之後,變爲黑色或藍黑色。

B. 二氧輪質染料(Disazo-dyes)

凡二氧輪質染料皆有二個-N=N-色基。

(a) 第一二氧輪質染料者,即由二分子之輪質二氯化物,與一分子之氫氮基質或氫氮代輪質化合而成者也。此類染料之特點,即其分子中二個色基與助色基,皆在同一之輪質圈(Nucleus)內。

(b) 第二二氧輪質染料者,即其分子中色基與

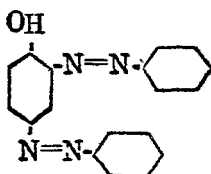
* 酸^S由石腦油精 α -磺基酸起硝酸化作用及還原作用而製成。常得1,5- α -氫氮基代石腦油精磺基酸及1,8- α -氫氮基代石腦油精磺基酸之混合物。然後分別之,其後者亦稱雪耳科夫氏酸(Schallkopf's acid),起磺酸化則成氫氮基代石腦油精(4,8)二磺基酸,取其鈉鹽與水於蒸溜器中熱之(溫度在一百八十度),或令之起二氯化作用後,再同水煮沸,然後取所得之 α -氫氮基代石腦油精(4,8)二磺基酸與鈉同熔之,即得酸^S。

助色基在不同之輪質圈者也。其製法有二——

1. 先令氫氫基代輪質氫化物(Amidoazo-compound)起二氫化作用,再令之與一分子之氫氫基質或氫氫代輪質化合,則成不對稱之第二二氫輪質染料。

2. 先令氫氫基質起四氫化作用(tetrazotation),再使之與二分子之氫氫基質化合,則成對稱之第二二氫輪質染料。

(a) 第一二氫輪質染料(Primary disazo-dyes)
氫氫代輪質雙二氫輪質(Phenolbisdiazobenzene)

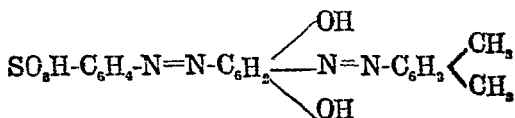


此爲格里斯(Griess)所發現,于碳酸鈉或碳酸銀與硝酸二氫輪質(diazo-benzene nitrate)起作用之生成物中得之。其後格里斯又由硝酸二氫輪質與輪質二氫代氫氫輪質(benzene azophenol)之化合得之。結晶成黃色薄片,溶于 131° 。二氫七碳輪質亦能生成與此同族之化合物。

樹脂質, α -氫氫代石腦油精,二氫氫基代氫輪質鹽酸鹽,亦能與二分子之輪質二氫化合物化合。此二分子之輪質二氫化合物,可以相同,亦

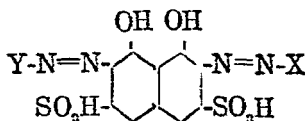
* 卽橘紅色染料(Chrysoidine)

可不同,如樹脂質能與一分子之二氧八碳輪質(diazo-xylylene)及一分子之二氧代生色精硫酸基酸化合而成樹脂質褐色(Resorcinol brown)——

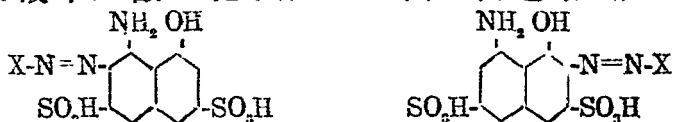


1-8-二氫氨基或1-8-二氧氨基代氫氨基石腦油精硫酸基酸能生成許多不同之二氧輪質化合物。

如1-8-氫氨基代石腦油精硫酸基酸 Chromotropic acid能與二分子之輪質二氧化合物化合,而成多種染料,其公共構造式如下:——



然于酸H*與輪質二氧化合物化合之時,則有特殊之點。若其化合係在鹼性溶液中,則氧輪質基佔與氫氨基為鄰之β位;反之若,在酸性溶液中,則氧輪質基即佔與氫氨基為鄰之β位。因此同一之輪質二氧化合物,視其在酸性或鹼性溶液中與酸H化合,而成二種不同之染料。

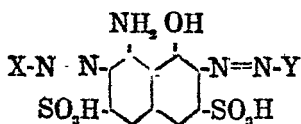


* 酸H (acid H)即氫氨基代氫氨基石腦油精二硫酸基酸 (Aminonaphtholsulphonic acid)

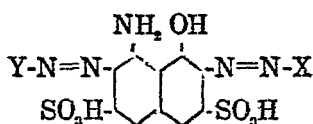
在酸性溶液中化合者

在鹼性溶液中化合者

此二種一氧輪質染料，皆易與另一分子之輪質二氧化合物化合。前者于鹼性溶液中化合，後者於酸性溶液中化合。故依上之次序，而得下之二種二氧輪質化合物：—



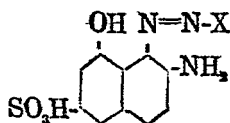
在鹼性溶液中化合者



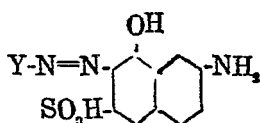
在酸性溶液中化合者

此二種異性體所染成之色，各不相同。

氧氫基代氫氮石腦油精硫酸基酸 G (Aminonaphtholsulphonic acid G) 之性質頗似酸 H。于酸性溶液中起化合作用，則氧輪質基佔與氧氫基為鄰位之位置而於鹼性溶液中，則佔與氫氮基為鄰位之位置：—

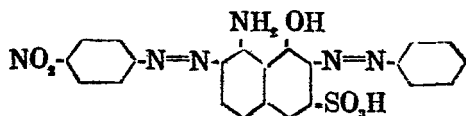


在酸性溶液中化合者



在鹼性溶液中化合者

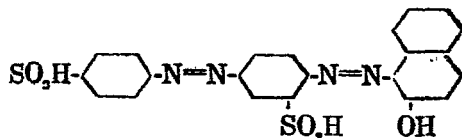
克色那氏 氫氮輪質藍黑染料 (Cassel's naphthol blue-black) 即為此類染料中之重要者，由二氧輪質對氧氮基代生色精 (diazoparanitraniline) 與酸 H 於酸性溶液中化合，再與一分子之二氧輪質於鹼性溶液中化合而得，其構造式如下：—



(b) 第二不對稱之二氫輪質染料 (Secondary dissymmetric disazo-dyes)


此類染料由氫氫基代輪質氫化物之起二氫化作用再與氫氫基質及氫氫代輪質之化合而成。

由六碳輪質系得來之氫氫基代輪質氫化物能染成紅色，猩紅色，及波都酒紅色 (bordeaux)。而由石腦油精系得來者，則染成褐色，藍色，及黑色。於氫氫基代輪質氫化物中，惟有一種化合物其分子中氫氫基佔對位者，乃易起二氫化作用其佔鄰位者則否。此等染料皆為磺基酸。例如比伯里西猩紅 (Biebrich scarlet)，其構造式如下：—



此為一八七九年利遲克 (Nietzki) 所發現，比伯里西之克來 (Kalle) 工廠製之，故名。其製法先令氫氫基代氫輪質磺基酸 (Aminoazobenzene sulphonic acid) 起二氫化作用，再與 β -氫氫代輪質化合即得。染絲及羊毛成極濃之猩紅色。

氫氫基代氫輪質或其硫基酸能為其他之氫氫基代輪質氫化物所置換猶之 β -氫氫代輪質為其硫基酸所置換因此遂生成許多不同之染料。

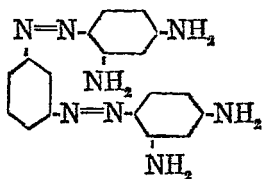
	染 料 西 名	起二氫化之氫 基質名	與之化合之 物名	再起二氫化後 之化合物
第三宋丹染料	Sondan III	氫氫基代氫輪質	β -氫氫代石腦油精	
染布紅 G	Ked pourdrap G	氫氫基代氫輪質	酸 N-W	
吡攪克羅散因	Coelene brilliant	氫氫基代氫輪質	酸 G	
染布紅 B	Ked pour drap B	氫氫基代七碳氫輪質	酸 R	
納巴列紅色染料	Red orseille A	氫氫基代八碳氫輪質	酸 R	
染布猩紅 G	Scarlet pourdrap G	氫氫基代氫輪質一硫基酸	β -氫氫代石腦油精	
比白利亞猩紅色染料	Biebrich Scarlet	氫氫基代氫輪質二硫基酸	β -氫氫代石腦油精	
阿色林染料	Orselline	氫氫基代七碳氫輪質硫基酸	酸 N-W	
氫氫基代石腦油精黑色染料	Naphtylamine black G	α -氫氫基代石腦油精二硫基	α -氫氫基代石腦油精	α -氫氫基代石腦油精
氫氫基代石腦油精黑色染料	Naphtol. black	β -氫氫基代石腦油精二硫基酸 G	β -氫氫基代石腦油精	酸 R
甲司黑色染料	Jais black	氫氫基代輪質一硫基酸	α -氫氫基代石腦油精	輪基- α -氫氫基代石腦油精
比白利亞四黑染料	Biebrich black	氫氫基代石腦油精二硫基酸	克勒手氏	α -氫氫基代石腦油精
氫氫基代石腦油精黑	Naphtylamine black acid	間一生成色精硫基酸	靛	β -氫氫基代石腦油精
雙氫基化合物	Diaminogen black	$(\text{CH}_2\text{CO})\text{N}_2\text{H}$ 	α -氫氫基代石腦油精	氫氫基代氫輪質石腦油精硫基酸 G

此等氫輪質黑色染料,于染羊毛甚為重要。取從前染羊毛成黑色之染料名Campeche者而代之。此等染料之第一種即巴頓生色精及碳酸鈉製造大廠(Badische Anilin und Sodafabrik)一八八三年所製之藍黑色染料。其次即為克色那(Cassela)之氫氮代石腦油精黑色染料。

(c) 第二對稱之二氫輪質染料(Secondary symmetrical disazo-dyes)

此等染料由一分子之雙氫氫基質(diamine)起二氫化作用,再與二分子之氫氫基質或氫氮代輪質化合而成。氫氫基質起二氫化作用,則成輪質二氫化物;而雙氫氫基質起二氫化作用,則成輪質四氫化物(tetrazo-compound)。

最初發現之輪質二氫化物即為于俾士麥棕中與三氫氫基代氫輪質混合得來者。此由四氫代-間-亞輪基雙氫氫基質與二分子之間-亞輪基雙氫氫基質化合而成。其構造式如下:—



上之製法,由雙氫氫基質起四氫化作用而成。若此法有特別困難之點,則可用下法代之。即先令氫氮基代氫氫基質起二氫化作用,再與氫

氫基質或氫氮代輪質化合而得氫氮基代輪質二氧化物。再令此與鹼性硫化物起作用，則硫化物變其氫氮基為氫氨基。然後再起二氧化作用，更與另一分子之氫氨基質化合即得。

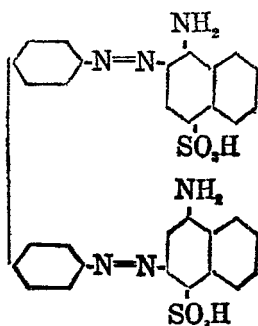
此外尚有一法，即令雙氫氨基質之一酸基分成物起二氧化作用，再使之與氫氨基質或氫氮代輪質化合而成一酸基代氫氨基輪質氧化物 (Monoacylamidoazo-Compound)。更令之與鹼質起作用，則酸基根起水解作用 (Saponification)。然後將所得之氫氨基代輪質氧化物起二氧化作用，再與氫氨基質或氫氮代輪質化合即得。

以上諸法，能生成混合之化合物。即謂于此混合化合物中，與輪質四氧化物化合之二分子，可以不同。其共通公式可以表之如下：—



染棉之獨立染料*於一八八三年以前，咸不知氫輪質染料可以不藉媒染劑之力，能染棉花及植物纖維。是年柏梯格耳氏 (Boettiger) 始發現使雙氫氨基代雙輪基質 (Benzidine) 起四氧化作用，再使之與氫氨基代石腦油精硫酸化合，則得紅色染料，可以直接染棉布，以康哥茶紅 (Congo red) 是也。其構造式如下：—

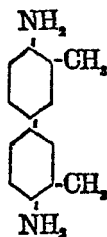
*獨立染料 (Substantive dyes) 能與布之纖維直接化合不必用媒劑者是



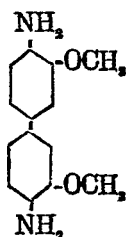
染棉布之獨立染料，皆屬於由雙氫氨基雙輪基質或其置換生成物，得來之雙輪染料一類。如雙氫氨基二分一碳矯基代雙輪基質 (tolidine)，由鄰-氫氨基代七碳輪質得來，恰如雙氫氨基代雙輪基質由氫氨基代六碳輪質得來。又如雙氫氨基代大茴香醌 (dianisidine) 由鄰-氫氨基代大茴香醌 (orthonitroanisol) 得來。——



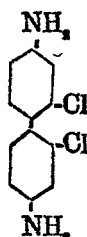
雙氫氨基代雙輪基質



雙氫氨基二分一碳矯基代雙輪基質



雙氫氨基代大茴香醌

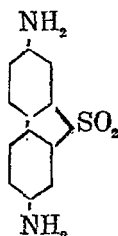


間-二氯代雙氫氨基代雙輪基質

然尚須注意者，即雙氫氨基代雙輪基質之間位置換生成物，如間-二氯代雙氫氨基雙輪基質 (Metadichlorobenzidine) 等，所分成之二氫輪質染

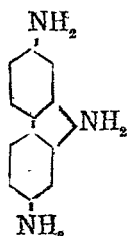
料，則非獨立染料。惟由鄰位置換分成物製成之染料，乃為獨立染料也。

但若其置換之間位基(meta-group)為二價基(divalent group)，如下之三式所示，則仍為獨立染料：—



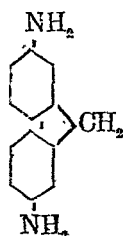
Sulphonated benzidine

硫化雙氨基基
代雙輪基質



diamido-carbazol

二氨基基代亞
氨基雙輪基質

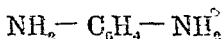


diaminofluorene

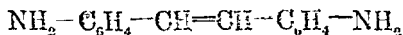
二氨基基代十
三碳調輪質

上之鹽基質皆為由雙輪基質(diphenyl)分成之對雙氨基基質。此外尚有許多對雙氨基基質，亦能直接染棉布。茲舉之如下：—

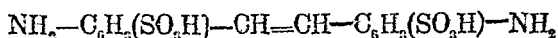
對亞輪基雙氨基基質(paraphenylene-diamine)



二氨基基代二輪基二碳羧質(diamido-stilbene)



二氨基基代二輪基二碳羧質二硫酸基酸(diamidostilbene disulphonic acid)



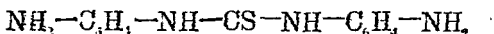
二氨基基代二輪基氨基基質(diamido-diphenylamine)



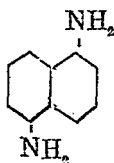
二氫氨基代雙輪基代尿精 (diamido-diphenylurea)



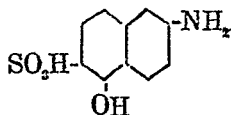
二氫氨基代雙輪基代硫尿精 (diamido-diphenylthioarea)



凡對雙氫氨基質皆不能生成獨立染料，如對二氫氨基代二輪基一碳橋基 (paradiamido-diphenylmethane) 與對二氫氨基代雙輪質 (paradiamido-dibenzyl) 是也。然石腦油精雙氫氨基質 (naphthalene diamine (1·5)) 或其硫基酸則能生成二氫輪質染料，可以染棉布等。——



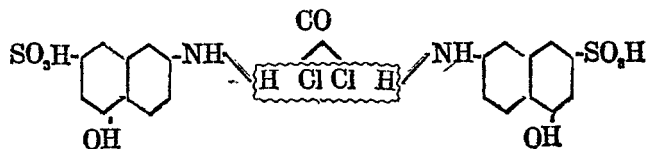
至于獨立染料之特性，其原因若何，尚未盡知。又由 2·5·7- 氫氨基代氫氨基石腦油精硫基酸 (2·5·7- amidonaphthol sulphonic acid):——



—— 或其分成物與二氫輪質化合而成之染料，

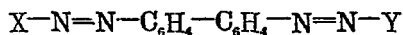
亦能直接染棉布，其原因亦尚未盡悉。

由氫氨基代氫氯石腦油精硫酸與氫化碳氯 (Carbonyl Chloride) 結合而得之尿精——



為一大族染料之基本物質。如輪質橙黃 (Benzo-O range solids), 輪質猩紅 (Benzoscarlets) 等皆屬此類。

輪質四氫化物之化合——四氫代雙氫氨基雙輪基質與許多其他對雙氫氨基質之四氫化物 (如二氫氨基代四氫基二碳羧質), 皆不能立即與二分子之氫氨基質或氫氯代輪質化合。在鹼性溶液中, 或有醋酸或醋酸鈉同在時, 四氫代雙氫氨基雙輪基質先與一分子之氫氨基質或氫氯代輪質化合; 欲使之與第二分子之氫氨基質或氫氯代輪質化合, 必須和緩熱之方可。此法可以製造極多混和二氫輪質染料, 其公式如下:—



至若與之化合者為氫氨基代氫氯石腦油精硫酸 (amidonaphtholsulphonic acids), 則視其在鹼性或酸性溶液而手續不同。此事特于第二對稱之二氫輪質染料之化合時, 儘多用處。

染料中名	染料西名	起點之化學性質	與之化合物物
康哥茶紅	Congo-red	雙氨基基代雙輪基質	二分子之氨基基代石腦油精硫基酸
康哥一可林脫紅	Congo-Corinthe	,,	一分子之氨基基代石腦油精硫基酸與一分子之酸 N-W
雙氨基基質紫色染料	Diamine-Violet N	,,	二分子之氨基基代氨基石腦油精硫基酸 G
雙氨基基質褐色第五染料	Diamine brown V.	,,	一分子之氨基基代氨基石腦油精硫基酸 G 與哥亞輪基雙氨基基質
雙氨基基質猩紅色	Diamine Scarlet	,,	一分子之β-氨基基代石腦油精硫基酸與一分子之氨基基代輪質及二磺基化作用 (ethylation)
輪質橙黃色染料	Benzo-orange R	,,	一分子之水楊酸與一分子之氨基基代石腦油精硫基酸
雙氨基基質黑色染料	Diamine-black	,,	二分子之氨基基代氨基輪質硫基酸 (在鹼性溶液中化合)
硬煤精紅色染料	Anthracene-red	鄰-氨基基代雙輪基質	一分子之水楊酸與一分子之酸 N-W
雙氨基基質藍色染料 BB	Diamine blue BB	雙氨基基代雙輪基質	一分子之酸 H (在鹼性溶液中化合)
雙氨基基質褐色染料	Diamine brown	,,	一分子之水楊酸與一分子之氨基基代氨基石腦油精硫基酸 G
輪質紫色精染料	Benz-purpurin 4B	氨基基代七碳輪質	二分子之氨基基代石腦油精硫基酸
雙氨基基質藍色染料 3B	Diamine blue 3B	,,	二分子之酸 H
雙氨基基質藍色染料 BX	Diamine blue BX	,,	一分子之酸 H (在鹼性溶液中化合) 與一分子之酸 N-W
雙氨基基質藍色染料 G	Diamine blue G	雙氨基基代大茴香醜	一分子之 1.8-二氨基代石腦油精硫基酸
雙氨基基質黑色染料	Diamine black	鄰二磺基基代雙輪基質	二分子之氨基基代氨基石腦油精硫基酸 G (在鹼性溶液中化合)

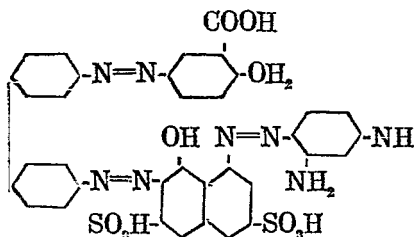
輪質紫色精 10B	Benzo-purpurine 10B	雙氫基代大茴香	二分子之氫基代石炭油精
罕山紫 N	Pourpre de Heisse N	二氫基代三磺基	二分子之β-氫基代石炭油精
畢拉明橙 黃	Ryamine Orange	雙氫基代雙磺基	二分子之α-氫基代石炭油精

C. 三氫輪質染料(Trisazo-dyes)

凡三氫輪質染料皆有三個-N=N-色基。此等染料能染成極深顏色。且其色常有由藍而變為深綠或黑色之傾向。其製法有數種：—

1. 先製得含有可以起二氫化作用之氫基根(NH₂)之第二相對二氫輪質染料。但此氫基根對於色基-N=N-之地位須不為鄰位者方可然後使之起二氫化作用，再與氫基質或氫基代輪質化合即得。

例一雙氫基質青紫銅色染料(diamine bronze G)其構造式及製法如下：—



先令四氫代雙氫基雙輪基質與一分子之水楊酸及一分子之氫基代氫基輪質二磺基酸H，于鹼性溶液中化合。再令之起二氫化作用。更。

與間亞輪基雙氫氫基質化合即得。

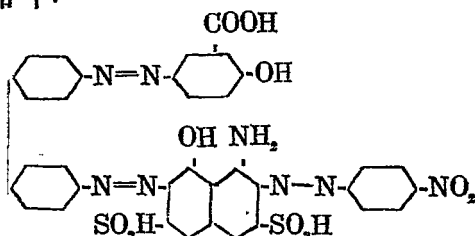
此外有許多屬於此類之染料亦以上法製成。惟用其他之雙氫氫基質以代雙氫氫基雙輪基質與用 α -氫氫基代石腦油精或克里夫氏酸 (Cleve's acid)* 以代酸 H 耳。

2. 先令一分子之氫氫代輪質或雙氫氫基質，與四氫代雙氫氫基質化合，再與其他任一分子化合，而成易于與其他輪質二氧化物化合之混合第二對稱二氫輪質染料。

例—雙氫氫基質綠色染料(Diamine green)

其製法如下：—

先令四氫代雙氫氫基雙輪基質與一分子之水楊酸及一分子之酸 H 于鹼性溶液中化合。待其作用既畢，再令此化合物與一分子之二氫代對氫氫基代生色精於酸性溶液中化合即得。其構造示如下：—

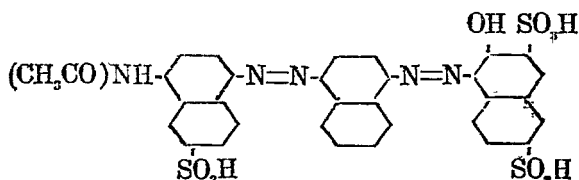


前曾述及製造四氫代雙氫氫基質遇有困難時，可另用他法。即令對雙氫氫基質之一酸基

*克里夫氏酸即 α -氫氫代石腦精硫酸基酸(1.5- α -naphtholsulphonic acid)

分成物起二氯化作用，再與氫氨基質化合，復令之起二氯化作用及化合作用；更令其分子中之酸基根起鹵化作用。又將所得之氫氨基代輪質氫化物以次起二氯化及化合作用，則可製成雙氫氨基化合物(diaminogens)。

茲先令酸基代石腦油精雙氫氨基質硫酸化合物起二氯化作用，再與 α -氫氨基代石腦油精化合。此物又起二氯化作用，更與氫氯代石腦油精二硫酸或氫氨基代氫氯石腦油精二硫酸化合。如用酸 R，(即 β -氫氯代石腦油精二硫酸)則可得下之二氫輪質染料。



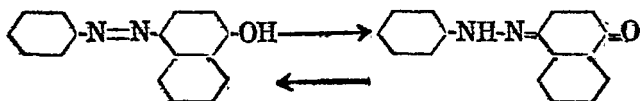
若消去此物中之酸基根(CH₃CO)，則得雙氫氨基化合物藍色染料(Diaminogen blue G)。此物能再起二氯化作用及化合作用。此等雙氫氨基化合物染料，含有對雙氫氨基質根，能直接染棉布之色。且此等染料于纖維之上，易起二氯化作用及與氫氯代輪質或氫氯代石腦油精化合，而生成三氫輪質染料。

染料中名	染料西名	染料構造
醞質橄欖色染料	Benzo olive	雙氫氫基代水楊酸 雙輪基質 α -氫氫基代石腦油精
醞質藍黑色染料	Benzo blue-black	氫氫基代七碳 輪基質 氫氫代石腦油精硫酸 N-W α -氫氫基代石腦油精硫酸 N-W
雙氫氫基質綠色染料	diamine green B	雙氫氫基代 雙輪基質 對氫氫基代生色精酸 H 水楊酸
醞輪質一可粘脫	Azo-corinthe	氫氫基代七碳 輪基質 樹脂質氫氫基代石腦油精硫酸 氫氫基代輪基質硫酸

凡三氫輪質染料皆含有可以起二氫化作用之氫氫基質根 NH, 故可再起二氫化及化合作用, 而成四氫輪質染料 (tetrakisazo-dyes)。此最後之化合作用, 常于纖維上完成之。即將已染之氫輪質染料之纖維, 令其起化合作用也。

IV 醞雙氫氫基質類 (Hydrazones)

此等化合物由雙氫氫基質或其置換生成物與醞 (Aldehyde) 或醞 (Ketone) 之作用得來。其最重要者即醞代輪基雙氫氫基質 (phenylhydrazones), 此由輪基代雙氫氫基質 (phenylhydrazine) 或其與硫酸、硝酸等之分成物得來。此類皆為有色之物, 且其中尚有許多為著名染料。醞雙氫氫基質與氫輪質染料, 有直接關係。如雙輪質代 α -氫氫石腦油精 (benzene-azo- α -naphthol), 即與由 α -二氫代石腦油精 (α -naphthol-quinone) 與輪基代雙氫氫基質之作用得來之醞雙氫氫基質相同。



由此可知于此反應中,同時尚起分子內部之轉換 (Intramolecular transformation)。其轉換作用可以由左而右,亦可由右而左。

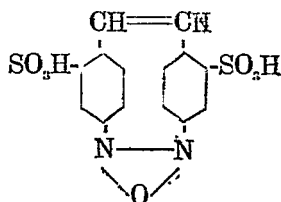
其初羧輪質染料嘗認為有二氮輪質之構造。因之由鄰-氫氨基代輪質氧化物,或鄰-羧氨基代輪質氧化物與其對位異性體之分別,遂認鄰位分成物為屬於醛雙羧氨基質,而其對位分成物則屬之羧輪質染料中。近由勾耳德綏米德 (Goldschmid)與勒韋柏耳 (Laew-Berr) 麥費生 (Macpherson) 韋耳斯特塔 (Wilstätter)與委納谷時 (Veraguth) 奧瓦 (Auwers)諸氏之研究,謂鄰位及對位氫氨基代輪質氧化物有相同之構造,且大概不為二氮輪質之構造也。

用作染料之醛雙羧氨基質,普通皆為輪狀物。如松藍精黃色染料 (Isatin yellow) 即為松藍精 (Isatin) 之對硫代輪基醛雙羧氨基質 (parasulphophenyl-hydrazone) 之鈉鹽。又異性十四碳稠輪質紅色染料 (phenanthrene red), 即為二氮異性十四碳稠輪質之對硫代雙輪基醛雙羧氨基質之鈉鹽。

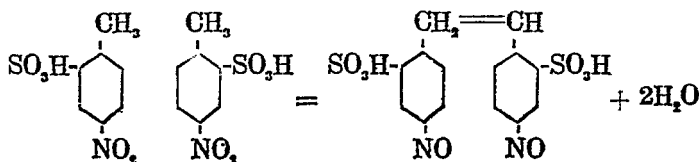
酒石精黃色染料 (Tartrazine)

作用，則能得不同之生成物。如用煮沸之淡苛性鈉溶液，則生成日黃色染料(Sun yellow)，亦稱薑黃精 S(Curcumne S)。如用在攝氏八十度之濃鹼水，則直接生成黃色染料 G (yellow G)。此等生成物皆能直接染棉布成橘黃色。若令此等生成物受氯化劑之作用，則所生成之染料，其色更帶綠色。如日皇金黃色染料 (Mikado gold yellow) 是也。然還原後則成橘紅色，如利昂哈特 (Leonhardt) 之日皇橙黃色染料 (Mikado orange) 等是也。

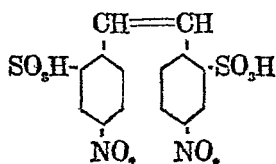
按之費雪及黑柏 (Fischer and Hepp) 二氏謂日黃色染料為氫氮代二輪基二磺基質二磺基酸 (azoxystilbene-disulphonic acid) —



直接黃色染料 (Direct yellow) 為二亞氮氨基代二輪基二磺基質二磺基酸 (dinitrosostilbene disulphonic acid)，由二分子對-氮氨基代七磺輪質磺基酸起分子內部之氯化作用稠集而成。—

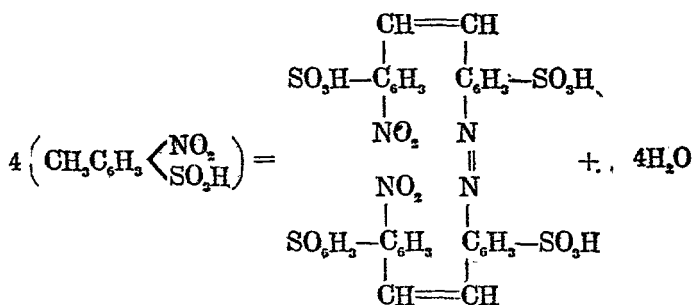


此物如氯化，則變成二氧氮基代二輪基二
 碳羸質二硫酸，即日皇黃色染料也：—



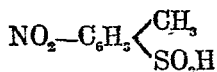
上之構造式殊難承認，蓋格林及伐耳二氏
 (Green and Wahl)曾用次亞氯酸鈉(Sodium hypochlorite)
 以氯化對氧氮基代七碳輪質硫酸，而得真正
 之二氧氮基代二輪基二碳羸質二硫酸也。
 此物為黃色；且其色極弱，不能用之以染棉布。

在鹼性溶液中氯化，按情形不同，除生成上
 之二氧氮基代二輪基二碳羸質二硫酸外，尚
 能生成多少之二氧氮基代一碳矯基輪質二硫
 基酸(dinitrodibenzylsulphonic acid)。此二物與鹼性
 還原劑起作用，皆能生成染料。此種染料似乎與
 日皇染料相同，其名為黃色及橙黃色二輪基代
 二碳羸質。格林氏及其徒于研究以過錳酸氯化
 此二種染料所生成之不同之醛時，曾定其構造
 式。其黃色染料含有二個二輪基二碳羸質，以二
 氧根聯接之，其式如下：—



如于有氫氫基化合物(如對氫氫基代氫氫輪質,對亞輪基雙氫氫基質,雙氫氫基代雙輪基質等)同在時,令對氫氫基代七碳輪質硫酸與苛性鈉起作用,則可得許多新染料如巴利克魯明黃(polychromine),阿尼加黃(Arnica yellow)支加哥橙黃(Chicago orange),及可哥番寧黃(Curcuphenine)等是也。

對氫氫基代七碳輪質硫酸(paranitrotoluene-sulphonic acid)



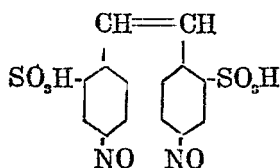
製法——取二氬之發烟硫酸熱之至六十度與六十五度之譜,緩緩加入五百克之對氫氫基代七碳輪質,加時不停攪動其溶液,待加完後,再熱之直至取其溶液之一滴,能完全溶于水中,且不再聞有第一氫氫基分成物(即對氫氫基代七碳輪質)之氣味時為止。然後傾此溶液于八至十立

(litre)之冷水中。再加少許食鹽，令其硫酸之鈉鹽分成物沉澱而出。冷後，吸乾之即得。

欲得其純淨之鈉鹽生成物，必須溶于水內，再結晶而出方可。然如欲變之成染料，則不必再結晶亦可。

欲知此生成物中所含之純淨食鹽之量，可取已知重量之生成物與濃硫酸同燒之，而稱其生成之硫酸鈉之重量，然則按公式計算之即得。

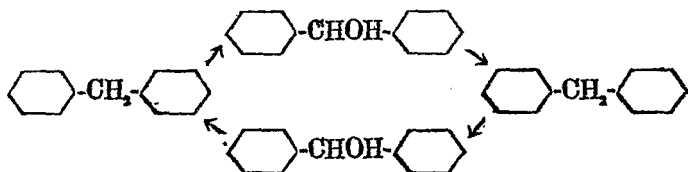
直接黃色染料(Direct yellow)



製法取五分之苛性鈉溶液，熱之至八十度。加入一分之對氫氨基代七碳輪質硫酸之鈉鹽，則此物變濃，且變成橙褐色。若干時後，再加二十倍其重量之水，然後過濾其生成物即得。

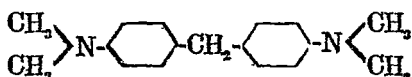
VI 二輪基代一碳矯質染料(Diphenylmethane dyes)

二輪基代一碳矯質 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ 常與某種染料有直接關係。此物受氯化，則生成雙輪基銅 (benzo-phenone) 若雙輪基還原，則成二輪基代一碳醇 (diphenylcarbinol)。若更起還原作用，則生成二輪基代一碳矯質。—

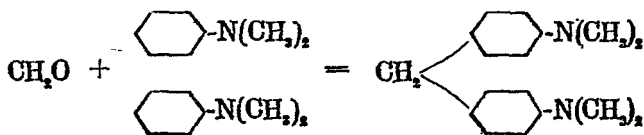


此等化合物皆無色，然其羧氫基及矯基羧氫基分成物則為染料，其循環作用與上同。此等羧氫基或矯基羧氫基分成物中，惟其分子中羧氫基根或矯基羧氫基根之在對位者，最為重要。如四分一碳矯基二羧氫基代二輪基一碳矯質 (tetramethyldiamidodiphenylmethane)，四分一碳矯基二羧氫基代雙輪基酮 (tetramethyldiamidobenzophenone) 及四分一碳矯基二羧氫基代二輪基一碳醇 (tetramethyldiamidodiphenylcarbinol) 等是也。

四分一碳矯基二羧氫基代二輪基一碳矯質

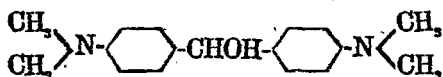


其製法極單簡。取二分一碳矯基代生色精 (dimethylaniline) 溶於淡鹽酸中，使之與一碳醛起作用即得。于此反應中，一分子之一碳醛與二分子之第三羧氫基質 (tertiary amine)，於對位起稠集作用。



密西勒耳氏醌結晶成灰色薄片，熔于 179° 能溶于酸中成黃色溶液。染羊毛絲及棉布(此須用樹皮精爲媒染劑)成淡黃色。

四分一碳矯基二氫氨基代雙輪基一碳醇質(Tetramethyldiamidobenzhydrol)



亦稱密西勒耳氏醇質(Michler's hydrol)。四分一碳矯基二氫氨基代二輪基一碳矯質(tetramethyldiamidodiphenylmethane)起氯化作用，或密西勒耳氏醌於鹼性溶液中起還原作用時，皆可製得之。但第一種製法不用密西勒耳氏醌，故尤爲便利。蓋於製密西勒耳氏醌時，須用氮氫化碳，此物甚毒故也。

四分一碳矯基二氫氨基二輪基一碳矯質之起氯化作用，常於醋酸溶液中行之，所用之氯化劑爲過氯化鉛。

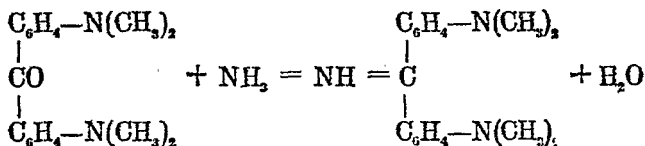
至於密西勒耳氏醌之謙性還原作用，常用鈉銹膏(Sodium amalgam)爲還原劑，於沸醇液中行之。或用鋅粉末(Zinc powder)及苛性鈉，於沸五碳醇液中行之。最近之法，用鈣及醇。

密西勒耳氏醇質易溶于醇及醚中，結晶成三菱體，熔於 96° 。于醇液中熱之，則變成無水生成物。且能溶于酸中，呈華麗之紫藍色。此物不甚穩定，染絲毛成揮發性藍色。

氫氫基金黃色染料(Auramine)



此爲二輪基代一碳矯質類中唯一之染料。克耳恩及克婁(Kern and Caro)二氏于一八八三年，令蜜西勒耳氏酮與氫氰化銻及氰化鋅同熔而發現之：—



欲免用氫氰化碳，則可用一千八百八十七年華耳太(Walter)及一千八百九十三年山德美亞(Sandmeyer)所用之法，即通氫精于溶化之四分之一碳矯基二氫氫基代二輪基一碳矯質與硫磺之混合物中也。于此反應中，先生成硫酮(thioketone)，此更與氫精起作用即得。

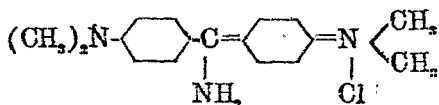
另一製法，即令氫氰化磷與對二分一碳矯基代輪質酸基一碳矯基生色精(paradimethylbenzoylmethylaniline)之生成物，與二分一碳矯基代生色精起作用，亦可得之。

此爲無色之物，其鹽類則有色，且易結晶。商業上所製者爲其鹽酸鹽。此爲鹼性染料，染絲毛及棉(此用樹皮精爲媒染劑)成黃色，亦用之以染紙。

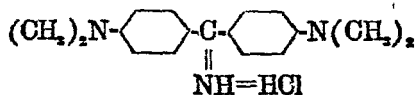
此物還原則成阿拉敏黃色染料之白色鹽

基 (Leucoauramine) $C_{17}H_{22}N_{10}$

由密西勒耳氏醌之同族物,或氫氫基代二七碳輪基一碳矯質,可得一類黃色染料,如氫氫基金黃色染料G (Auramine G) 卽用二分一碳矯基代二七碳輪基一碳矯質,硫磺,及氫精製成。至於此類黃色染料之構造若何,曾爲許多研究之題目。現今所用下之任一式,似乎可以代表氫氫基金黃色染料之構造。

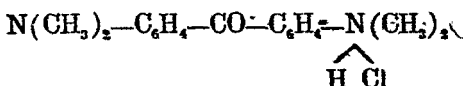


司托克氏 (Stock) 之公式

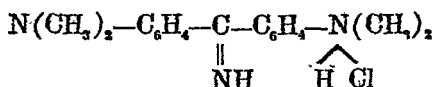


格雷柏氏 (Graebe) 之公式

就格雷柏式之公式論之,則爲四分一碳矯基二氫氫基代二輪基亞氫氫基質之四氯化物 (tetrachloride of tetramethyldiamidodiphenylimine)。此式就此染料之易與淡酸類起加水分解 (Hydrolysis) 而成密西勒耳醌,及氫精之變化觀之,似甚可信。然尙有他種理由,使其他學者信其有司托克氏公式之構造。或者其構造尙可以其他公式表之,蓋吾人知此物爲一種微弱染料,與酸接觸則成濃黃色,故其鹽酸鹽或者有下之構造。



以此推之，則其亞氫氨基質分成物之鹽酸鹽必有下之構造也。



氫基金黃色染料，為一種鹼性染料。其主要用途，即以染棉布之用樹皮精為媒染劑者。

VII. 三輪基代一碳矯質染料 (Triphenylmethane dyes)

三輪基代一碳矯質及其高級同族體，如二輪基七碳輪基代一碳矯質 (diphenyltolylmethane)，及輪基二七碳輪基代一碳矯質等，皆為無色結晶碳氫化物。能生成多種染料。此種染料，皆由此等碳氫化物之氯化生成物得來。換言之，即由其醇類得來也。

此等醇類，亦如其氫化物，為無色物質。欲變之成染料，須於此等醇類分子中，加入助色基。助色基之位置，常佔與一碳矯質根中碳原子為對位之處。

三輪基代一碳矯質染料可分為二類：

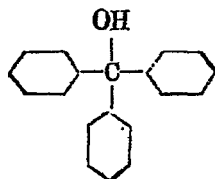
1. 氫氨基及矯基氫氨基 (alkylamino-) 分成物。一即其助色基為 NH_2 及 NR_2 (R 代表矯基根 alkyl group 者。此類染料如孔雀綠，馬尾藻色質及其置換生成物等是。

2. 氫氫基分成物。——即其助色基爲 OH 者。此類染料如櫻草精等是。

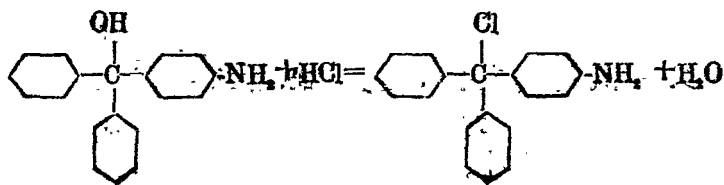
至於由石油精酸(phthalic acid),無水石油精酸化氫氫輪質類(phthaleins),及玫瑰色染料(Rhodamines)等得來之染料,亦屬三輪基代一碳醇質染料類。

A 一氫氫基分成物(Monoamino-derivatives)

若於三輪基代一碳醇(triphenylcarbinol)之分子中,加入一個氫氫基根(佔與一碳醇根中碳原子爲對位之處)。則得對氫氫基代三輪基一碳醇:—

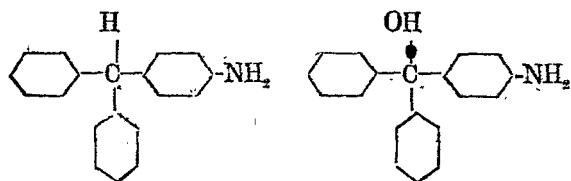


此物無色;然其與鑷物酸所成之鹽類,則爲橘紅色,有微弱之染色力。此等有色鹽,由一分子之鹽基與一分子之酸起作用而消去一分子之水而成。此反應有二說可以說明之,其最單簡者,即如下所示:—



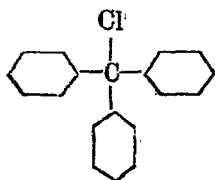
於此反應中，一碳醇之氫原子為一原子之氫所置換，此為羅升體耳(Rosenthal)之公式，用以表三輪基代一碳醇質，分成物之有色鹽類者。然式雖單簡，終歸失敗，殆已不用矣。

若取上之氫化物，醇，及由醇還原而成之碳氫化物等之公式而比較之，則見其構造極為類似：



無色之碳氫化物

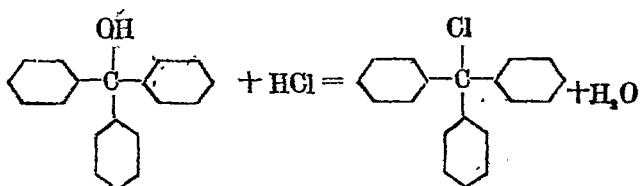
無色之醇



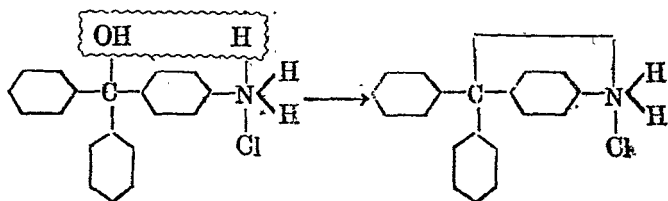
有色之氫化物 (羅升體耳之公式)

前二者皆為無色之物，惟氫化物乃有色。然其不同之點，只在以 Cl 置換耳。且若於上之無色碳氫化物中，以氫原子置換其分子中之一個或數個氫原子，所得之分成物，普通亦皆無色。如六碳輪質及七碳輪質，皆生成無色之氫化分成物是也。又一碳醇質為無色之氣體，而其一二氫及三氫分成物，亦皆無色。由此言之，則羅升體耳公式之不完備明也。

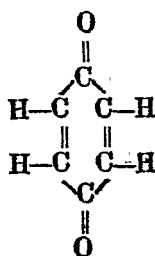
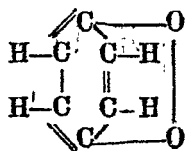
反之，三輪基代一碳醇，及由此物與乾燥氫化氫起作用而得之三輪基氫代一碳矯質，皆為無色。



若於分子中對位之處，有氫氫基根，則即有色。有色鹽類之生成，必須有氫氫基根。則此氫氫基根於生成鹽類之反應中，亦必有其職務。故謂於上之反應中，酸先與鹽基性之氫氫基根結合而成正鹽 (Normal salt)，然後方失去一分子之水：



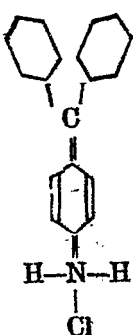
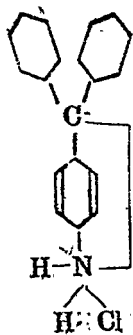
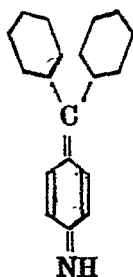
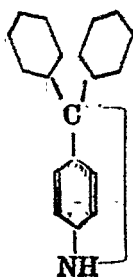
此有色鹽當為鹽基之氫化物，比醇少一分子之水，此鹽基柏雅 (Baeyer) 及 委立格耳 (Viliger) 二氏稱之曰馬尾藻色基 (fuchsonimonium)，上之公式為費雪氏所創思，用以表三輪基代一碳醇之氫氫基生成物。然若視此等分成物為二氫輪質 (Quinone) 之分成物，則更較妥善。蓋由費雪氏之研究，二氫輪質之構造，亦已改正，如下所示：—



舊公式

新公式

利慈基氏 (Nietzki) 以同理而改定三輪基代一碳
矯質染料之構造與馬尾藻色基之公式：—



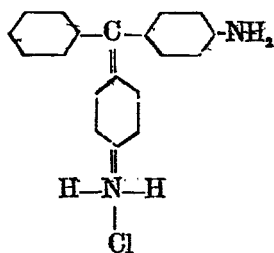
舊公式(黃雪)

新公式(利慈基)

上之氫氫化物，稱為馬尾藻色基氫化物(fuchsonium chloride)。二氫輪質式之構造乃用完全不同之公式，以表示醇類及其鹽類。故由無色之醇類變為有色之鹽類，于其分子中原子之相對的布置及帶(Bond)，均大有變動。此原子帶之變動就上之新公式觀之，足為染料之『二氫輪質式理論』之左證，益明確矣。

B 二氫基分或物(diamido-derivatives)

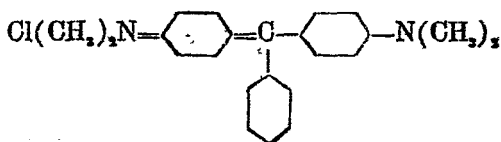
氫化馬尾藻色基為一種極弱染料。然此不過一色基分子而已。蓋若于與其分子中一碳矯質內之碳原子為對位之處，加入氫氫基根則成紫色染料，即德柏勒耳氏紫色染料(Doebner's violet)，或稱氫化氫氫基代馬尾藻色基(Aminofuchsonium chloride)，其構造式如下：——



此為三輪基代一碳矯質之二氫氫基分或物中之最單簡者，為一八七八年德柏勒耳氏令三氫代一碳矯基輪質(benzyl trichloride)與生色精及氫氫基代輪質一同加熱所發現。現今已不見重要。然其四分一碳矯基分或物則為極重要之

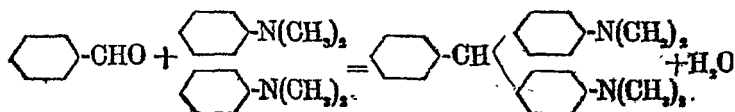
染料,即孔雀綠是也。

孔雀綠(Malachite green)

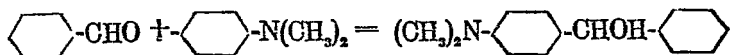


此爲一八七七年費雪氏(O. Fischer)所發現。由輪醛(Benzaldehyde)與二分一碳矯基代生色精及氫化鋅一同加熱氫化其生成物而得。一千八百七十八年德柏勒耳氏令三氫化一碳矯基輪質與二分一碳矯基代生色精及氫化鋅一同加熱而得相同之染料。德柏勒耳氏之法現已不用,所用者費雪氏方法之略加改良者也。

此改良新法,共分三步,即稠集作用,氫化作用,與沉澱其生成之染料是也。第一步即令一分子之輪醛,與二分子之二分一碳矯基代生色精及鹽酸或硫酸(酸之量須恰好不能完全中和有機鹽基(指生色精)即可)三者之混和物,于鉄鍋中加熱之至一百度,約二十四小時,鍋內備有攪拌器以便攪動,則輪醛與二分一碳矯基代生色精稠集而成四分一碳矯基對二氫氨基代三輪基一碳矯質:—



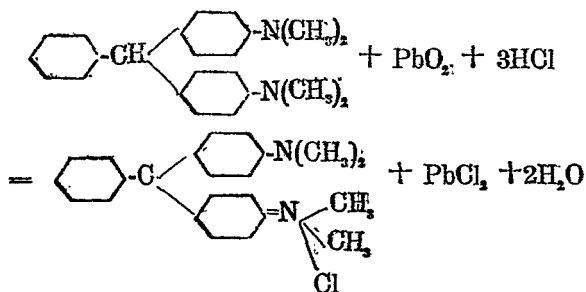
于上之稠集作用中，所用鹽酸之量必須稍少，否則鹽酸過多，其生成之物即為二分一⁵碳矯基氫氨基代雙輪基 \rightarrow 碳醇質(dimethylamidobenzhydrol):—



當上之作用完畢後，加入苛性鈉以使之變為鹼性。而過量之輪醛及二分一⁵碳矯基代生色精之未起變化者，可用汽水流 (steam current) 以除去之。生成之物為有色之油狀體，冷之即成固體。再以冷水洗之數次，即可備用。四分一⁵碳矯基二氫氨基代三輪基一⁵碳矯質，于純淨時結晶成無色薄片或針狀體，其鹽類亦皆無色。此為屬於三輪基代一⁵碳矯質類者共具之性。此等無色鹽基稱為白色鹽基 (leucobase)，用以區別他種醇類，其鹽類為染料者。

第二步為氯化作用，即令白色鹽基氯化而成醇類是也。氯化劑可用過氯化鉛，其量按理論上計算之，不可過多，否則生成之染料，被其氯化即消毀也。過氯化鉛由醋酸鈉及次亞氯酸鈉 (NaClO) 之作用製成褐色沉澱。用傾注法洗之，直至氯及鹼質完全洗去為止。所得之糊漿狀物質內之過氯化鉛之量，可以滴定法求之。其濕度 (Humidity) 可先取半乾者定之，再取在 105° 時之全乾者定之。過氯化鉛先為鹽酸所分解放出之氯通之至碘化鉀溶液中，因次亞硫酸鹽而放出之碘，

可滴定其量。又白色鹽基之濕度，亦可取半乾者定之，而所用過氯化鉛及鹽酸之量，可按理論上氯化所需量計算之。先溶化白色鹽基于鹽酸中，緩緩加過氯化鉛。（此糊漿狀之過氯化鉛，可加水以稀薄之。）此反應若于稀溶液中行之，則在通常溫度即可，若于濃溶液中行之，則須用水以冷降其溶液。二法皆可用製造廠任選用其一可也。所有之過氯化鉍全加完後，尚須繼續攪拌之約二小時方可。然後加硫酸鈉以沉澱其溶液中之鉍化鉍沉清其溶液，傾注其生成物。此為深綠色溶液，內含染料之鹽酸鹽。上之反應，可以下表之。



加鉍化鈉及鉍化鋅于上之濾過溶液中，則此染料之鉍鋅化物 (chlorozincate) 沉澱而出。內含樹脂雜質，故溶之于熱水中，而加鉍精以沉澱之。此為不溶之物，洗淨後，再溶之于易沸石油 (petroleum ether) 中。過濾後，蒸發其溶液，則得四分一碳矯基二氧氫基代三輪基一碳醇，此為紅色樹脂

狀物質，其純淨者爲無色六面結晶體，熔于 132° 。

上得之鹽基，可變之爲各種鹽類，其重要者爲：

草酸鹽(oxalate)—— $2(C_{22}H_{24}N_2) \cdot 3C_2H_2O_4$ ——綠色結晶體，有金屬光澤。

氫鎂化物(chlorozincate)—— $3(C_{22}H_{24}N_2 \cdot HCl) \cdot 2ZnCl_2$ ——青銅色結晶體。

硫酸鹽(Sulphate)—— $C_{22}H_{24}N_2 \cdot H_2SO_4$ ——常含一分子之結晶水。

此等鹽類溶于水中，呈極濃之鹽綠色。然若加入氫精或苛性鈉，則成爲醇而沉澱，同時色即消失。孔雀綠爲鹼性染料，染棉布(以樹皮精爲媒染劑)成綠色，並能直接染絲毛(不用媒染劑)。然所染之色露于日光及水洗時，則易褪色，不甚穩固也。

孔雀綠之分成物(Malachite green derivatives)

若于上述孔雀綠之沈澱時，不用二分一碳矯基代生色精，而用他種第三鹽基物質(tertiary base)，則起同類之變化，而生成孔雀綠之高級同族體。又若于上之反應中不用輪醛，而用其置換生成物，則此物與二分一碳矯基代生色精稠集而成孔雀綠之置換生成物，或與他種第三鹽基物質稠集而成孔雀綠同族體之置換生成物。

1. 孔雀綠之同族體(homologues of malachite green)

二碳矯基綠色染料或稱輝綠(Ethyl green or

brilliant)——此由輪醛與二分二碳矯基代生色精起稠集作用，再氯化其生成之四分二碳矯基二氧氫基⁶代三輪基一碳矯質而成。為四分二碳矯基氧氫基代馬尾藻色基 (green tetraethylaminofuchsonium)。商業上所製者為其硫酸鹽，間亦有用其草酸鹽者。

甘南綠色染料⁷(Guinea green B)——此由輪醛與二碳矯基一碳矯基輪質代生色精硫酸⁸(ethylbenzylaniline sulphonic acid)起稠集作用而得其白色鹽基，再氯化之而成。

酸性綠色染料(Acid green or vert lumire S. F.)——此由輪醛與二碳矯基一碳矯基輪質代生色精起稠集作用，再令生成之白色鹽基起硫酸化作用及氯化作用而成。此染料含有三個硫酸根，亦為酸性染料。

2. 孔雀綠之置換分成物及其同族體 (Substituted derivatives of malachite green and its homologues)

孔雀綠之高級同族體，其性質皆相似，且色澤亦無甚差異。而其置換生成物，不但色澤較藍，且對於鹼質亦較穩定。此類分成物之最先者為註冊藍色染料。

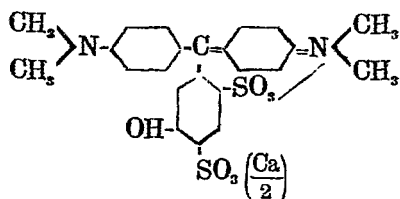
註冊藍色染料 (Patent blue)

此為懷滿氏 (Heumann) 所發現。而其工業上之製法，又為赫綏時特染料廠 (Farbwerke of Hoechst) 所發明。此物亦可由間氧氫基代輪醛與二分一碳

矯基代生色精或二分二碳矯基代生色精起稠集作用，再令之還原，又起二氯化作用，更與水同煮沸，則得間-氫氨基四矯基二-氫-氨基代三輪基一碳矯質，* 然後令之起硫酸化作用，更變之為其鈣鹽，復氯化之即得。

又下之方法，亦可用之。即令間-氫氨基代輪醛與二分一碳矯基代生色精或二分二碳矯基代生色精起稠集作用，再起硫酸化作用，而氯化其硫酸基即得。

于此反應中，曾得孔雀綠之間-氫氨基二硫酸基酸分成物，即輝綠色染料 (brilliant green)，其構造如下：—



此為酸性染料，于酸性染槽中染絲毛成綠藍色。對於胰皂及蠟質之作用，皆不褪色。

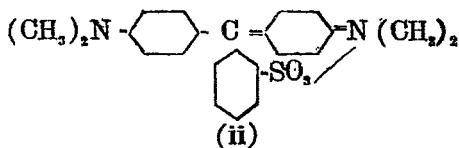
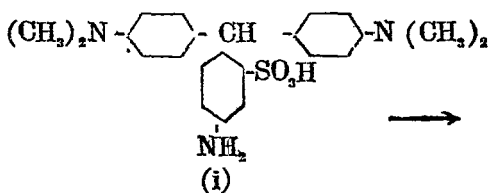
酸性藍色染料 (Acid blue 6 G or Cynol) 由二碳矯基代鄰一氫氨基代七碳輪質 (ethyl-ortho-toluidine) 以同法製成。又註冊藍色染料 A (patent blue A) 則由二碳矯基一碳矯基輪質代生色精

* metaoxytetralcoyldiamidotriphenylmethane

以同法製成。

其初以爲此等染料對於纖維質並不褪色及其色澤改變，係由於其分子中間位處有OH根之故。其後一千八百九十六至九十七間，法之修阿司 (Stais) 及瑞士之山德美亞 (Sandmeyer) 二氏以不同之方法，同時證明，謂註冊藍色染料等對於纖維質不受影響，乃由於其分子中與一碳矯質根中碳原子爲鄰位之處，有硫酸基根之故。

修阿司 令四分一碳矯基二氫基代雙輪基一碳醇 (tetramethyldiamidobenzhydrol) 與間-生色精硫酸 (metanilic acid) 起稠集作用，則此二物于對於生色精硫酸中之氫基爲對位之處聯結。(i) —



再起二氯化作用，更與醇一同共煮沸，以消去氫基根，然後令之起氯化作用，而變爲(ii)式所示者，此即鄰-硫酸化孔雀綠是也，此新得之染料較

之孔雀綠色澤較藍，且對於鱗質之抵抗力亦大。

山德美亞氏令鄰硫酸化輪醛(此由鄰氫代輪醛與亞硫酸鈉于壓力下一同加熱而得)與二分之一碳矯基代生色精起稠集作用，再氯化之，則直接可得(ii)式所示之染料。巴塞耳(Basel)與擺幾(Beigy)之註冊新法，即令鄰硫酸化輪醛與二碳矯基一碳矯基輪質代生色精或其硫酸起稠集作用，而生成 *eriolaucine*。

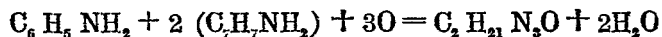
最近之研究，謂在鄰位之硫酸根，可以為其他酸根或負原質如氫溴、氫氯基、青(CN)，及 COOCH_3 等所置換。擺幾氏之染料名為 *erichlorine setoglaucone*, *ericyanine* *ericyanine* 等者，大抵皆屬此類。此等染料為酸性藍色染料，或酸性綠色染料。至于孔雀綠之其他置換分成物中有格勒西亞藍色染料 (*glacier blue*) 及維多利亞綠色染料 (*Victoria green 3 B*) 者，由二氫代輪醛得來。

關於孔雀綠中置換作用之影響，勒耳丁 (Noelting) 及 葛林格 (Gerlinger) 二氏曾作有統系之研究。

C. 三氫氨基分成物 (Triamido-derivatives)

自一八六二年哈胡滿氏 (Hofmann) 從事于馬尾藻色質 (*fuchsine*) 之研究，而知其為一種鹽基名玫瑰色精 (*rosaniline*) $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{H}_2\text{O}$ 者之鹽酸鹽。哈氏所用之馬尾藻色質，乃由商業上所製之生色精(含有氫氨基代七碳輪質)受氯化得來者。然純

淨之生色精于氯化後，却不能生成上之紅色染料。故欲得此染料，必須令氫氫基代七碳輪質與生色精混和方可。當時所知之氫氫基代七碳輪質只有一種，即固體之對氫氫基代七碳輪質是也。然單獨此物，亦不能生成紅色染料，故哈氏謂馬尾藻色質乃由二分子之對氫氫基代七碳輪質與一分子之生色精之混和物受氯化而成，其反應可以下示表之：

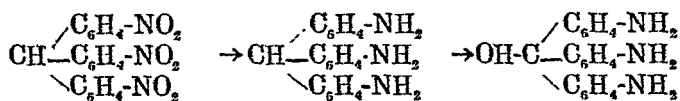


然按之高批亞氏 (Coupier) 之實驗，即取由純淨之七碳輪質得來之氫氫基代七碳輪質(不含生色精者)而氯化之，亦可得紅色染料，則上之方程式，殆難成立。蓋高氏之發現似與哈氏謂純淨之氫氫基代七碳輪質不能受氯化而成紅色染料之說，適相矛盾，其後羅升體耳氏 (Rosentieh) 重作高氏之實驗，遂完全證實之。並發現由純淨之氫氫基代七碳輪還原而得之純淨氫氫基代七碳輪質，為二種物質之混和物，即固體之對一氫氫基代七碳輪質當(時已知者)，與其液體之異性體鄰一氫氫基代七碳輪質(假氫氫基代七碳輪質當時所未知者)。故高氏紅色染料乃由鄰一氫氫基代七碳輪質與對氫氫基代七碳輪質二者之混和物氯化而成，而哈氏之紅色染料則由對氫氫基代七碳輪質與生色精二者之混和物受氯化得來。此二種染料各自不同。至其構造若何，當時

盲然不知。其後哈胡滿、拔那胡 (Paraf), 德耳 (Dale), 克婁 (Caro), 及 樊克林 (Wanklyn) 諸人, 先後令玫瑰色精與亞硝酸起作用, 而得真正之輪質二氯化物。此物與水同煮沸, 則失水而與玫瑰色酸 (Rosolic acid) 近似之物。恩米耳費雪 及 阿妥費雪 (E. & O. Fischer) 二子作著石之研究, 而定馬尾藻色質之構造如下: 由對-氫氫基代七碳輪質與生色精之混和物氯化而得之染料, 其公式為 $C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl$ 。此物與鹼質起作用則得其鹽基 $C_{19}H_{17}N_3 \cdot H_2O$ (即 $C_{19}H_{19}N_3O$) 名假性玫瑰色精 (pararosaniline) 者。受還原劑之作用, 則失去氯而成白色鹽基 $C_{19}H_{19}N_3$, 即假性白色精 (paraleucaniline)。且假性白色精為一種三氫氫基質 (triamine) $C_{19}H_{19}(NH_2)_3$, 于起二氯化作用及與醇煮沸時, 則其三個氫氫基根為三個氫原子所置換而得一種碳氫化物 $C_{19}H_{16}$, 即三輪基代一碳矯質 $CH(C_6H_5)_3$, 是也。

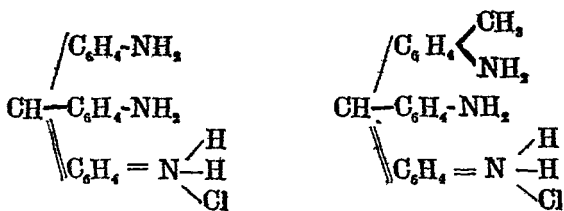
同理, 由一分子之對-氫氫基代七碳輪質, 一分子之鄰-氫氫基代七碳輪質, 及一分子之生色精氯化而成之馬尾藻色質, 其成分為 $C_{20}H_{19}N_3 \cdot HCl$ 。能生成鹽基, 即玫瑰色精 $C_{20}H_{21}N_3O$ 是也。此鹽基還原則成白色精 $C_{20}H_{21}N_3$ (leucaniline)。白色精起二氯化作用, 更與醇同煮沸, 則成二輪基七碳輪基代一碳矯質 (diphenyltolylmethane) $CH(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_5$ 。

由上之方法，確定其基本碳氮化合物後，費雪氏更用合成法 (Synthetic process) 以完成其證明。即令三輪基代一碳矯質與硝酸起作用，則生成三氮基代三輪基一碳矯質，還原則變為三氮基代三輪基一碳矯質，此與假性白色精完全相同。——



假性白色精 假性玫瑰色精

上之假性白色色還原則成醇，此與假性玫瑰色精完全相同。其鹽性鹽稱為假性馬尾草色質，以別于玫瑰色精之鹽酸鹽，即馬尾草色質也。



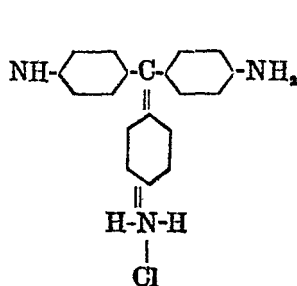
假性馬尾草色質

馬尾草色質

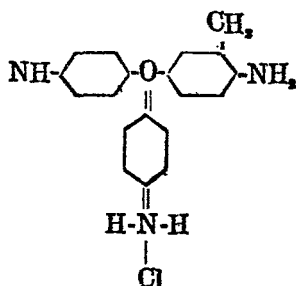
故哈胡滿氏之 C_{20} 馬尾草色質，為假性馬尾草之高級同族體，而高批亞氏之 C_{20} 馬尾草色質，為馬尾草色質之高級同族體。此等馬尾草色質同族之說，因羅升體耳，基耳柏耳 (Gerber)，及勒耳

丁 (Noelting) 三氏宏大之研究而益張, 而其同族體之性質及色澤, 皆極近相同也。

其次欲確定馬尾草色質等之構造, 即須定其輪圈中氧氫基根之位置。于製造馬尾草色質, 對氧氫基代七碳輪質爲不可少之物。蓋其一碳矯基根, 即爲馬尾草色質中一碳矯基根之碳原子所由來也。故于與此碳原子爲對位之處, 必有一氧氫基根。馬尾草色質及其分成物之種種合成法, 皆可證明之。即此等染料其分子中三個氧氫基根, 皆位于與上之碳原子爲對位之處也。故假性馬尾草色質及馬尾草色質之公式如下:



假性馬尾草色質



馬尾草色質

照柏雅氏 (Baeyer) 之命名法, 則假性馬尾草色質爲氫化二氧氫基代馬尾草色基 (diamidofuchsonium chloride), 而馬尾草色質則爲氫化二氧氫基一碳矯基代馬尾草色基 (diamidomethylfuchsonium chloride)。

馬尾草質之通性(General properties of fuchsines)

馬尾草質等之最重要反應，皆爲三輪基代一碳矯質之氫氫基或矯基氫氫分成物所同具。茲分述之于下：—

與還原劑之作用—此等染料還原則變爲白色鹽基。若再氯化，則復成原來之染料。有時空氣之作用，(即空氣中氯之氯化作用)已足令其白色鹽基復成染料。

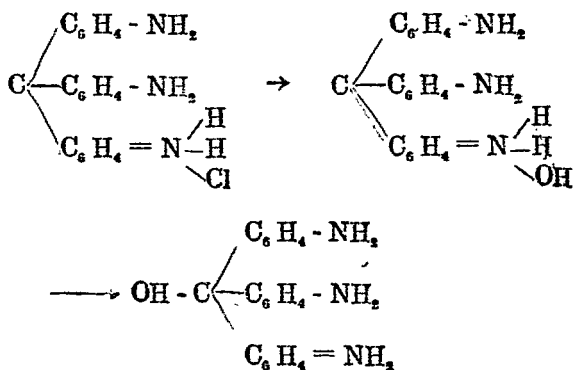
與氯化劑之作用—三輪基代一碳矯質類染料與氯化劑起作用，則完全消毀，而變爲二氯輪質等。故于此等染料氯化成白色鹽基時，所用過氯化鉛之量，須勿過理論上應用之量也。

與酸類之作用—此等染料之鹽基能與酸類化合而成一價鹽類(Monoacid salts)，即成爲染料也。若用酸過多，則得黃色鹽類。方熱之淡酸，能令此等染料起加水分解(hydrolysis)。而濃硫酸則能令之起硫酸化作用(sulphonation)。然與其白色鹽基，則更易起硫酸化作用。

亞硝酸與玫瑰色精起作用，則先生成輪質之二氫化物；再與水同煮沸，則成玫瑰色酸。

與鹼質之作用—由三氫氫基代三輪基一碳矯質得來之染料，遇鹼質之作用則失去其色而變爲鹽基。然此變化並非立即完成者。蓋可證諸二氯輪質式之說(Quinoid theory)，而證其先生成有色之銨二氯輪質鹽基(Ammonium quinonic base)，

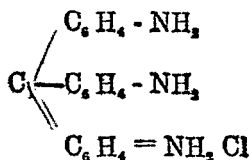
然後緩緩變為無色鹽基也：——



自亨恩起氏(Hantzsch)研究其鹽類溶液遇鹼質時之電力傳導性，花木耳加氏益能證其精微矣。

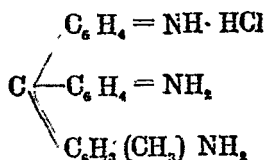
與光之作用，一三輪基代一碳矯質染料皆不能久受日光之作用，故其色不甚牢固。

假性馬尾藻色質 (Parafuchsine)



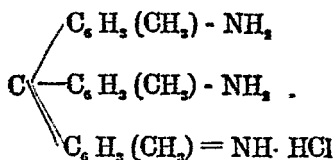
此為假性玫瑰色精之鹽酸鹽，稍溶于水。由水中結晶而出，有金屬光澤。據吳耳渾氏(Schultz)云，含有四分子之結晶水。

馬尾藻色質 (Fuchsine)



此爲玫瑰色精之鹽酸鹽，爲八面結晶體，有斑駁 Canthride 之光澤。

新馬尾草色質 (New fuchsine)



此爲三氨基三七碳輪基代一碳醇之 (triamido-tritylcarbinol) 鹽酸鹽，爲結晶狀粉末。其溶化度甚大，爲與前數種不同之點。

馬尾藻色質類皆爲鹽基性染料，能直接染絲毛成紅色。以樹皮精爲媒染劑，亦可染棉布成紅色。

馬尾藻色質等起硫酸化作用(令玫瑰色精起硫酸化作用更佳)而成之硫基酸，爲酸性染料。于酸性染槽中，可染絲毛。其鈉鹽或鉍鹽等爲馬尾藻色質 S (fuchsine S)，酸性馬尾藻色質 (fuchsine acid)等染料。

馬尾藻色質之製造 (Manufacture of fuchsine) 一

馬尾藻色質于工業上有三種製法：(1)用砒以氯化生色精及氨基基代七碳輪質之混和物；

(2)用氫氫基代輪質以氯化上之混和物;(3)用一碳醛之合成法。

(1)用砒法——製造馬尾藻色質之生色精與氫氫基代七碳輪質之混和物,常稱為『造紅油』(oil for red),或稱『造紅生色精』(aniline for red)。此由一分生色精與二分氫氫基代七碳輪質(內中百分之三十六為對氫氫基代七碳輪質百分之六十四為鄰氫氫基代七碳輪質)混和而成『造紅生色精』之平均成分如下:

生色精.....	33 %
對氫氫基代七碳輪質.....	23 %
鄰氫氫基代七碳輪質.....	44 %

理論上之成分比例,係等分子量混和物(equimolecular mixture)。含有下之分量:——

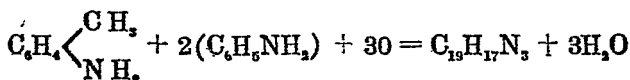
生色精.....	30 %
鄰氫氫基代七碳輪.....	35 %
對氫氫基代七碳質.....	35 %

漿狀砒酸(Sirupy arsenic acid)常用為起氯化作用之用。

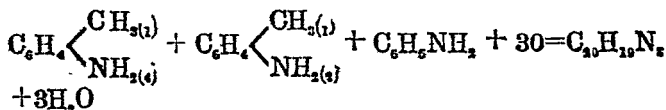
(2)用氫氫基代輪質法——此法先取『造紅油』之三分之二加鹽酸以中和之而成鹽。取所成之鹽,熱之至 130° - 140° 以乾燥之,然後再加餘下之三分之一,更加入等于所用『造紅油』一半重量之氫氫基代輪質,熱之至一百九十度。同時又加等于『造紅油』重量百分之五之鐵屑。(iron filings)未

起變化之油，可用水蒸汽除去之。將所得之漿狀物傾入沸水內（水中曾加鹽酸及食鹽者），則生成物中過量之鹽基（成爲鹽酸鹽）遂溶化水中，而馬尾藻色質則不溶化。然後用石灰以中和之。行水蒸汽蒸溜法，則得無晶形之馬尾藻色質。洗淨後，再結晶而出即得。

茲將上二法之理論述之于下——于上之二法中有假性馬尾藻色質及馬尾藻色質之混和物生成。在第一法，此混和物由一分子之對-氫氨基代七碳輪質與二分子之生色精受氯化而成，其反應如下：—



在第二法中，此混和物乃由一分子之對-氫氨基代七碳輪質，一分子之鄰-氫氨基代七碳輪質，及一分子之生色精受氯化而成。其反應如下：



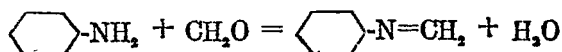
于上之氯化作用，所需之氯或由砒酸供給（砒酸自身變爲亞砒酸），或由氫氨基代輪質供給。于此反應中，其作用較爲完全。蓋加入之鐵，有重要之效能。生成之氯化第一鐵爲氫氨基代輪質所氯化而成氯化第一鐵，而「造紅油」又因此而氯化也。

由氫氫基代輪質得來之生色精，似無關於所成之馬尾藻色之成分。蓋若用氫化氫氫基代輪質或硫酸化氫氫基代輪質以代替氫氫基代輪質，並不能得氫化馬尾藻色質或硫酸化馬尾藻色質也。

羅升體耳及勒耳丁二氏推廣上之氯化法，並謂凡對氫氫基代七碳輪質之高級同族體，于有第一氫氫基質(primary amines)同在時(此第一氫氫基質之對位及間位皆未被佔據者)起氯化作用，皆能生成馬尾藻色質類染料。

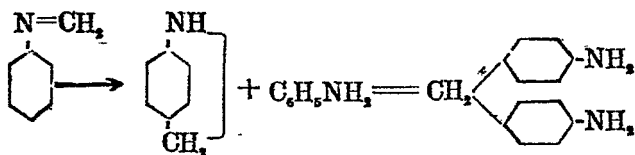
(3) 用一碳醛合成法——此法能製成純淨之馬尾藻色質任何同族體，且易得由三七碳輪基代一碳矯質分成之馬尾藻色質，即新馬尾藻色質也。

若一碳醛之水溶液與第一鹽基(primary base 如生色精氫氫基代七碳輪質等)起作用，則先生成一種一碳羰質之分成物。如以生色精為例，其反應如下：—

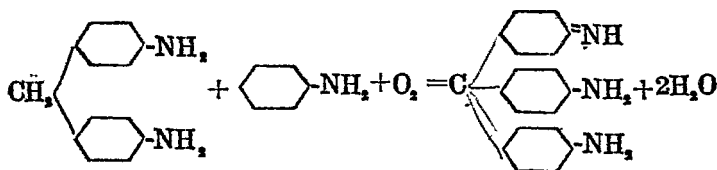


于上之反應中，生成一碳羰質生色精(methylene aniline or anhydroformaldehydeaniline)。此等一碳羰質分成物與過量之生色精及其鹽酸鹽同熱，則起同分異性變化，而先成無水氫氫基一碳矯基代輪質醇(anhydroamidobenzylalcohols)，然後再與一分

子之生色精化合而成二氫氫基代二輪基一碳矯質(或其同族體):—



花木耳加氏 (Homolka) 于一八八二年,及華耳太氏 (Walter) 于一八八七年,曾因令對二氫氫基代二輪基一碳矯質同生色精起氫化作用而得馬尾草色質。在赫綏時特染料廠 (Farbwerke of Hoechst), 此氫化作用係用氫氫基代輪質及鉄。又若令此等無水鹽基 (anhydrobases) 與過量之生色精或其他鹽基,及其鹽酸鹽,氫氫基代輪質及第二氫化鐵一同加熱,亦可直接變之成染料:



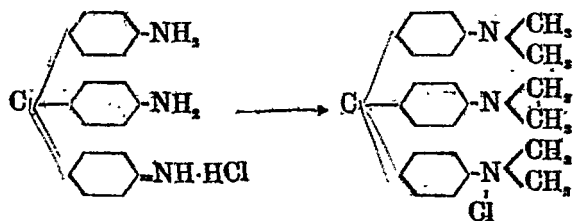
若用鄰-氫氫基代七碳輪質以代上式中生色精之用,或與之同用,則可得馬尾藻色質之高級同族體(如含 C_{20} , C_{21} , C_{22} 等者皆可製得之)。

其他之合成法,一若令對-氫氫基代輪醛與生色精或鄰-氫氫基代七碳輪質,于有氫化鋅同在時,起稠集作用,則生成氫氫基分成物,還原則

成馬尾藻色質之白色鹽基。又令氫代對氫氨基一碳矯基輪質 (paranitrobenzylchloride), 三氫代對氫氨基一碳矯基輪質, 對氫氨基代一碳矯基輪質醇 (paranitrobenzyllic alcohol), 與生色精起作用, 亦可製得之。

馬尾藻色質類之矯基氫氨基分成物 (Alkyl amino-derivatives of Fuchsines)

於馬尾藻色質輪圈中之氫原子, 以 CH_2 根置換之; (一個或數個), 則生成假性馬尾藻色質之高級同族體, 其色與假性馬尾草色質相同。然若以矯基置換其分子中氫氨基根之氫原子, 則其色向紫色方面變深, 如結晶紫色染料, 即六分一碳矯基代假性玫瑰色精, 即為紫色染料。—

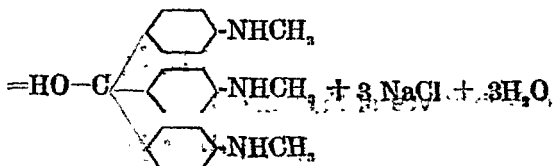
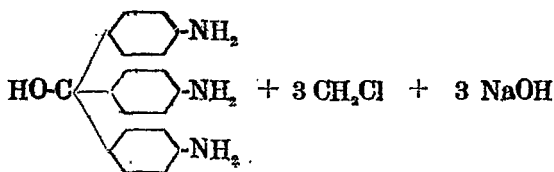


假性馬尾藻色質

結晶紫色染料

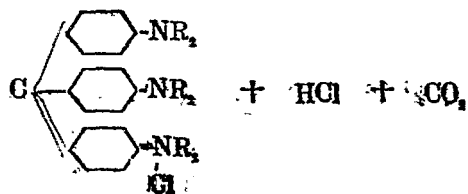
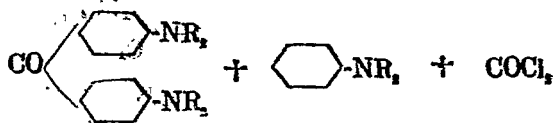
普通製法—此等矯基分成物之製法, 應用甚普遍。茲述之如下:

1. 最舊製法乃哈胡滿氏 (A. W. Hofmann) 始用之以製生色精紫色染料者, 即令玫瑰色精與矯基氫化物 (alkyl halogens) 同加熱, 其反應如下:—

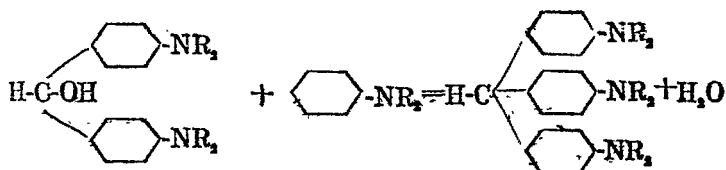


如用碘化一碳矯基 (CH_2I) 或溴化一碳矯基 (CH_2Br)，則上之置換作用能生成六分一碳矯基生成物。如用二碳矯基醚 (ethyl ethers)，則可生成三矯基生成物或四矯基生成物。

2. 第二種製法可令四矯基代二氧氫基雙輪基酮 (tetraalkyldiamidobenzophenones)，于有 POCl_3 或 COCl_2 同在時與第三氧氫基質 (tertiary amines) 起稠集作用。如用 COCl_2 ，則此可直接作用于第三鹽基。其反應如下：—



3. 此法令四矯基代二氫氫基雙輪基代一碳醇與第三鹽基 (tertiary base) 起稠集作用而成白色鹽基,再氯化之即得:—



此法可稍改之,即令四矯基代二氫氫基二輪基一碳矯質 (tetraalkyldiamidodiphenylmethane) 與第三鹽基起氯化作用可也。

4. 此法令二矯基代對氫氫基輪醛(dialkyl-para-amidobenzaldehyde) 與二分子之第三氫氫基質起稠集作用而成白色鹽基,再氯化之即得。

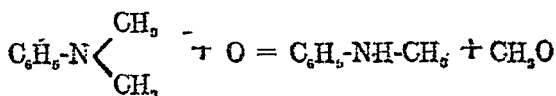
5. 此法令草酸醚(oxalic ether)與第二氫氫基質或第三氫氫基質,于有氯化鋁(AlCl₃)同在時,起稠集作用即得。

一碳矯基紫色染料 (methyl violets)

一千八百六十一年科柏 (Kopp) 氏發現玫瑰色精與矯基化合,能生成多種紫色染料,其後一千八百六十四年哈胡滿氏復研究之,遂因碘化二碳矯基與玫瑰色精之作用而得所謂哈胡滿氏紫色染料者 (Hofmann's violet),因所用之玫瑰色精含有假性玫瑰色精,故生成之染料為三分二碳矯基代馬尾藻色質與三分二碳矯基代假性馬尾藻色質之混和物,此法不久即為一八六六年

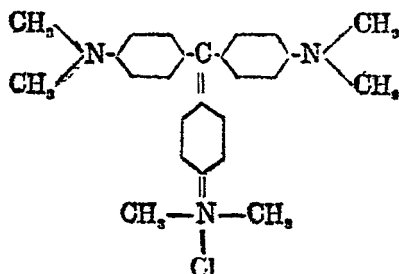
勞時 (Lauth) 發明之法所代。聖但尼斯之波阿利安廠 (Usine Poirrier à St Denis) 專製造之，即于有銅之鹽類同在時，氯化二分一碳矯基代生色精也，因碘甚昂貴而欲不用之，則無須先製成玫瑰色精。

先製成一種銅之鹽類，硝酸鹽、硫酸鹽或氯化銅均可，食鹽沙，二分一碳矯基代生色精，及酸之混和物，熱之至 40-60°，則于此混和物現金屬狀況時，即有染料生成，殆作用完畢後，再加水于染料中，然後用食鹽以使之重行結晶而出，費雪氏謂上之反應中，除二分一碳矯基代生色精之氯化外，一碳醛及蟻酸亦各有其作用，故此等紫色染料之生成，乃由二分一碳矯基代生精之一個矯基根生成一碳醛，而餘者變為一碳矯基代生色精也，其反應可以式表之如下：—



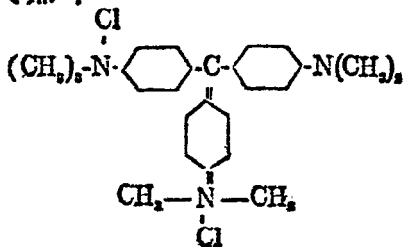
生成之一碳醛，再與二分一碳矯基代生色精及一碳矯基代生色精起稠集作用，而成二輪基代一碳矯質之分成物，此更因有過量鹽基之存在，遂氯化而成三分、四分、五分、或六分一碳矯基代假性馬尾藻色質之混和物，此等混和物之色，視其中各生成物之比例不同而各異。

結晶紫色染料 (Crystallised violet)



此爲氫化六分一碳矯基二氫氫基代馬尾藻色基 (hexamethyldiamidofuchsonium chloride) 由上述之普通製法之一製得之 (參看第 79 頁)。爲美麗之綠色結晶體。還原則成六分一碳矯基代對白色精 (hexamethylparaleucaniline)。此爲白色薄片結晶體，熔于 173° 。

氫化一碳矯基 (CH_2Cl) 與中性之一碳矯基紫色染料之醇液起作用則生成六分一碳矯基代假性玫瑰色精之氫代一碳矯基化物 (hexamethylpararosanine chloromethylate)，此爲綠色染料，爲哈胡滿氏所發現。一千八百七十一年勞時 (Lauth) 及鮑利年 (Bauligny) 二氏始發明其工業之製法，其構造式如下：



普通稱之爲一碳矯基綠色染料(Methyl green)。

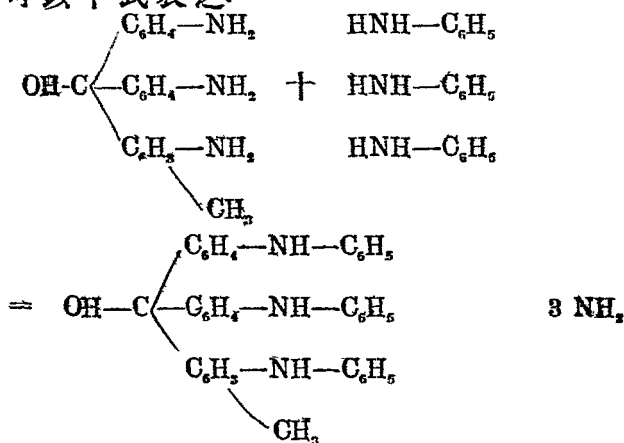
一碳矯基輪質分成物(Benzyl derivatives)——一碳矯基輪質紫色染料(Benzyl violet)乃勞時氏(Lauth)于一千八百六十八年所發現,由氫代一碳矯基輪質($C_6H_5CH_2Cl$)與一碳矯基紫色染料(見第80頁)之作用得之。

含有一碳矯基輪質根(Benzyl radicle $C_6H_5CH_2$)之染料。皆易起硫酸化作用而成酸性紫色染料(acid violets 6B, 10B等),及蟻酸基紫色染料(formyl violet)等染料。

馬尾藻色質類之輪基分成物(Phenyl derivatives of fuchsines)。

一八六一年齊拉(Girard)與蘭耳(de Laire)二氏由玫瑰色精之鹽類與生色精一同加熱至一百六十度,而製成馬尾藻色質之輪基分成物,遂得紫色及藍色染料。並于英法二國,皆註冊專利。此法法國之里昂馬尾藻色質公司(Fuchsine Society of Lyon)及英國倫敦之星卜升公司(Simpson)毛耳公司(Maule)及里科耳升公司(Nicholson)等處皆用之。且將上法,略加改良。即加入各種稠集劑(agents of condensation)如醋酸,安息酸等是也。其後于一八五七年齊拉與蘭耳二氏又發現令二輪基氫基質與草酸同熱至 $110-120^\circ$,可以直接變之成生色精藍色染料(Aniline blue),然至哈胡滿氏,始定此等染料之構造,並證明玫瑰色精紫色及藍色

等染料之生成，乃由玫瑰色精氫氨基根中之氮原子，為一個二個或三個輪基根置換而得。其一輪基分成物為紫染料，二輪基分成物為紫藍色染料，而三輪基分成物則純為微綠之藍色染料也。所用之玫瑰色精常混有假性玫瑰色精在內，故所得之藍色染料，實為此二種鹽基之輪基分成物之混和物，生色精作用于玫瑰色精之變化，似可以下式表之：



所用之原料愈純淨，則生成之染料亦愈純淨。然最緊要者，即所用之生色精中，不可混有氫氨基代七碳輪質，蓋由氫氨基代七碳輪質生成之染料，其色較紅也。故現今之純淨之生色精，仍稱為『造藍生色精』以示別于『造紅生色精』也。

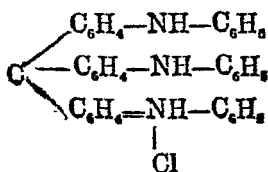
直至今日，尚未能令多于三個之輪基根代入玫瑰色精，所得之鹽基之鹽類，皆為藍色染料。

不溶于水中，但溶于醇內，欲令之溶化，必須先令之起硫酸化作用，所得之硫基酸為有色物質，然仍不溶于水，但能溶于鹼質中，成硫基酸之鹼鹽，此為無色溶液與酸接觸即呈其色，故稱鹼性藍色染料(Alkaline blues)。

假性玫瑰色精之分成物(Pararosaniline derivatives)。

假性玫瑰色精之一輪基及一七碳輪基分成物，常與二輪基及二七碳輪基分成物混和而存于輪基紫色染料(phenyl violet)，皇家紫色染料(Imperial violet)，雷井拿紫色染料(regina violet)，里昂藍(Lyon blue)等染料中，且常與玫瑰色精之輪基及七碳輪基分成物混和存在。此等分成物可由上述「用砒法」製成之玫瑰色精(參看第74頁)與醋酸同熱至 120° ，消去馬尾藻色質製成之。

三輪基代假性玫瑰色精(Triphenylpararosaniline chloride)

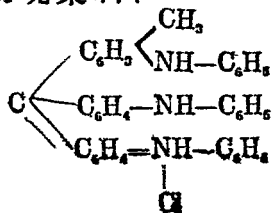


于生色精藍色染料中常謂含有此物(及此物之高級同族體)。可于生色精與假性玫瑰色精及稠集劑(有機酸等是)同熱時得之。又令二輪基氫基質與Carbon susquichloride同熱，或與草酸熱至

120°，皆可得之。于最後製法中，生成物之一碳矯基根之碳原子，由草酸得來。至其若何得來，現尚不知。且所得之生成物，為量極少，不過百分之十而已。柏雅及委利格耳(Baeyer and Villiger)二氏曾發現氫化三輪基代假性玫瑰色精中，有三輪基代假性玫瑰色精。氫化三輪基代假性玫瑰色精亦稱二輪基氫氨基質藍色染料(diphenylamine blue)，醇天藍色染料(alcohol sky blue)，或巴非利藍色染料(Bavarian blue)。不溶于水，微溶于醇。里科耳升氏于一八六二年曾得其硫基酸，此為硫化染料之最先知者。其三硫基酸分成物名曰可溶之天藍色染料(Soluble sky blue)，亦稱染棉之藍色染料(Blue for cotton)，或稱瑞士藍色染料(Helvetian blue)瑞士藍之製法，據山德美亞氏(Sandmeyer)，可令二輪基氫氨基質硫基酸(diphenylamine sulphonic acid)與一碳醛起稠集作用，而成二輪基代一碳矯質分成物，再與另一分子之二輪基氫氨基質硫基酸受氯化即得。

玫瑰色精分成物(Rosaniline derivatives)

生色精玫瑰染料(Aniline blue)



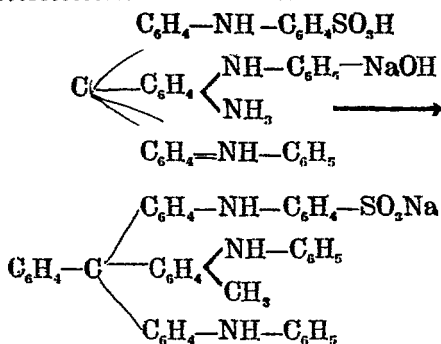
生色精藍色染料(即氫化三輪基代玫瑰色精)及其分成物,爲玫瑰色精分成物中之最重要者。此物亦稱醇藍(alcohol blue)黃連藍(gentiane blue),蛋白石藍(Opal blue)或光藍(blue lumière)。其製法乃令生色精,玫瑰色精,與安息酸(只用全量之六分之五),于鉄鍋中同熱至 180° 。鍋內備有攪拌器。然後再加餘下之安息酸。此反應甚爲劇烈,放出氫精。待反應完畢時,再加淡鹽酸。則過量之生色精及玫瑰色精,皆被溶化。而生成之生色精藍色染料,則沉而不化。過濾後,烘乾之即得。

如用二十五尅之玫瑰色精(及二百五十尅之生色精三尅之安息酸),可得三十四尅至三十五尅之純淨生色精藍色染料(照理論上應得44.3尅)。于上之反應中,安息酸之作用,尙不可知。

純淨之染料爲綠色針狀體,溶于醇中則成藍色。

生色精藍色染料之硫基酸:一生色精藍色染料易與硫酸起硫酸化作用,其硫基酸根(SO_3H)與已被置換之輪基聯結。

一硫基酸之鈉鹽即鹼性藍(Alkaline blue),或稱里科而升氏藍(Nicholson's blue),此一硫基酸不溶于水,爲藍色物質。而其鹼鹽則皆無色。其構造如下:—



有矽酸鈉及磷酸鈉同在時，上之矽鹽能染羊毛纖維，成灰藍色。必須令已染之羊毛纖維，浸入盛有稀薄磺酸之染槽內，以變所染之染料為酸或其有色之鈎(anhydride)。

生色精藍色染料起硫酸化作用時，若其作用甚烈則成二硫基酸即可溶之染絲藍色染料(Soluble blue for silk)。(于水中可染絲品)若其作用更加劇烈，則成三硫基酸及四硫基酸，即可溶之染棉藍色染料(Soluble blues for cotton)。此等染料皆可溶于水，用于酸性染槽中，以染絲及羊毛，亦可用以染用樹皮精或鋁鹽為媒染劑之棉布。

二輪基石腦油精代一碳矯質之三氫氨基分成物(Triamido-derivatives of diphenylnaphthylmethane)

三輪基代一碳矯質之矯基分成物之普通製法，亦可用之以製二輪基石腦油精基代一碳矯質。

維多利亞藍(Victoria blue)，—此由氫化四分一碳

矯基二氧氫基代雙輪基醌(tetramethyldiamidobenzophenone chloride)與輪基- α -氧氫基代石腦油精起稠集作用而成。

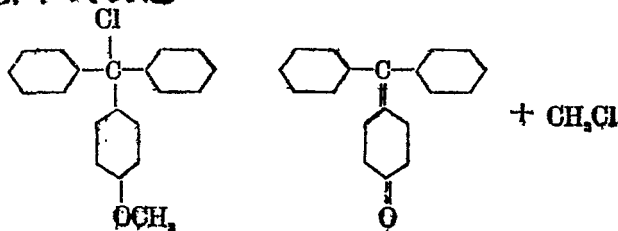
夜藍(Night blue)。—此由氫化四分一碳矯基二氧氫基代雙輪基醌與對七碳輪基- α -氧氫基代石腦油精稠集而成。

此等皆鹽基性染料，能染用樹皮精為媒染劑之棉布成藍色。

新維多利亞藍(New Victoria blue) — 此由密西勒耳氏醇質(Michler's hydrol)與二碳矯基- α -氧氫基代石腦油精稠集而成。

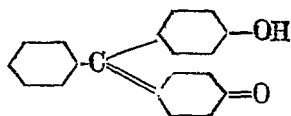
三輪基代一碳矯質之氧氫基分成物 (Hydroxyl derivatives of Triphenylmethane)

馬尾藻色基 (fuchsonium) 為三輪基代一碳矯質之氧氫基染料之色基分子，而氯代馬尾藻色基 (fuchsone) 則為其氫氫基染料之色基分子，此氯代馬尾藻色基可由對氯一碳矯基代三輪基一碳矯質 (paramethoxytriphenylmethane) 加熱至 180° — 200° ，消去分子之氫化一碳矯基而成。其反應可以下式表之：—



此化合物首由皮斯脫耳斯基(Bistrzycki)及赫耳柏時特(Herbst)二氏所得。二氏稱之爲二輪基氮輪基代一碳矯質(diphenylquinomethane)。柏雅委立格及赫倫斯勒本(Hallensleben)三氏,又由對氮氮基代三輪基代一碳醇于氮中加熱,而失去一分子水,製得之。柏雅氏稱二輪基氮輪基代一碳矯質爲氮代馬尾藻色基,此爲褐色結晶體,熔于 $167^{\circ}-168^{\circ}$ 。

三輪基代一碳輪質之氮氮基染料,乃由氮代馬尾藻色基中加入氮氮基根而成。其最單簡之染料,即德柏勒耳氏(Doenebr)所發現氮氮代馬尾藻色質(Oxyfuchsine or benzaurine)。德氏由三氮化一碳矯基輪質與氮氮代輪質同熱得之。其構造可以下之公式表之:—



氮氮代馬尾藻色質可溶于鹼性內,呈濃紅色。

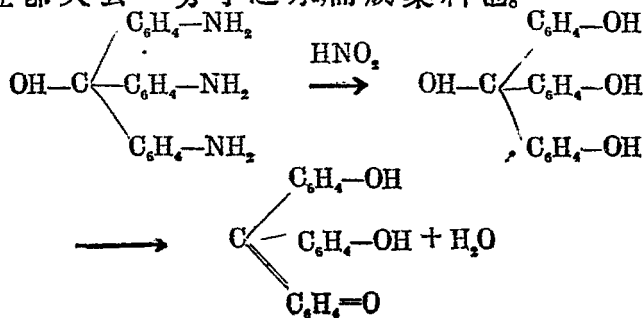
三氮氮基分成物(Trihydroxyl derivatives)

一八三四年龍格氏(Runge)令未精製之氮氮輪質受氮化,而得一種紅色染料,龍氏名之曰玫瑰色酸(rosolic acid)其後于一八五九年科耳柏與綏米特(Kolbe and Schmidt)二氏于有硫酸同在時,令氮氮輪質與草酸起作用,而得一種類似之

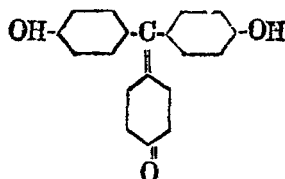
紅色染料科，綏二氏以爲此與玫瑰色酸不同，乃稱之曰櫻草精 (Aurine)。其後于一八六六年克婁 (Caro) 及樊克林 (Wanklyn) 二氏，始定馬尾藻色質與此二染料之關係，當玫瑰色精之二氧化物被水分解時，二氏得一種紅色染料，二氏確信此染料與龍氏之玫瑰色酸相同，而與櫻草精各異，然德耳 (Dale) 及宿勒麥耳 (Schorlemmer) 二氏于一八八七年，又能變櫻草精爲玫瑰色精，此似足以證明櫻草精與玫瑰色酸相同。直至費雪氏之研究，定馬尾藻色質之構造，及羅升體耳氏定馬尾藻色質同族體之公式。而櫻草精與玫瑰色酸不同乃顯。二者不同之處，恰似假性馬尾藻色質與馬尾藻色質之不同。換言之，即玫瑰色精乃櫻草精之同族體也。

假性玫瑰色精起二氯化作用，生成櫻草精；而玫瑰色精起二氯化作用，則生成玫瑰色酸也。

三氫氨基之一碳醇分成物，現尙未得。蓋其立即失去一分子之水，而成染料也。—



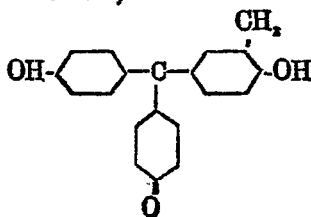
櫻草精(Aurine)



櫻草精亦稱假性玫瑰色酸 (pararosaniline acid), 或稱珊瑚黃 (yellow coralline)。當氫氫輪質與硫酸及草酸之混和物加熱至 120° - 130° , 約二十四小時, 則得櫻草精。同時尚有玫瑰色酸及其他生成物。又如上述假性玫瑰酸之二氧化物被水分解時, 亦可得之(見第90頁)。為紅色結晶體, 可溶于醇及醋酸中, 呈黃紅色。又溶于鱸質中, 呈馬尾藻色質紅色。還原劑可變之為其白色鹽基(白色櫻草精)(leucoaurine), 即三氫氨基代三輪基一碳矯質也。

基農 (Guinon), 馬耳拿斯 (Marnas), 與班勒特 (Bonnet) 三氏令未精製之櫻草精于壓力下與草精同熱, 而得一種紅色染料, 即珊瑚紅 (red coralline or paeonine) 又櫻草與生色精同熱, 則生成一種藍色染料, 即阿瑞林 (azuline) 是也。

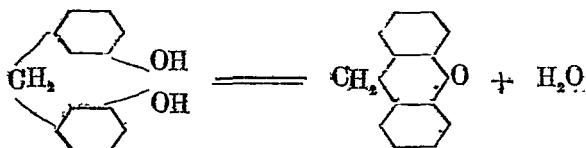
玫瑰色酸(Rosaniline acid)



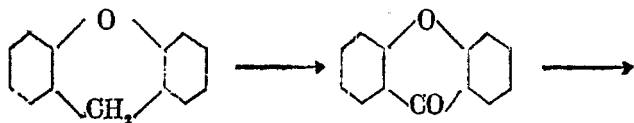
此物可由掬木油質 (cresol) 與氫氟輪質之混和物與硫酸同在時，氟化而製得之，較爲簡便之製法，即令玫瑰色精起二氟化作用，然後與水同煮沸之即得，爲紅色三菱狀結晶體，能溶于鹼質中，成濃紅色溶液，常用之以製染色紙類。

VIII 氟代二輪基代一碳矯質類染料 (Xanthene dyes)

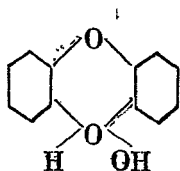
氟代二輪基代一碳矯質 (Xanthene) 爲鄰二氫氟基二輪質代一碳矯質之內鈎 (internal anhydride) —



照例二輪基及三輪基代一碳矯質凡鄰二氫氟基分成物皆易失去一分子之水，而成氟代二輪基代一碳矯質類分成物。若氟代二輪基代一碳矯質更受氟化，則成醌類化合物，即氟代輪基醌 (xanthone) 是也。此物與還原劑起作用，則變爲氟代二輪基代一碳醇 (xanthidrol)，此若與酸類化合，能生成鹽類，故謂其氟原子爲鹽基性，則當其與成鹽原質化合時，氟原子應爲四價也。

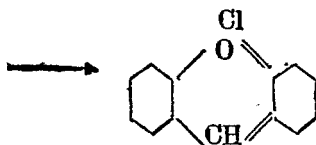


xanthene



(xanthylol)

xanthone



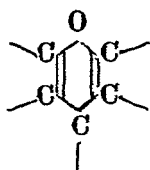
(xanthonium chloride)

由上觀之，假設氧之原子價為『四價氧說』(theory of oxonium)以後此種類例，亦時有之，如硫氧質(thiazine)，因之硫原子，亦為四價，故其分成亦稱四價硫之鹽類(thiazonium salts)。

此種學說，乃格林氏(A. G. green)所首倡，曾載于一八九二年及一八九五年英國化學會之記錄中。然此說之擴充，則又克耳滿(Kehrmann)，弗色(Fosse)諸氏研究之功也。

欲令此類化合物成為染料，須于與一碳矯質之碳原子為對位之處，加入助色基，且氯化由此生成之白色鹽基方可。此與二輪基及三輪基代碳矯質類染料相同。

製造此類染料之普通方法，即先製成一種二輪基或三輪基之鄰-二氫氧基對置換分成物，然後令之失水，而氯化之即得，如四分之一碳矯基對-二氫氧基鄰-二氫氧基二輪基代一碳矯質，即先生成一種氯代二輪基代一碳矯質分成物：一



是即所謂五碳一氧異輪質也。

氯代二輪基代一碳矯質類染料，復可分爲二類如下：—

- 1 氯代二輪基代一碳矯質分成物
- 2 輪基氯代二輪基代一碳矯質分成物

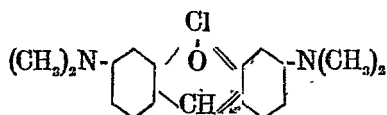
(phenylxanthene derivatives)

1. 氯代二輪基代一碳矯質分成物

此類分成物皆不甚重要，皆由一碳醛與二分子之二矯基間-氧氫基代氫氯輪質起稠集作用，取其生成之物與濃硫酸同熱，而失一分子之水，然後于淡溶液中，與氫化第二鐵起氯化作用即得。

又令一碳醛與二分子之不對稱二矯基間-亞輪基雙氧氫基質起稠集作用，再起二氯化作用，更令其生成物，與水同沸，而變其鄰二氧氯基分成物爲氯代二輪基代一碳矯質，然後照上述之法，即可變成染料。

氫化四分一碳矯基雙氧氫基氯代二輪基代一碳矯質 G (Pyronne G)



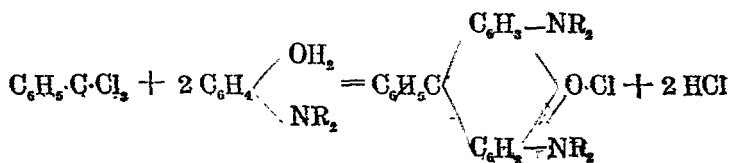
此爲一八八九年邊達氏 (Bender) 所發現，亦由一碳醛與二分一碳矯基間-氧氫基代氫氮輪質起稠集作用，更失水，氯化而成爲結晶粉狀體，溶于水及醇，呈紅色，且發黃色螢光，能染絲及棉(用樹皮精爲媒染劑)成淡紅色，此物若受過錳酸鹽之氯化，則生成一種新染料，名曰刺戟鹼紅 B (acridine red B)，其構造如何，今尙未知。

氯化四分一碳醛基二氫氫基氮代二輪基代一碳矯質 B (Pyronine) B

此亦由一碳醛與二分二碳矯基間-雙氫氫基代氫氮輪質稠集而成。

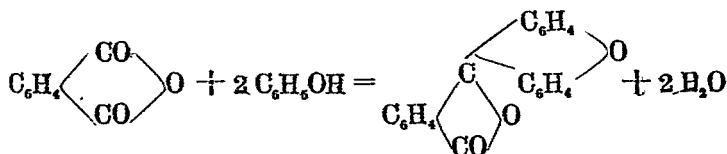
2. 輪基氮代二輪基代一碳矯質分成物

若于上述製氯化四分一碳矯基二氫氫基氮代二輪基代一碳矯質之時，以芳香族醛類如輪醛或其分成物以代一碳醛，則能生成輪基氮代二輪基代一碳矯質分成物染料，此類染料，乃一八八九年灰滿氏 (Heumann) 與雷氏 (Rey) 所發現，乃由下之反應得來：—



此類化合物，稱為玫瑰氫基質 (Rosamines)，為鹽基性染料，較上述之二種染料，其藍色更深，于實際上不甚重要，而最重要者，為由氯代二輪基代一碳矯質，及由螢光染料精 (fluorane) 分成者也。

氫基輪質與石腦油精酸酐 (phthalic anhydride) 起稠集作用時，即有少量之螢光染質精，與石油精酸酐化氫基輪質同時生成。其生成之反應，可以下式表之：—



螢光染質精為無色結晶體，熔于 180°，其硫酸溶液放綠色螢光。

玫瑰氫基質染料，乃由螢光染質精之輪圈內，于對位之處，加入助色基而成。

此類染料，可分為二類，一為氫基分成分物，一為氫基或矯基氫基分成分物，茲分述之如下：—

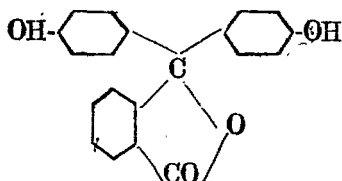
7. 石油精酸酐化氫基輪質類 (Phthaleins)

此類化合物皆由石油精酸酐與氫基輪質之稠集而成。

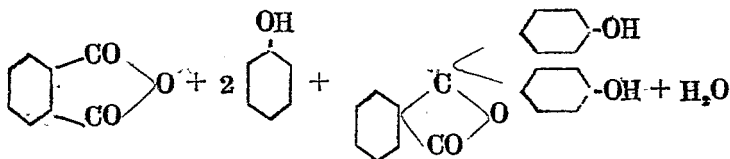
此類染料可以屬之于螢光染質精類，亦可以屬之于三輪基代一碳矯質類，又可以屬之于

輪基氯代二輪基代一碳矯質類。

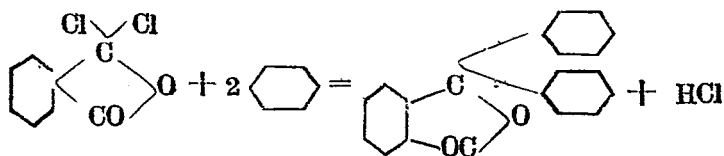
石油精酸酐化氫氟輪質 (Phenolphthalein)



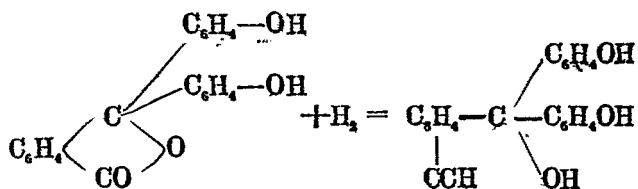
此由石油精酸酐與氫氟輪質稠集而成——



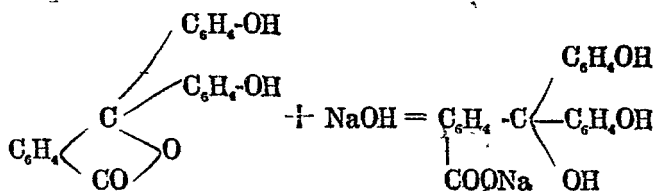
此物爲石油精酸基代輪質之一種氫氟基分成物。石油精酸基代輪質，又由氫化石油精酸基 (phthalyl chloride) 與輪質于有氫化鋁同在時，起稠集作用而成——



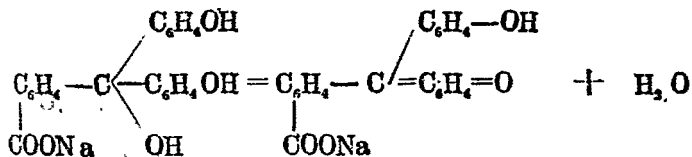
石油精酸酐化氫氟輪質及其他類似之石油精酸酐化氫氟輪質類化合物，皆爲無色物質，還原則成爲三輪基代一碳矯質之氫氟基及碳酸基分成物——



石酒精酸酐化氫氟輪質類化合物，能溶于鱗質內，呈濃紫紅色，加至弱之酸如碳酸等，亦能消去其色，又能與二原子之金屬化合，而成鹽類。上述與鱗質之反應，可以下式解說之：—

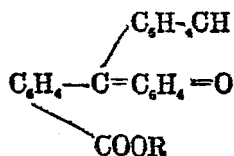


三氫氟基三輪基代一碳醇常失水，而成櫻草精 (aurine)，故上述之鄰一碳酸基分成物，亦能失水，其變化如下：—

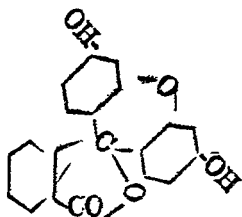


石油精酸酐化氫氟輪質之構造，與其鹽類之構造不同，此種一質二式之變化，哈齊耳 (Hall er) 及 苟欲 (Guyot)，麥意雅 (Fredländer von R. Meyer)，與 格林及克因 (Green & King)，諸氏嘗先後研究之，

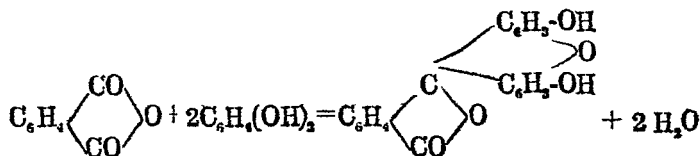
諸氏謂石油精酸酐代氫萘輪質類化合物能生成有色之矯基鹽其構造如下：—



反之此物又久已知其能生成無色之矯基鹽也，
螢光染質 (Fluorescein)



此爲一八七一年柏雅氏 (Baeyer) 所發現，乃由石油精酸酐與樹脂質同熱至 200° 而成：—

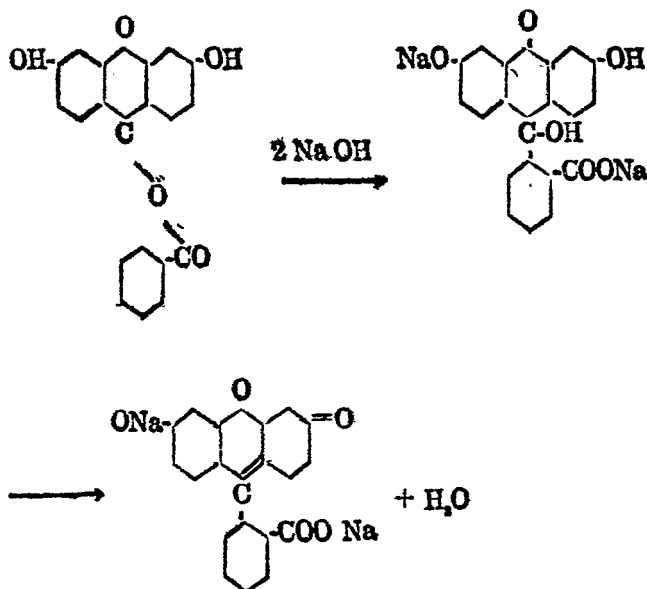


工業上之製法，先將石油精酐與樹脂質之混和物，于熱鐵鍋內，熱之至 185° ，然後加研細之氫化鋅，遂起強烈之反應，更將此混和物，熱之至 $190-200^\circ$ ，約十小時。取而溶之于苛性鈉中，再加鑷酸以使之沉澱，即得。

螢光染質為橙黃色粉末，熱之至 300° ，即自行分解溶之于鹼質中，則放甚明之綠色螢光，其鈉鹽即星光粉 (Uranine)，亦能放螢光。

還原劑能令螢光染質變而為無色之螢光染質。

螢光染質，亦如石腦油精酸酐化氫氟輪質其鹽類有二氫輪質式之構造，與鹼質起作用，則起下之反應：—

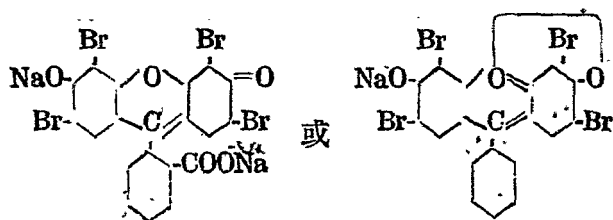


利慈京 (Nietzki) 與希路得 (Schröter) 二氏謂螢光染質之矯基鹽，有二種異性體，故有色之矯基

鹽，爲有二氯輪質式之構造，而無色之矯基鹽，則爲氫氯基質之構造也。

星光粉能于酸性染槽中染毛織物成黃色，故可用以印染毛織物。

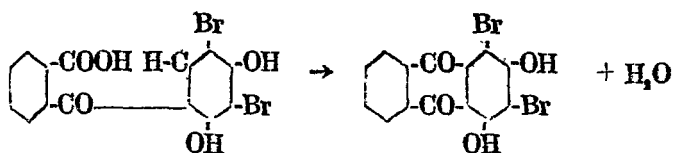
曙色染料 (Eosine)



此爲螢光染質之四溴代成物，乃一八七四克婁氏 (Caro) 于德國巴頓生色精及碳酸鈉製造大廠 (Badische Anilin und Soda Fabrik) 中所發現。然其製法，嚴守秘密，其構式乃格南姆 (Gnehm) 與哈胡滿 (Hofmann) 二氏所定，而經柏雅氏所證明者。

其製法可令螢光染質之醇液起溴化作用而成。又加溴之鹼性溶液，于螢光染質及氫酸之鹼性溶液，亦可製成之。

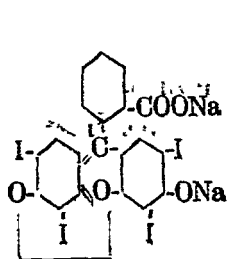
市上所售之曙色染料，乃其鹼質鹽 (鈉鹽或鉀鹽)。此等鹽類能溶于水，其構造式乃由下之反應而定：一取曙色染料與苛性鈉同熱，則變爲二溴代樹脂質及二溴代二氫氯基輪質酸基代安息酸。此物之構造如下：一



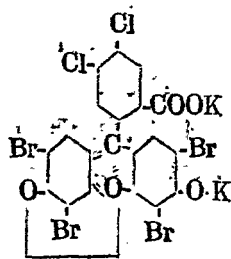
蓋其失水，則成紫色精分，成物也。然二溴二氫萘基輪質酸基代安息酸，于加熱時，能變為曙色染料及石油精酸酐，故曙色染料有上之構造。

曙色染料含有一種碳矯基根，此根能成矯基鹽，而成更純淨更深藍色之染料。然其鈉質鹽類，則不溶于水，但溶于醇中，其鉀鹽為紅色染料，可用以染絲織物。

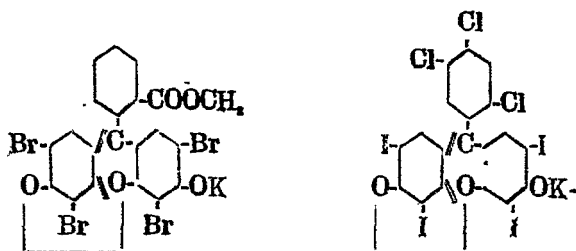
曙色染料之二碳矯基鹽，乃由螢光染質于醇液內起溴化作用，且于加大壓力下，加熱而成。原藻色料類染料 (Erythrosines)



原藻色料 (Erythrosine)



石南質 (Phloxine)



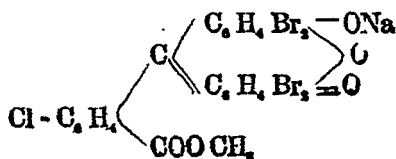
生色紅 (Cyanosine)

玫瑰紅 (Rose bengale)

原藻色料類染料，皆為螢光染質之成鹽原質分成物，乃一八七五年勒耳丁氏 (Noelting) 所發現，由螢光染質之鱗質溶液，與成鹽原質之鱗質溶液起作用而成。

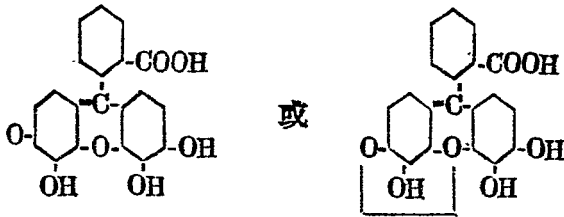
二碘代螢光染質稱曰東方黃 (Orient yellow or dianthine)，而四碘代螢光染質之鱗質鹽類，則為原藻色料 B 藍曙色染料等。

于製造螢光染質之時，不用石油精酸酐，而用其成鹽原質分成物，如二氫或四氫代石油精酸，則能生成二氫或四氫代螢光染質，此等生成物，可更起溴化作用，或碘化作用，而成種種染料，如二氫代螢光染質起溴化作用，則可製成生色紅 Cyanosine 染料：—



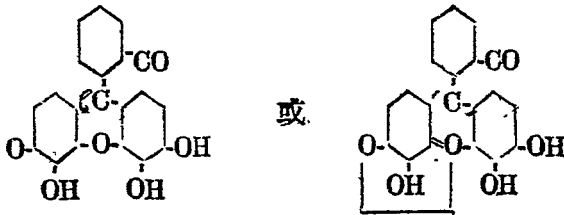
若起碘化作用則得玫瑰紅。

沒食子染料 (gallein)



此乃由石油精酸酐與沒食子酸 (gallic acid) 或焦性沒食子酸 (pyrogallol) 起稠集作用而成。為二氫氨基代螢光染質，成結晶粉狀體，溶于鹼質中，呈紅色。染時雖用金屬媒染劑，如用鉻化物為媒染劑，能染成美麗之紫色。常用其漿狀物，以印染竹布。

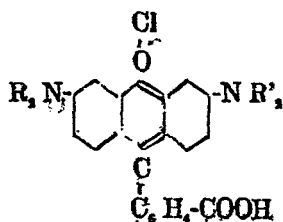
山榴林染料 (Ceruleine)



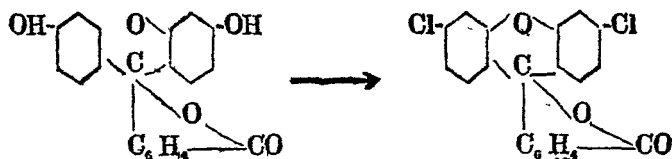
取沒食子染料與濃硫酸同熱至 200° ，則變成一種新染料，其鹽類皆為綠色，此新得之染料名曰山榴林染料，與媒染劑同，可用以印染竹布。

玫瑰色染料 (Rhodamines)

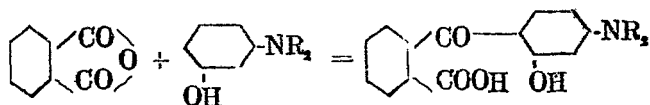
玫瑰色染料，皆為螢光染質精之矯基氫基分成物，並可分為對稱及不對稱二種。不對稱之玫瑰色染料，其二個輪圈內置換之二個矯基根彼此不同。



一八八七年杉賚蘇 (Ceresol) 氏令石油精酸酐與二矯基間-氫基代氫氮輪質 (dialkylmetamidophenols) 起稠集作用，而作成對稱之玫瑰色染料，又令螢光染質與五氯化磷起作用，而成二氯化物，然後令此與二矯基氫基質起作用，亦可製得之：—



不對稱之玫瑰色染料之製法，先令一分子之石油精酸酐與一分子之二矯基間-氫基代氫氮輪質起稠集作用，而成二矯基氫基氫基輪質酸基代安息酸：—



更將此物與不同之另一分子二羧基氫氫基代氫氟輪質起稠集作用即得。

玫瑰色染料，皆為紅色之鹽基質染料，其色極為鮮明，且放華麗之螢光，能染羊毛、絲及棉布（此須用樹皮精為媒染劑）。

玫瑰色染料 B (Rhodamine B) —— 此由石油精酸酐與二分二羧基間-氫氫基代氫氟輪質之稠集而成，能染絲及毛，成放螢光之藍紅色，又以樹皮精為媒染劑，可染棉布成紅色。

紫色氫氫基染料 B, R, 2R, G (Violamines B, R, 2R, G) —— 此皆為輪基之鹽酸鹽，即由螢光染質氫化物與芳香族氫氫基質起作用而成之七碳輪基二氫氫基代螢光染質精也，又其中數種，乃此等生成物之硫酸。

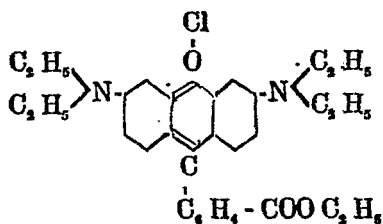
大茴香染料 (Anisolines) —— 此類化合物皆玫瑰色染料之羧基鹽。一八九一年蒙勒氏 (Monnet) 令玫瑰色染料類之鹽基與成鹽原質羧基化合物起作用，而得幾種新染料，名之曰大茴香染料。蒙氏以為玫瑰色染料與醇液之鍋灰起作用，則成爲一種二氫氫基化合物之鉀鹽，此鉀鹽與成鹽原質羧基化合物起作用，則變成一種氫氟輪質醌，故名之大茴香染料，蓋由大茴香醇（

Anisol) 而得名也。

邊生氏 (Bernthsen) 謂此類染料可由玫瑰色染料與醇及鑛酸起作用而成，並謂此類化合物乃玫瑰色染料之碳酸基醌。斯時邊生方在德國之巴頓生色精與碳酸鈉製造大廠 (Badische Anilin und Soda Fabrik) 故法國之路恆河諸廠之化學總會 (La Society Chimique des Usines du Rhone) 遂與德國工廠起訴；其結果此二處之專利皆被撤消。蒙南氏專利之所以撤消者，蓋因其堅持于上之製法，中有二種未存在生成物之矯基化作用，未能證明，而邊生氏則因其未將製法述明，蓋皆承認玫瑰色染料之矯基化作用，只能于鐵製之蒸發器內行之，而于銀鍍或磁鍍之蒸發器，其矯基化作用，皆不完全矣。

大茴香染料其鹽基性比玫瑰色染料為強，能直接用以染棉布。

玫瑰色染料即大茴香染料 (Rhodamine 3 B or anisoline)。— 此為玫瑰色染料 B 之二碳矯基醌，其構造如下：—

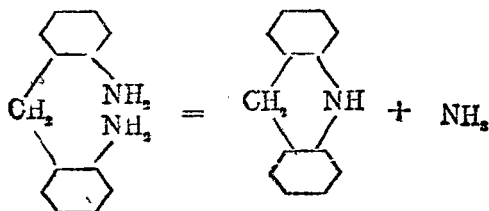


玫瑰色染料 6 G (Rhodamine 6 G)——此為大茴香染料中之最重要者，乃由石油精酸酐與二碳矯基間氫氫基代氫氮輪質起稠集作用而成之對稱的二分二碳矯基代玫瑰色染料之二碳矯基醚也。能染絲及毛成發螢光之紅色又能直接染棉布。

琥珀染料 (Succineine)，——此乃由琥珀酸酐二矯基間氫氫基代氫氮輪質之稠集而成。又糖精 (Saccharine) 亦能生成糖精染料 (Saccharemes)

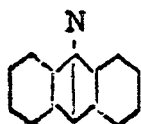
IX 刺戟鹼類染料 (Acridine dyes)

有所謂氫化刺戟鹼 (hydroacridine) 者，乃由鄰二氫氫基代二輪基一碳矯質加熱失去一分子硝精而成之化合物也。其反應可以下式表之：



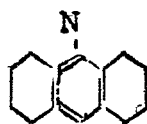
氫化刺戟鹼與氮代二輪基代一碳矯質 (Xanthene) 極為相似，不過於後者之分子中，以根置換其氮原子而已。

氫化刺戟鹼受氮化則成一種鹽基性黃色物質，即刺戟鹼是也。其溶液放螢光其構造可以下之二式表之——



CH

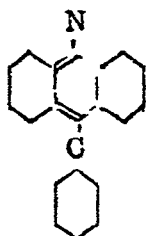
(1)



CH

(2)

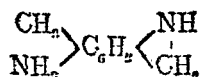
上之第二式與染料之構造其理甚合故較爲妥當。刺戟鹼可以視爲二輪基代一碳矯質之分成物。然尙有所謂輪基代刺戟鹼者 (phenylacridine)



乃屬于三輪基代一碳矯質類之化合物。欲得染料須于與一碳矯質中碳原子爲對位之處加入助色基。此類中之重要染料卽含有氫氨基或矯基氫氨基之化合物。

刺戟鹼化合物乃一八八九年邊達氏 (Bend) 所發現。其製法與製氮代二輪基代一碳矯質分成物相似。令一碳醛與二分子之間雙氫氨基質 (metadiamine) 或一種不對稱之二矯基代間氫氨基質起稠集作用而成。欲得三輪基代一碳矯質分成物。只須用輪醛以代一碳醛可也。——

雙氫氨基質，則此中間生成物似為



此等中間生成物與氫氨基質或雙氫氨基質同熱，即能生成對稱或不對稱之刺戟鹼類化合物。

又取密西勒耳氏酮 (Michler's ketone $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 與間-雙氫氨基質起作用而成氫基金黃 (Acramine)，此物加熱，則起分子內部之變換而成刺戟鹼。

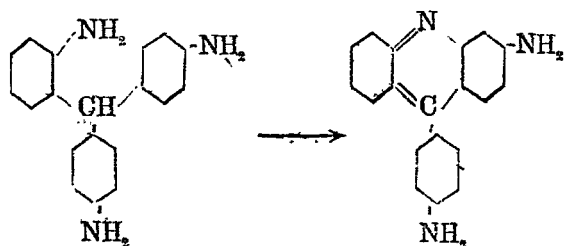
刺戟鹼黃 (Auridine yellow)，—此即二氫氨基二分一磷燐基代刺戟鹼鹽酸鹽，乃由福摩爾 (formol) 與間-亞七碳輪基雙氫氨基質起作用，更令此白色分成物與氫化第二銨起氯化作用而成，以樹皮精為媒染劑，可染棉布成黃色。

刺戟鹼橙黃 (Acridine orange)，—此即四分一磷燐基二氫氨基代刺戟鹼鹽酸鹽，乃由福摩爾與二分一磷燐基間-亞輪基雙氫氨基質起稠集作用而成。

輪質黃鹼 (Benzo-flavine)，—此即三氫氨基二輪基刺戟鹽酸鹽，乃由輪醛與二分子之間-亞七碳輪質雙氫氨基質起稠集作用，更令其白色分成物氯化而成，能染絲毛及棉布 (用樹皮精為媒染劑) 成黃色。

金黃色精 (Chrysaniline)，—此為輪質黃鹼之

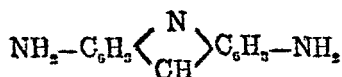
不對稱異性體，乃一八六三年尼科耳孫氏(Nicolson)用砒法製馬尾草色質時所得副產物。哈胡滿氏定其構造式為 $C_{21}H_{17}N_3$ ，其後費雪(Fischer)與克爾納(Körner)二氏另得一種鹽基，為尼氏所得者之同族體—— $C_{19}H_{15}N_3$ ——此乃由鄰-氫氨基代輪醛與生色精起稠集作用還原後更氯化其生成之對-二氫氨基-鄰-氫代三輪基一碳矯質：—



於製造馬尾藻色質時上之反應，可以解說之如下：—

當氫氨基代七碳輪質與生色精之混和物起氯化作用時，對-氫氨基代七碳輪質中之一碳矯基根與二分子之生色精稠集(其聯結之處一在鄰位，一在對位)，又因同時發現有鄰-氫氨基代七碳輪質故哈胡滿氏據分析而謂可得一種含 C_{20} 之同族體，商業上所製者，乃尼氏與費氏二種染料之混和物，並為其硝酸鹽或鹽酸鹽，可用以染皮革及印染棉布。

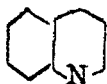
刺戟類化合物，能生成矯基成分物：—



此類分成物，渥滿氏 (Ullmann) 曾研究之皆為九鹽基性染料。

X 九碳一氮異輪質類染料 (Quinoline dyes)

九碳一氮異輪質



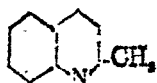
為一種鹽基，本身並不宜于製造染料，然若于含有氮原子之輪圈內加入氫原子而成四氫化分成物，則能與輪質之二氮鹽類化合，成氮輪質化合物，又此物亦可變為三輪基代一碳矯質族之染料。

九碳一氮異輪質藍 (Quinoline blue)

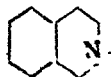
九碳一氮異輪質藍亦稱青鹼 (Cyanine)，為一八五六年韋廉氏 (Williams) 所製造之第一種染料，乃由苛性鹼質或碘化五碳矯基與等分子量之九碳一氮異輪質及一碳矯基代九碳一氮異輪質 (lepidine) 二者混和之作用而成，其實驗為 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{I}$ 此物並不用于染色，但用照像術上以着正性絡鹽像片 (Orthochromatic plates) 之色。

九碳一氮異輪質紅 (Quinoline red)

此乃由三氫代一碳矯基輪質于有氫化鋅同在時，與一碳矯基代九碳一氮異輪質——



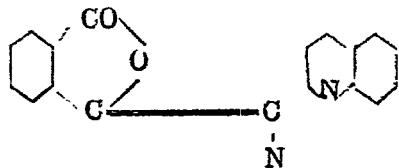
及異性九碳一氮異輪質——



二者之混和物起作用而成。或者此物爲一種三輪基代一碳矯質之分成物，且亦如青鹼亦可用以製正性銘鹽像片。商業上所售者名曰阿若林 (Azaline)，乃此物與青鹼之混和物，專用于照像術者也。

可溶于醇之九碳一氮異輪質黃 (Spirit soluble quinoline yellow)

此由一碳矯基代九碳一氮異輪質 (quinoldine) 製成。取此物與石油精酸酐同熱，則一碳矯基內之二個氫原子，與石油精酸酐內之一個氮原子結合成水而分出餘下者即結合而成九碳一氮異輪質黃，其公式如下：



于上之公式中，雙鍊即表示失水之後結合之處也。

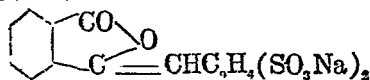
九碳一氮異輪質黃爲黃色粉末，不溶于水，

醇雖能溶之成黃色溶液，但亦甚難能溶于濃硫酸中，成黃紅色溶液，加水則此染料成黃色，毛叢狀之沉澱而分出。

酒精假漆及蠟可染之則成黃色，又可用以製造可溶之九碳一氧異輪質黃。

可溶于水之九碳一氧異輪質黃 (Water soluble quinoline yellow)

此乃由上述之可溶于醇之九碳一氧異輪質黃，與發煙硫酸之作用而成。于反應中，加入二個硫酸根 (SO_3H) 于異輪質圈內，此二硫酸之鈉鹽，即可溶于水之九碳一氧異輪質黃色染料也。其構造如下：—



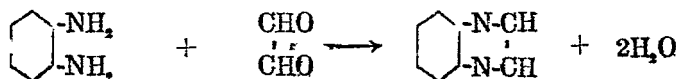
至于加入之二個硫酸根所佔之位置，則尚未確定。

可溶于水之九碳一氧異輪質黃染料為黃色粉末，易溶于水及醇內，呈黃色，加鹽酸則色更鮮艷，加苛性鈉則色即變暗。此物溶于強硫酸中，成黃紅色溶液，加水則變為黃色。

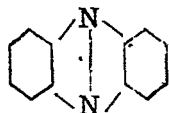
此染料于酸性染槽中，能染絲及羊毛成美麗之綠黃色，故可代苦味酸染料之用。且其所染之色，極能耐光，遇酸及鹼皆不變色，惟稍不耐洗濯及摩擦耳。還原劑亦不能變之，其最大用途，即用以染絲。

XI 二氫八碳稠輪質類染料(Quinoxaline dyes)

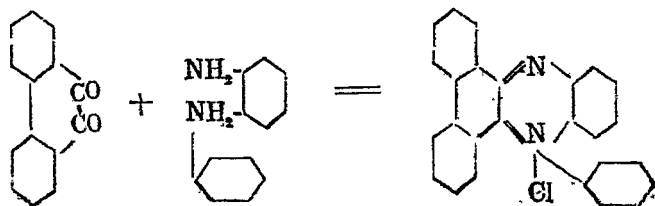
此類染料乃亨斯堡氏, (Hinsbery) 所發現, 亨氏令雙酮 (diketone) 與雙氫氫基質起作用, 而得此類染料, 通名之曰二氫八碳稠輪質染料, 此類中之最單簡者即二氫八碳稠輪質 (Quinoxaline), 乃由鄰亞輪基雙氫氫基質與氯化醛 (即雙醛 (glyoxal)) 之作用而成:



其後此類純粹芳香族性質之化合物, 咸稱為四碳六位氫異輪質 (azines), 其中之最單簡者即氫化亞輪基 (phenazine):—



此類染料中, 其重要只黃粉染料 (Flavinduline) 一種, 此物之特點, 即在其未含有助色基 (auxochromes), 而却為染料, 其製法乃由二氯代異性十四碳稠輪質與鄰-氫氫基代雙輪基氫氫基質 (O-aminodiphenylamine) 于冰醋酸內起作用而成:—

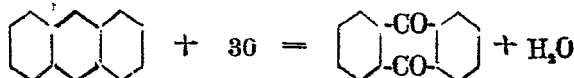


由上之公式觀之,可知黃粉染料中,有氫化亞輪基爲其主要之中心也。

黃粉染料爲間于褐黃與橙紅二色之黃色粉末,其水溶液爲橙紅色,加鹽酸不起變化,但若加氫氟化鈉,則生成灰綠色沉澱,更變爲灰黃色。

XII 硬煤精染料(Anthracene dyes)

硬煤精(Anthracene)爲一種無色之碳氫化合物,于酸性溶液中爲鉻酸所氯化,則生成一種醌式化合物,即二氯硬煤精是也:—



二氯代硬煤精爲黃色結晶體,乃極重要之色基分子。欲得染料,必于其分子適當之位置加助色基如 OH, NH₂, NR₂ 等。此種硬煤精染料,可分爲三類:—

1 氫氯基分成物,亦稱氫氯基二氯硬煤精(oxyanthraquinone)。

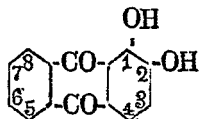
2 氫氫基分成物亦稱氫氫基二氯硬煤精(Amidoanthraquinone)及其分成物。

3 染料之除二氯代硬煤精外,尚含有另一新色基者。

1. 氫氯二氯硬煤精

二氯代硬煤精之氫氯基分成物能溶于鱗質中,成紫色及藍色溶液。此等分成物能與金屬氯化物生成不溶化之有色煤染鹽(lakes)。然此並

非通性，蓋亦有不然者，如一氫氫基二氫硬煤精，有二種異性體，此二種中，只有一種乃能與金屬媒染劑同用以染物，此種即其分子中OH根與CO色基為鄰接者。如于與第一個OH根為鄰位之處再加第二OH根，則能增其與媒染劑之化合力。然若二個OH根互在鄰位，而其任一個又與CO根鄰接，則其與媒染劑之化合力以此時為最大。如茜草色精 (Alizarine)，即合于此：—



里栢滿 (Liebermann) 與科時探勒凱 (Kostanecki) 二氏嘗謂若求多氫氫基二氫硬煤精能用媒染劑同用作染料，則必須于鄰位處至少有二個OH根，而此二根之任一個又必須與CO鄰接方可。然現在發現有某種氫氫基二氫硬煤精，雖不合此律，亦能與媒染劑同用作染料。故此律似不盡然。

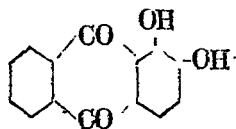
由里科二氏之律觀之，則于三氫氫基四氫氫基以至多氫氫基二氫硬煤精中，最有趣味者，只有茜草色精類染料。而一氫氫基分成物由染料方面論之，無甚意味也。

(A) 二氫氫基二氫硬煤精類 (dioxanthraquinones) 在理論上二氫氫基二氫硬煤精能有十個異性體，然已知者，只有九個，其名如下：—

二氫氫基二氫硬煤精	1,2.....	(Alizarine)
” ” ”	1,3.....	(Purpuroxanthine)
” ” ”	1,4.....	(Quinizarine)
” ” ”	1,5.....	(Anthrarufine)
” ” ”	1,6.....	(Unknown)
” ” ”	1,7.....	(Metadioxyanthraquinone)
” ” ”	1,8.....	(Chrysazine)
” ” ”	2,3.....	(Hystazarine)
” ” ”	2,6.....	(Anthraflavic acid)
” ” ”	2,7.....	(Isoanthraflavic acid)

其中最重要者，為茜草色精，及三種二氫氫基二氫硬煤精，其分子中OH根鄰接色基者，即7,4-二氫氫基二氫硬煤精(quinizarine)，1,5-二氫氫基二氫硬煤精(Anthrarufine)1,8-二氫氫基二氫硬煤精(Chrysazine)是也。此三者為製造其他染料之原料。

茜草色精(Alizarine)



此為極美麗之紅色染料，昔稱土耳其紅者是也。因其經水洗及受日光皆不褪色，故從來皆寶重之。其可用作染料，波斯人及印度人埃及人早已知之。于埃及古代「木乃伊」(Mommy)之裹尸之包物上，曾發現有此染料，即此可以推知其古遠也。

茜草色精之來源，乃得自一種植物名茜草者(Rubia Tinctorum or Madder root)之根中，此草由東方先傳至意大利，當時稱為 Lizari 或 Alizari，于十六世紀中葉，荷蘭人始種植之，其後傳至歐洲中部及南部諸國，而終至南北美洲。

茜草色精雖為茜草之主要成分，然尚雜有其他種色質，如紫色精(Purpurine)及黃色精(Xanthine)，此外更有許多膠狀物。此等雜質于染時頗經手續，方得除去之。

自一八六八年格拉伯(Graebe)與里柏滿(Liebermann)二氏由煤黑油中發現一種物質，可供染料之用。茜草之種植及茜草色精之製造，遂驟遭頓挫。二氏取茜草色精與鋅粉(Zinc dust)同熱，則得硬煤精，由此可知茜草色精乃硬煤精之分成物，而硬煤精又久已知其為蒸溜煤黑油之一種生成物，故二氏從事研究此新發現之反應，反其道而行之，即思欲由煤黑油中之硬煤精以製成茜草色精，竟得一種中間生成物，當時二氏雖不知其有二氮輪質之性質，然稱之為二氮代硬煤精，並謂茜草色精乃二氫氨基二氮硬煤精也。

茜草色精合成製法之紀念日，為一八六九年正月十一日天然染料，以人工造之，以此為第一次。此合成法即令二溴代二氮硬煤精與苛性鉀同熱則生成茜草色精也。拉郎特氏(De Lalande)謂茜草色精受氯化則次第生成紫色精與石油

精酸 (phthalic acid), 故知其分子中之氫氧基根必在二氯硬煤精之同一輪質圈中, 按之青蓋 Zincke 與費蒂希 Fittig 二氏, 其構造如下:—

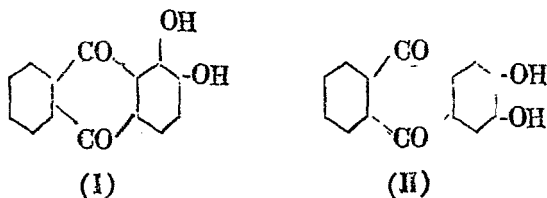


茜草色精(Alizarine)

紫色精(Purpurine)

至于其分子中氫氧基根之位置, 乃柏雅與克魯二氏 (1874 年至 1875 年) 所定, 其理如下:—

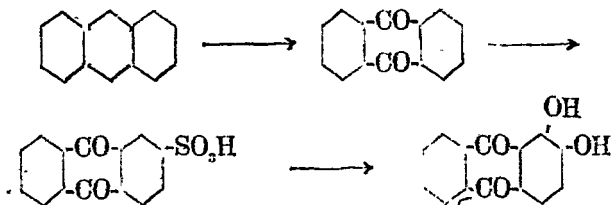
石油精酞(phthalic anhydride)與兒茶質(catechol)于有硫酸同在時起稠集作用, 則生成茜草色精, 故知茜草色精分子中兩個氫氧基, 必在鄰位, 然合于此者, 能有二式如下:—



但于上之情形, 若令二氫氧輪質(hydroquinone)與石油精酸酞稠集, 則生成金鷄納色精(quinizarine)此為茜草色精之異性體, 其分子中兩個氫氧基位于對位, 金鷄納色精氯化則成紫色精, 即 1·2·4 三氫氧基二氯硬煤精也。然因茜草色精受氯化亦成紫色精, 故茜草色精分子中之 OH 根所佔之位置, 必在 1·2 而不在 2·3 也。

茜草色精之製造。——格拉柏與里柏滿二氏之合成製法，用之于工業上，頗多困難之點，第一，當時硬煤精尚甚稀少，且變之為溴代二氯硬煤精，尤為耗費。克婁氏于德國 *Badische Aniline und Sodafabrik* 工廠中作實驗時，發現于某種情形之下，二氯硬煤精可以變為硫基酸，然後再成茜草色精。此法于一八六九年正月二十五日在英國註冊專利，然次晨潘經氏 (*Perkin*) 亦以類似之製法要求註冊，蓋潘克二氏殆同時發現其法也。潘氏這與德國廠中之發明家協同製造，此法約分三步：——

1. 氯化硬煤精成二氯硬煤精。
2. 二氯硬煤精起硫酸化作用而成二氯硬煤精硫基酸 (*anthraquinonesulphonic acid*)。
3. 二氯硬煤精硫基酸與鹼質溶化而成茜草色精，上之三步，可以公式表之如下：——



1. 氯化作用，——二氯硬煤精乃由硬煤精受重鉻酸鉀之氯化而成。未精製之硬煤精，只含有百分之三十至百分之四十之純粹硬煤精，故必須純淨之，即溶之于石油醇 (*petroleum spirit*) 中再昇

華之也，昇華之法，最好先熔硬煤精于鉄鍋中，再通水蒸汽，然後用冷水吹噴以凝結其蒸氣。

取上法製得之純淨硬煤精，與二倍其重量之重鉻酸鈉或重鉻酸鉀（此須先溶于水）混和之，再緩緩加入需用量之淡硫酸，同時熱之，且不停攪動其混合物，則成二氯硬煤精。

未精製之二氯硬煤精爲黃褐色物質，精製之法有二—

(1) 用昇華法，再由沸騰之石腦油(Naphtha)中再結晶而出。(2) 與濃硫酸起作用而精製之，據最近註冊新法，則純淨之法以由液體二氯化硫或氫精中再結晶而出爲最好。

2. 硫酸化作用，—此即令二氯硬煤精與發烟硫酸起作用也，所用硫酸之量，視其所欲生成之硫酸之性質而定，如欲製一種硫酸，則用一分之硫酸（內含40-50%之 SO_2 ）與一又四分之一（1.25）分之二氯硬煤精，此二物混和後，熱之至 $170^\circ\text{--}190^\circ$ ，約八小時至十小時之久。

生成之物，除二氯硬煤精一硫酸外，尚含有二硫酸，及少許未起變化之二氯硬煤精，故須加水以稀薄之，再經過濾機(filter press)以除去二氯硬煤精，然後用苛性鈉以中和之。

頃之上之溶液變爲十分濃厚之物質，此因二氯硬煤精一硫酸之鈉鹽，不能溶化，故成固體而分出，而二硫酸之鈉鹽甚易溶化，故仍留

溶液中也。

然後取所得之結晶狀鈉鹽于濾機上，以少許極淡之硫酸洗之，則一硫基酸之鈉鹽成美麗輝艷之透明鱗片體，此即實際上極絕淨者也。

至于製二硫基酸，其法與上相同，不過所用之發煙硫酸之量加多，及其起硫酸化作用時之溫度增高耳（在 260° 以上）。

3. 鹼性溶化——此最後一步，即令上法所得之生成物稱曰『鈉鹽』（Soda salt）者，與苛性鈉及少許之氰酸鉀強熱之，而變之為染料是也。

若不加氰酸鉀，則溶化時常生成多量之『新生氫』（Nascent hydrogen）有還原力，故將『鈉鹽』之一部分變為二氫硬煤精及氫化二氫硬煤精（hydro anthraquinone）因而損失甚大。又一硫基酸溶化時所需氰酸鉀之量較二硫基酸所需者為多。

于上之作用時，其溫度須常保其在 180° ，至少須熱二十四小時，有時更久，且時時取出少許已溶之物質，于試驗室試驗之，以便知其分解作用之程度。

由上所得之生成物為濃紫色流體，冷之即變濃厚，其中除茜草色精之鈉鹽外，尚含亞硫酸鈉，及過量之苛性鈉，欲分開之，可將上之分成物加水以稀薄之，再與淡硫酸同熱，則溶液變橙黃色，蓋茜草色精沉澱而出也。然後沉清此溶液，將上層之流體傾去，令茜草色精經過濾機，且注意

以水洗去其酸質及鹽質，再加多量之水以使所得染料有一定之濃度（普通所需者為10%或20%之漿狀體）。

由此製成之純淨茜草色精，能染成土耳其絨之藍色光，而由二氫硬煤精二硫基酸之鈉鹽與苛性鈉溶化而得之異性紫色精（Anthrapurpurine）則成紅色，故取此二種染料以不同之比例而混和之，則市上所需間于紅藍二色間之各色染料皆可製得也。

純淨法——商業上所製之茜草色精，常含有不純淨之雜物，如氫氫代二氫硬煤精（hydroxyanthraquinone），異性紫色精（Anthrapurpurine）黃紫色精（Flavopurpurine）及少量之其他染料，欲令茜草色精與此等雜物分開，可取商業上製成之未精製茜草色精，而溶之于淡苛性鈉溶液中，再加碳酸，待茜草色精之三分之二成酸性鈉鹽，沉澱而出，然後收集其沉澱物，以水洗之，再用鹽酸以分解之，成茜草色精，然後再溶之於苛性鈉溶液中，照上法重行二次即得。

取上法精製之茜草色精與重土水（Baryta water）同煮沸之，以去其中之氫氫代二氫硬煤精（Hydroxyanthraquinone）及黃色精酸（Anthrflavic acid）（此二物溶於重土水中），餘下者為茜草色精之銀鹽，取而以水洗之，再用鹽酸以分解之成茜草色精，然後用昇華法，或由醇中重結晶法以

純淨之即得。

此外尙有一法，以分開之。此法係利用未精製物中各種雜質昇華時，溫度不同。蓋茜草色精於 110° 即昇華，而黃紫色精則在 160° ，異性紫色精則在 170° 方始昇華。

性質，—茜草色精爲橙黃色結晶體，熔於 289° - 290° ，不溶於水，市上所售者，常與水混和成漿狀體，含20%之茜草色精，此染料因其不易研碎或不易混懸於染槽中，故售者皆爲漿狀體，漿狀之茜草色精，雖常認爲不能溶化，然由經驗上而知其實能稍溶，而其溶度已足使之供染料之用，但乾燥之茜草色精，則全失此性，不能用以染物也。

茜草色精單獨用之，不能染纖維之色，故必須與媒染劑同用，而其染成之色亦視所用之媒染劑而定：—

用氯化鋁爲媒染劑—染成藍紅色

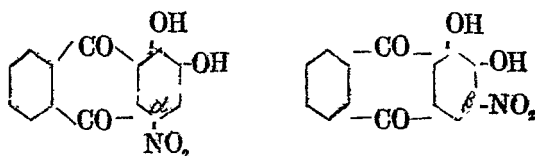
用氯化第二錳爲媒染劑—染成紅褐色

用氯化第二鐵爲媒染劑—染成暗紫色

用氫氯化鋁爲媒染劑，所染成之紅色常視所用茜草色精之純淨程度，微帶黃色，凡呈藍色光者爲純淨茜草色精，或含有少量之紫色精而帶黃者，即茜草色精中含有異性紫色精與黃紫色精也。茜草色精與發煙硫酸於 140° 時起作用，則生成硫酸基酸，其鈉鹽即所謂茜草色精S (Alizarine S)。

是也，此染料與媒染劑氫氟化鋁或氟化第二銻同用，可染羊毛。

茜草色精之氫氟基分成物，能有六種，已知者計有三種，其中 α -氫氟基及 β -氫氟基代茜草色精最爲重要，其構造式如下：—

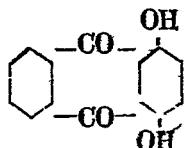


α -氫氟基代茜草色精，可由二醋酸基代茜草色精 (diacetylalizarin)，或輪質酸基代茜草色精 (benzoylalizarin)，起硝酸化作用得來，又，茜草色精於硫酸溶液中起硝酸化作用，亦可製得之，此爲針狀結晶體，熔於 194° - 196° 。

β -氫氟基代茜草色精爲氫氟基分成物中之最重要者，可由固體之茜草色精，與亞硝酸起作用，或令亞硝酸蒸氣通過茜草色精之氫氟基代輪質輕散油 (ligroine) 或醚等之溶液中製得之，又當茜草色精溶化於醋酸中時，亦可起硝酸化作用，此 β -氫氟基分成物橙黃色針狀結晶體，熔於 244° ，市上所售者，稱爲茜草色精橙黃 (Alizarine orange) 爲漿狀物，含 10.15-20% 之 β -氫氟基代茜草色精，與氫氟化鋁同用能染成橙黃色，如用氟化銻爲媒染劑，則染成褐色，此爲製造茜草色精藍 (Alizarine blue) 之原料。

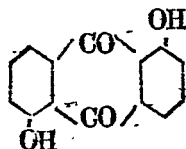
茜草色精之異性體(Isomerides of alizarine)

1,4-二氫氨基二氫硬煤精(Quinizarine)或稱金鷄納色精



此由石油精酞與二氫氨基輪質於硫酸溶液中稠集而成,或於有硼酸或亞硝酸鈉同在時,令二氫硬煤精與濃硫酸同熱,亦可製得之。由醇中可結晶成紅色針狀體。

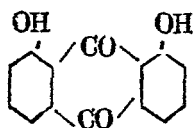
1,5-二氫氨基二氫硬煤精(Anthrarufine)



此由二分子之間-氫氨基代安息酸(metaoxybenzoic acid)於硫酸溶液中稠集而成,或於有硼酸同在時,令二氫硬煤精或原藻色二氫硬煤精(erythroanthraquinone)與發煙硫酸(內含75-95%之SO₃者)起作用,亦可製得之,又於加大壓力之下,令二氫硬煤精二磺基酸(1.5)與石灰乳(milk of lime)*同熱,亦能製得。

1,8-二氫氨基二氫硬煤精(Chrysazine)

* 即氫氧化鈣之白色乳狀液體

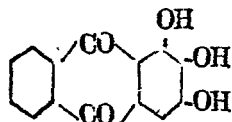


此可由二氫硬煤精-1,8-二羧基酸與石灰乳於加大壓力下同熱製得之。

(B) 三氫氫基二氫硬煤精類(trioxyanthraquinones)

最重要之三氫氫基二氫硬煤精，爲其分子中有二個“氫氫基”在鄰位，且此二個之一又與CO根鄰接者，換言之即氫氫茜草色精(Oxylizarines)是也。計有六個：—

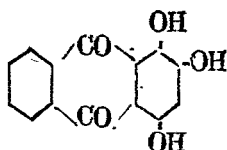
- 1,2,3-三氫氫基二氫硬煤精……………(Anthragalol)
- 1,2,4- ,, ,, ,, ……………(purpurine)
- 1,2,5- ,, ,, ,, ……………(Oxyanthraquinone)
- 1,2,6- ,, ,, ,, ……………(flavopurpurine)
- 1,2,7- ,, ,, ,, ……………(isopurpurine)
- 1,2,8- ,, ,, ,, ……………(Oxychryszazine)
- 1,2,3- 三氫氫基二氫硬煤精(Anthragalol)



此乃由安息酸與沒食子酸(gallic acid)，以其分子量比例之量，於硫酸中稠集而成，此物常與雷非沒食子酸(rufigallic acid)混和而同存於硬煤精，褐色染料(anthracene brown)中，以氫氯化鋁或氫

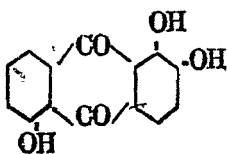
化第二銻爲媒染劑，能染成褐色。

1,2,4-三氫二氧硬煤精(Purpurine)或稱紫色精。



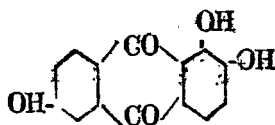
此物與茜草色精同存于茜草根中，其合成製法乃由茜草色精於硫酸溶液中，受砒酸或二氯化錳之氯化而成，結晶成橙黃色針狀體，熔於 253° ，能溶於明礬(alum)之沸溶液中，呈黃紅色之螢光，此反應可用以區別由合成法製成之茜草色精與由茜草根中提得之天然茜草色精(天然茜草色精含有紫色精，能呈螢光，合成者，則不能，蓋其中無紫色精也)，以氫氯化錳爲媒染劑，則紫色精能染成猩紅色。

1,2,5-三氫二氧硬煤精(Oxyanthrarufine)



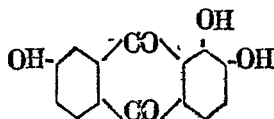
此可由有礬酸同在時，發煙硫酸與茜草色精之作用製得之。

1,2,6-三氫二氧硬煤精(Flavopurpurine)或稱黃紫色精



此乃由二氯硬煤精二硫基酸於不透氣之器具中，同氫酸鉀起鹼質溶化(alkali-fusion)而成，市上所售者為漿狀體，含20%之染料，以氫氟化鋁為媒染劑，能染成黃紅色，而以氟化第二鐵為媒染劑，則成紅紫色（即俗稱醬色）黃紫色精亦稱GI RG SDG X等名。

1,2,7-三氫氟二氯硬煤精(Isopurpurine)或稱異性紫色精



此由二氯硬煤精-β-二硫基酸起鹼質溶化而成，以氫氟化鋁為媒染劑，能染成猩紅色。

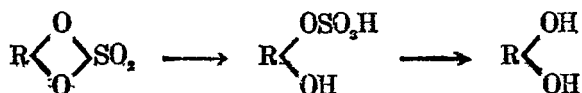
(c) 多氫氟基二氯硬煤精類(Polyoxyanthraquinones)

多氫氟基二氯硬煤精，可由二氫氟基或三氫氟基二氯硬煤精之氟化而成，此氟化作用，可用二氟化錳於硫酸溶液中行之，或用硫酸酐(Sulphuric anhydride)亦可用硫酸酐之法，甚為重要，蓋能容易生成四氫氟基及五氫氟基等二氯硬煤精也，三氟化硫(SO₃)之氟化作用，於論茜草色精藍時，波恩氏 (Bohn) 已述及之，而格雷柏 (Graebe)

與菲力卜氏(Philips),格塔滿(Gattermann)與綏米特(Schmidt)諸人又用之。於氫氫基分成物於 50° 時發煙硫酸之氯化作用,業已開始。然如用普通硫酸,則須增高其溫度,因之同時遂起副作用,此法通常能加入二個新氫氫基根於對位之處,而硫酸酐之氯化作用,可以下式解之:—

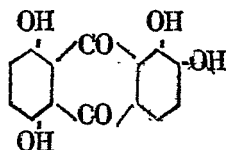


其實其反應較此更為繁複,蓋先生成中性之硫酸醚(sulphuric ether),此更因鹼質及酸之作用而生成醯,然後成二氫氫代雙輪基質(diphenol):—

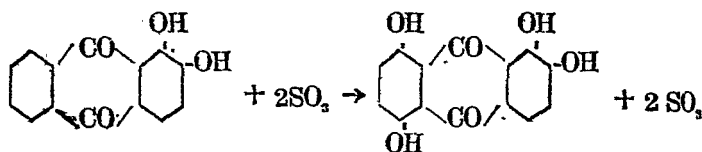


又於上之反應中,如同時有硼酸存在,則其反應更易,甚至用濃硫酸亦可,此法能直接變二氫硬煤精或金雞納色精。

茜草色精波都色染料(Alizarine Bordeaux)

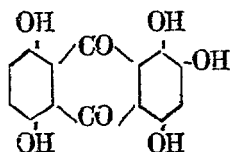


令茜草色精與發煙硫酸同熱(硫酸中須含 80 % 之 SO_3),然後令發生之硫酸醚起鹼化作用即得此染料:—



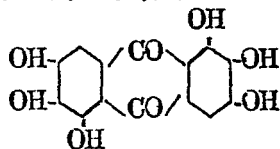
此染料能染羊毛(以氫氟化鋁為媒染劑)成波都紅色,又可染成暗紫藍色(用氯化第二銻為媒染劑)。

茜草色精青鹼 (Alizarine cyanine)



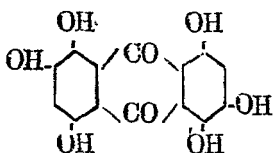
此物與茜草色精波都色染料之關係,恰如紫色精之與茜草色精。此由茜草色精波都色染料受二氯化錳與硫酸之氯化作用而成。以氫氟化鋁為媒染劑,可染羊毛成藍色。其餘之五氫氨基二氯硬煤精等,可由三氫氨基二氯硬煤精受三氯化硫之氯化而成。

雷非沒食子酸 (Rufigallic acid)



此為一八三六年羅比勒特 (Robiquet) 氏所發現,由沒食子酸 (gallic acid) 與硫酸同熱而得之。用氯化第二銻為媒染劑,可染成褐色。

硬煤精藍 (Anthracene blue)



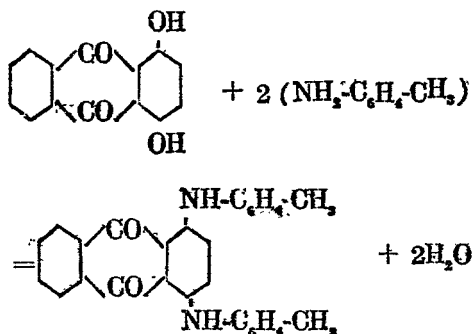
此由1,5-二氫氧基代二羧硬煤精與發煙硫酸(內含40%之 SO_3)同熱(又同時加還原劑同熱亦可),則先生成硫酸醜,此更起加水分解即得,市上所售者為漿狀體,用氯化第二銻為媒染劑,可染成藍色,其硫酸醜即酸性茜草色精藍 BB,與酸性茜草色精藍 GR (acid alizarine blue BB, & GR) (赫綏時特染料廠製之)。

2. 氫氧基及氫氧基二羧硬煤精

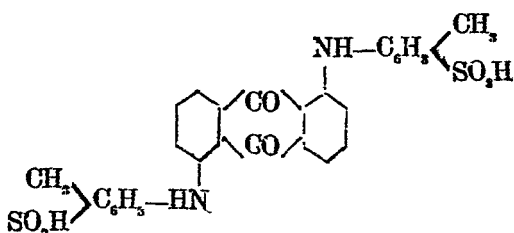
若令多氫氧基二羧硬煤精於加大壓力之下,與鹵精同熱,則其氫氧基為氫氧基所置換,而生成新染料,二羧硬煤精之氫氧基及芳香矯基(aryl)或脂肪矯基(aliphyl)氫氧基分成物為重要之有價值的染料,所用者常為其硫酸,大概此等染料,所含之氫氧基,皆在 α '位,即與CO根鄰接是也,其硫酸類為酸性染料,于酸性染槽中,可染羊毛,所染之色較之三輪基代一碳矯基分成物所染者甚不牢固,然對於日光,則較後者稍為牢固。

(a) 氫氧基二羧硬煤精及其分成物

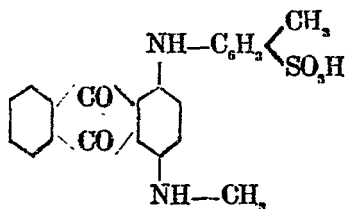
此類中之最要者，即含有一個或二個 NH·R 根者是，此處 R 表示一個芳香輪圈 (aromatic nucleus) 之硫酸根，此等染料，可由二氯硬煤精之置換分成物與芳香族氫氨基質同熱而製得之，所謂置換分成物者，即二溴代二氫代二硫代二氫氨基，代二氫氨基，代二氯硬煤精，或其混和分成物 (此如溴氫氨基，或氫氨基分成分成物是) 及還原分成分成物是也。例如金鷄納色精或白色金鷄納色精 (leucoquinizarine) 與對-氫氨基代七碳輪質 (或同時加硼酸亦可) 同熱，則起下之反應：—



欲令生成之物，易于溶化，可變之為其硫酸，此硫酸根係代入七碳輪圈中，遂生成茜草色精青鹼綠色染料 (alizarine cyanine green)。若于上之反應中，起首即用二氯硬煤精之 1·5 二位置換分成物，則生成一種異性體即二氯硬煤精紫色染料是也 (Anthraquinone Violet)：—



又若起首用二位置換分成物，且于其反應中，加入二個不同之雙氫氫基質（一屬芳香族一屬脂肪族者）則得星光茜草色精 (alizarine-astrol)，其構造式如下：—



此等染料之構造，皆弗里特蘭德及希克(Friedländer & Schick)二氏所定。

(b) 氫氫基氫氫基二氫硬煤精及其分成物

此類染料有數法可以製之：—

(1) 于加大壓力下，令氫氫基二氫硬煤精與磺精同熱。

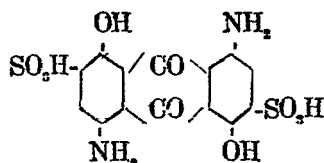
(2) 令二氫硬煤精之氫氫基分成物起一部分還原作用。

(3) 令芳香族氫氫基質，與二氫硬煤精之氫氫基分成物同熱。

通常所用者，爲其硫基酸類，此爲酸性染料，能染羊毛。

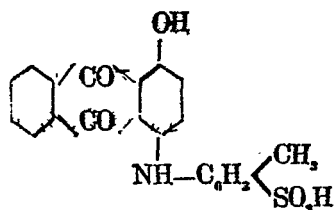
此類染料中最先發現者爲茜草色青藍寶石染料(Alizarine Saphirol)此可由1,5-二氫氨基二氫硬煤精(Anthrarufine)起硫酸化作用，再起硝酸化作用，然後令之還原而製得，或令1,5-二氫氨基二氫硬煤精于鹼性溶液中還原，再變之爲酸性溶液，然後起硫酸化作用亦可製得之，其構造如下

—



此物與一碳醛起作用，則生成茜草色精天藍色染料(alizarine celestol)。

若于製造茜草色精青鹼綠色染料中，只有一個根爲對氫氨基代七碳輪質所置換，則生成一種芳香矯基氫氨基分成物，此即茜草色精虹色染料(alizarine irisol)是也，其構造如下：—



于此等對氫氨基氫氨基分成物中，有許染料

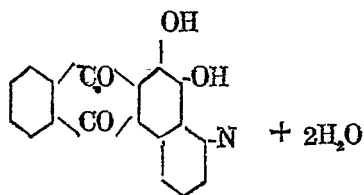
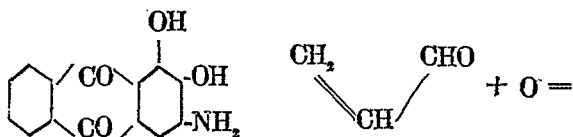
可用金屬媒染劑以之染物。

3. 二氯硬煤³精分成物之含有另一新根者

一八七七年栢榴特姆(Prudhomme)氏,令 β -氧氨基代生色精與甘油(glycerol)及硫酸起作用,而得一種藍色針狀結晶體,名之曰茜草色精藍(alizarine blue),以氯化第二鉻為媒染劑,可染羊毛成藍色,格雷伯氏曾定其構造,並謂其生成乃按下之反應:—



放出之氧又起作用,而生成褐色附產品。茜草色精藍又可由 β -氧氨基代茜草色精與甘油硫酸及氧氨基代輪質同熱而製得之。于此反應中,甘油先生成三碳油醛(acroleine),此更與茜草色精分成物稠集,而起下之反應:—



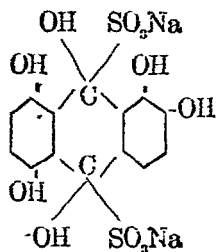
此與由生色精甘油及硫酸而合成九碳一氧異輪質之反應相似(即所謂斯克勞拍氏反應Skraup-

's reaction 是也),

市上所售之茜草色精藍常爲此物與重亞硫酸鈉 (NaHSO_3) 之化合物稱爲茜草色精藍 S (alizarine-blue S). 以氯化第二銻爲媒染劑, 可染棉布.

若于上之反應中, 用 α -氫氫基代茜草色精以代其 β -異性體則得茜草色精綠 S (alizarine green S). 此爲紅色染料(以鎳爲媒染劑).

一八九〇年波恩氏 (R Bohn) 謂令茜草色精藍與發烟硫酸(含有 70% 之 SO_3 者) 起作用, 則次第生成數種生成物, 第一卽生成茜草色精藍綠色染料 (alizarine blue-green) 此物更與濃硫酸于 120° 時起作用, 而變之爲四氫氫基分成物, 其重亞硫酸鹽卽茜草色精綠 S (alizarine green S) 是也. 其構造如下:—



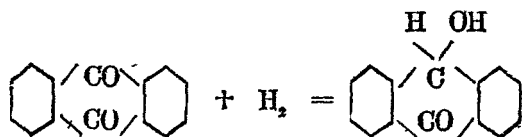
若上之反應中, 若升高其溫度至 200° , 則又加入一個 OH 根而成茜草色精靛藍 (alizarine indigo blue).

由硬煤精分成之還原染料 (Vat dyes derived from anthracene)

還原染料者，即其本身不溶于水，必須用還原劑令之還原，成可溶物質，此等還原後之物質，不論其有色或無色，皆與織物纖維有顯著之化合力，于染色之時，將所染之物，置之染缸中若干時，方取出而露之空氣中，則纖維上之染料復氫化而成原來之不溶染料，而固著于纖維細胞中，不再脫落，如靛青 (Indigo) 即為還原染料之一，從前以還原染料，只限于靛青及其分成物與石礞酸靛 (Indophenols) 等，自一九零一年，波恩氏由硬煤精中製出硬煤精靛 (Indathrene)，方知有許多之化合物之屬於硬煤精者，亦具有還原染料之特性，自此以後，此類染料之數日增，而其在商業上之最重，今日當首屈一指云。

然靛青類之還原染料，與硬煤精靛類還原染料，其間有一重要不同之點，即由靛青或其分成物還原而成之物質類，皆無色或微帶黃色，而由硬煤精靛類還原而成之氫化分成物，則皆有色，且能于鹼性溶液中染棉布纖維，不至褪色，故由硬煤精靛類生成之染料，皆有濃色也。

二氫硬煤精亦易溶于鹼性還原劑中，而成氫化氫硬煤精 (Xanthranol)：—

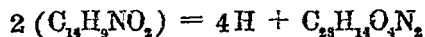


此物能溶于鹼質中呈血紅色，遇空氣即氮化而成原來之二氯硬煤精，然二氯硬煤精及其直接分成物之染色性質，不甚充足，故未能用作還原染料也，因此必須更較繁複之物，其分子量較高，而分子中鄰接于CO根處，尚有繁複之根，如NO₂、SO₂H等方為真正之還原染料。此等生成物，常按其各有之特性而為數類，如波恩氏 (Bohn) 之分法如下：——

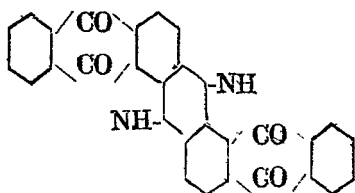
- a. 硬煤精靛(Indanthrene)類,
- b. 硬煤精黃(Flavanthrene)類
- c. 六硬輪質基化二氯硬煤精(Benzanthrone)類
- d. 二氯硬煤精亞氧氫基質(Anthraquinone imides)類,
- e. 酸基氧氫基代二氯硬煤精(Acidylamido-anthraquinones)類.

(a) 硬煤精靛(Indanthrene)類

硬煤精之第一種還原染料，即為硬煤精靛。此為德國 Badische Anilin und Sodafabrik 廠中，波恩氏 于一九零一年所發現，乃由 β-氧氫基代二氯硬煤精與苛性鉀同熱至 200-300° 而得。蕭耳氏 (Scholl) 曾研究其變化，謂硬煤精靛，乃由二分子之氧氫基代二氯硬煤精起稠集作用消去四原子之氫而成，故其反應可由下式表之一

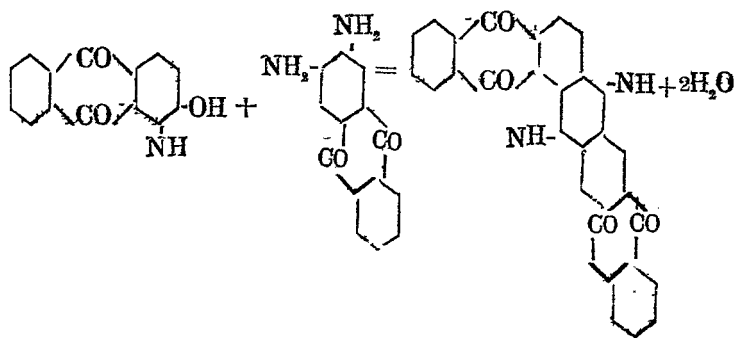


蕭耳氏 並謂硬煤精靛之構造如下：一



鹼性還原劑能與硬煤精鹼生成一種藍色還原染料染植物纖維成藍色。遇光及洗濯皆不褪色，但遇氫則否。如硬煤精鹼與成鹽原質化合則成多種染料，如硬煤精鹼GC，即為溴之分成物，而硬煤精鹼G、C、D及CE，則氫之分成物也。

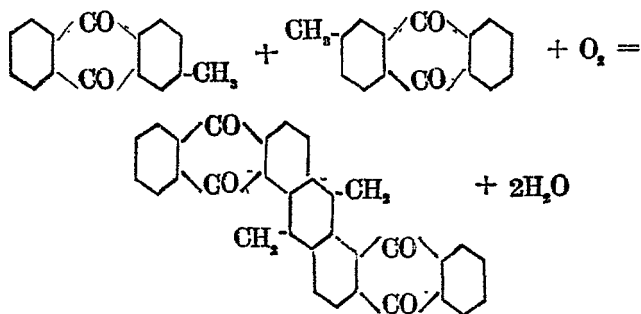
由上之構造觀之，為一種四羰六位氮異輪質 (Azine)，因而思及應用四羰六位氮異輪質之合成法，于硬煤精族之染料。柏雅工廠遂由茜草色精與鄰二氮氫基代二氮硬煤精起稠集作用，而得一種硬煤精鹼之異性體，其反應如下：—



由 β -二氮氫基代二氮硬煤精起鹼性塔化

作用之反應爲氯化作用。此作用可于水溶液中行之。鉻酸、過氯化鉛及硝酸皆能氯化之，而生成一種硬煤精藍與硬煤精黃之混和物。

又如取二氯硬煤精之一碳矯基分成物而氯化之(用過氯化鉛於酸液中行之)，則得一種黃色染料，即硬煤精黃色染精也(anthraflavone)。此物不甚耐光，其生成之反應，可以下式表之：—

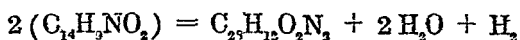


(b) 硬煤精黃(Flavanthrene)類

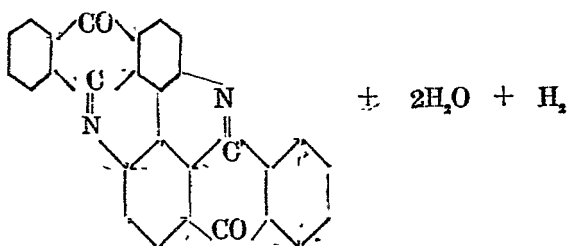
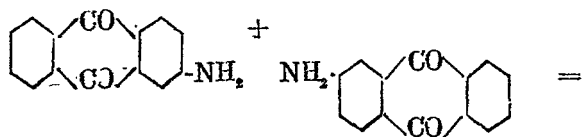
於β-氧氫基代二氯硬煤精於溫度三百度之間，起鱗質熔化的時，除生成硬煤精藍外，尚有硬煤精黃。此後能與酸性亞硫酸鹽生成藍色還原染料。然其白色鹽基若於空氣中氯化，則成黃色染料。而用鋅及鱗質所生成之還原染料，則又爲褐色。工業上之製法，則用2,3-氧氫基代二氯硬煤精與五氯化銻於氧氫基代輪質中加熱而得。

硬煤精黃之構造，爲蕭耳氏所定。於上之鱗質熔化的作用中，其生成之硬煤精黃之反應，可以

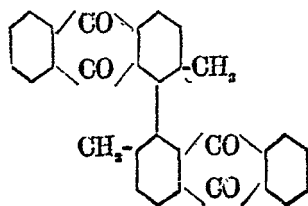
下式表之一



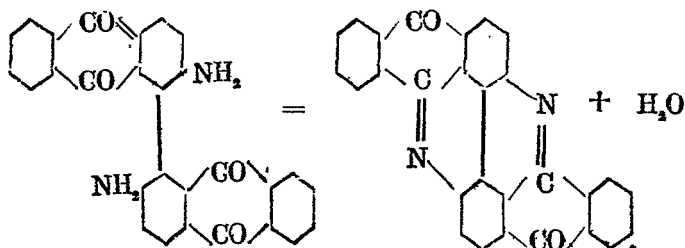
于此反應中有水生成,此即由羰基根與CO根之連結而消去水及氫也:



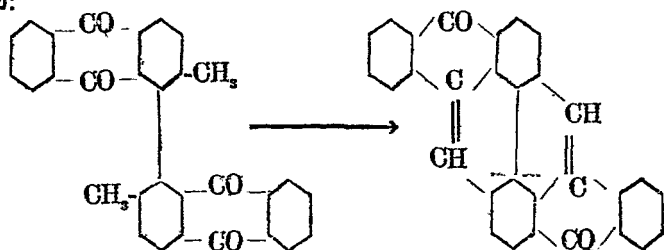
硬煤精黃之合成法。一由盧耳氏所述下之合成法,可證明硬煤精黃有上之構造。一β-磯矯基代硬煤精因氯化而變為β-磯矯基代二氯硬煤精,然後以次起硝酸化作用,還原作用,及二氯化作用,更將所得之輪質二氯化物,用氫化第一銅以分解之,而得氫之分成物,此更與銅粉起作用,而失去氫,成下之化合物:



此物更起氯化作用，將所含之 CH_2 根盡變為 COOH 根，然後再以次與五氯化磷，磷精，次亞溴酸鈉 (Sodium hypobromite) 等起作用，更失水 $^{\text{C}}$ (dehydration)，即成硬煤精黃：—



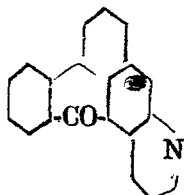
肅氏于上之研究，並謂上法所得之二分一碳矯基中間 $^{\text{C}}$ 生成物，能獨自失水，而成下之化合物：—



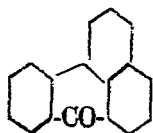
此即硬煤精黃 (pyranthrene) 也，亦為一種還原染料，能染植物纖維成橙黃色，商業上稱為硬煤精靛金黃色染料 (indanthrenegoldorange)。

(c) 六碳輪質基代二氯硬煤精 (Benzanthrone) 類，
巴里氏 (Bally) 於一九零五 $^{\text{C}}$ 年謂 β - 氧氫基 $^{\text{C}}$ 代二氯輪質與甘油及濃硫酸同熱，則生成下之化

合物：—

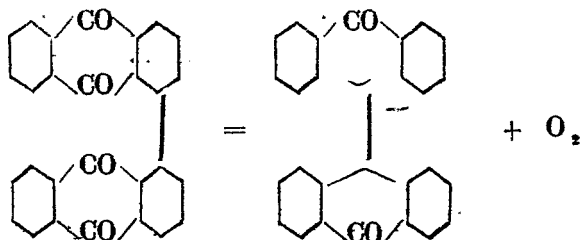


當二氯硬煤精與氯化氫氮硬煤精 (Oxanthranol) 起同樣之反應時，則得



此物與苛性鹼質同熔，則成一種紫色還原染料，即硬煤精紫 (violanthrene)，其氫基成分物即硬煤精靛綠色染料是也 (indanthrene green)，

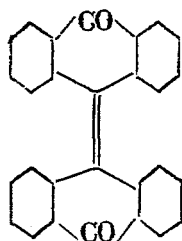
近頃肅耳及毛斯裴耳德 (Mausfield) 二氏謂雙二氯硬煤精 (dianthraquinonyl) 因銅與硫酸而起還原作用，生成中性雙氯化硬煤精 (Mesonaph todianthrene)，其反應可以下式表之：—



雙二氯硬煤精可由二氯硬煤精^(a)硫酸與磷

精起作用而變爲氧氫基代二氯硬煤精，可起二
 氧化作用，變之爲碘化物，更與銅粉起作用即得。

又 Mesobenzdianthrene 與氫化鋁同熱，則失氫
 而成中性雙氯化硬煤精 (mesonaphthodianthrone)，其
 構造如下：—

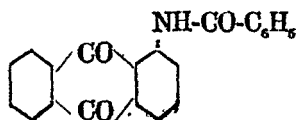


二氯硬煤精亞氧氫基質類 (anthraquinone-i-
 mides) 類，—此類染料乃由數分子之二氯硬煤
 精，以NH根爲媒介而聯結者，可由氧氫基代二氯
 硬煤精與二氯硬煤精之成鹽原質分成物起稠
 集作用製成，如硬煤精靛紅色染料 (Indanthrene-
 red) 硬煤精靛波都酒色染料 (Indanthrenebordeaux)，
 橙黃色阿爾果爾染料 (orange algol)，紅阿爾果爾
 染料 (red algol)，酒江阿爾果爾染料 (bordeaux algol)
 等，皆屬此類。

酸基氧氫基代二氯硬煤精 (acidylamidoanth-
 raquinones) 類，

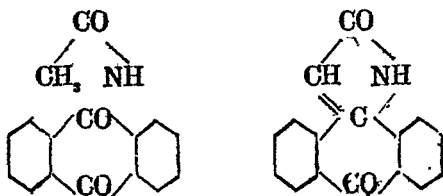
柏雅工廠 (Manufactory of Baeyer) 曾於法國專
 利註冊 (第 400663 號) 謂輪質酸基-1-氧氫基代二

羧硬煤精

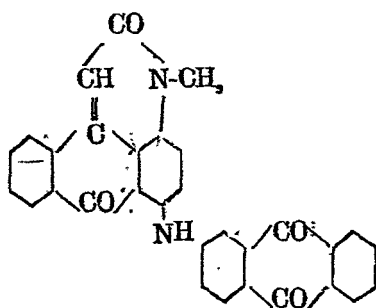


(benzoyl-1-amidoanthraquinone) 爲一種還原染料,能染棉布成黃色,此物較之以上諸類,更爲單簡,而竟有同樣之染色效力,似甚特別,其實非特此物爲然,蓋凡二氧氫基代二羧硬煤精氫氫基二氧氫基代二羧硬煤精及其琥珀酸基分成物(Succinyl derivatives)等之二輪質酸基分成物,皆有染色之效力,概言之,即此等氫氫基質之酸基分成物,皆爲還原染料也,按之波恩氏(Bohn),則黃阿爾果爾染料(yellow algol)紅阿爾果爾染料(red algol)玫瑰阿爾果爾染料(rose algol)及猩紅阿爾果爾染料(Scarlet algol)等皆屬此類。

又此等酸基分成物中,如 α -氫氫基代二羧硬煤精之醋酸基分成物,受奪氫劑 (dehydrating agents) 之影響,亦易變爲一種新的原子根,其變化如下:—



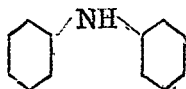
此種新根於繁複分子中亦有之，如紅阿爾果爾染料 (red algol)：—



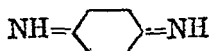
即為二氯硬煤精亞氧氫基質之含有此新根者也。

XIII 二輪基氧氫基質類染料 (Diphenylamine dyes)

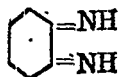
許多染料之直接與二輪基氧氫基質多少有關者，皆屬此類。二輪基氧氫基質之構造如下：



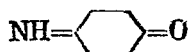
且此類染料，皆為對雙亞氧氫基代二氯輪質 (p-quinone-di-imide)



或鄰雙亞氧氫基質代二氯輪質 (o-quinone-di-imide)



或對亞 氧 氮 基 質 代 二 氮 輪 質 (p-quinone-mono-imide)



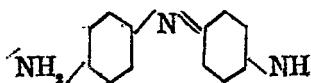
等之分成物。於此等染料中，所含之二氮輪質圈 (quinone ring)，即為該染料之色基。

染料之屬於此類者為靛藍氧氮基質類 (Indamines)，靛藍氮輪質類 (Indophenols) 六位氮氧異輪質 (Oxazines)，六位硫氧異輪質 (thiazines)，及四碳六位氮異輪質類 (azines) 等。

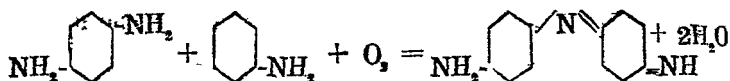
(A) 靛藍氧氮基質類 (Indamines)

此類染料為一八七七年，利慈克氏 (Nietzki) 所發現。利氏並確定其構造，皆由對雙氧氮基質與氧氮基質二者之等分子量混和物，于稀薄之冷溶液中而成。其中雙氧氮基質須含有一個未經代替之 NH₂ 根，而其他一個 NH₂ 根者任何代替均可，至于氧氮基質，則不論為第一、第二、或第三氧氮基質皆可，惟其分子中與 N 原子為對位之處必須未佔方可。

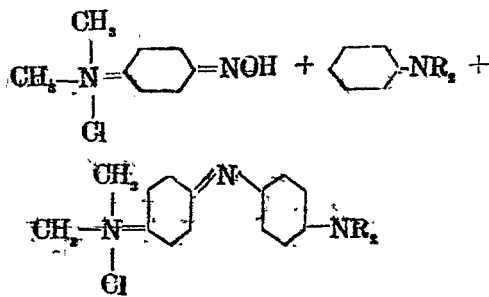
最單簡之氧氮基質為亞輪基藍色染料 (phenylene blue)：—



此可由對雙氧氮基亞輪基質 (p-phenylene diamine) 與生色色精之混和物起氯化作用而成，其變化可以下式表之：—

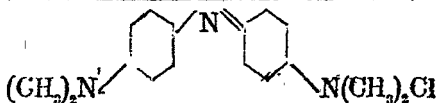


又雙氧氫基質亦可由第三氧氫基質(tertiary amine)之亞氧氫基分成物與氧氫基質(其對位未經佔據者)之作用而成,如下之反應是也:—



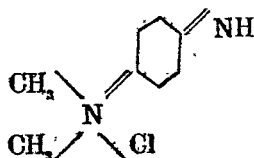
此類染料,色皆甚濃,其藍色或綠色之染類,皆不溶于水,且此類染料對於酸類之作用甚敏,蓋酸類能使之起加水分解,而成二氯輪質也,因此故不能用作染料,而僅用為製造六位氯氧異輪質及六位硫氧異輪質等之原料。

冰德雪勒耳氏綠(Bindscheder's green)



此可由二分一碳矯基代對亞輪基雙氧氫基質與二分一碳矯基代生色精二者之等分子量混和物受氯化而成,亦可由二分一碳矯基代對亞輪基雙氧氫基質先氯化而成渥耳斯特耳

氏紅 (Würster's red), 然後再令此紅色中間生成物與二分一碳矯基代生色精起作用而得, 其先以爲渥耳斯特耳氏紅有下之構造:—



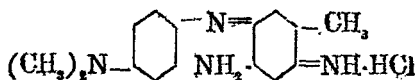
然近來韋耳斯特太耳氏(Willstätter)之研究, 則謂渥耳斯特耳氏紅爲一種二氫醌質化二氯醌質(quinhydrone), 換言之, 即爲一分子之二氯醌質鹽與一分子二氫醌質之化合物也。

其後韋特氏(Witt)又由亞氫氨基二分一碳矯基代生色精(Nitrosodimethylaniline)與二分一碳矯基代生色精(dimethylaniline)起稠集作用而製成冰德雪勒耳氏綠。

製法舉例。—先溶化十三分之二分一碳矯基代對亞醌基雙氫氨基質與十二分之二分一碳矯基代生色精之混和物, 于400-500分之水中, 加二十分之濃鹽酸, 以冰冷降其溶液之溫度, 然後加二十分之重鉻酸鉀, 與六分之醋酸(醋酸須先加于二百分之水中者), 以使之起氯化作用。

生成之染料, 其一部分立即沉澱而出, 加水而熱之至40-50°以溶化之, 然後加氫化鋅, 以使沉澱, 冷後則染料成氫化鋅化物而結晶焉。

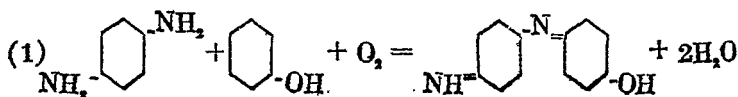
七碳醌基質藍(Toluylene blue)

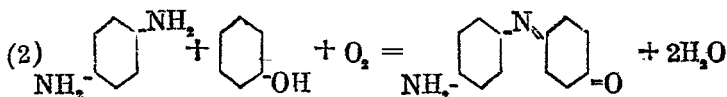


此為二分一碳矯基代對亞輪基雙氫氫基質(dimethyl-p-phenylenediamine),乃由一分子之二分一碳矯基代對亞輪基雙氫氫基質與間亞輪基雙氫氫基質同時受氯化而成,或由亞氫氯基二分一碳矯基代生色精之鹽酸鹽與間亞輪基雙氫氫基質起作用亦可製得。

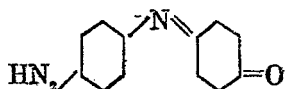
(B) 靛藍氫氯輪質類(Indophenols)

此類染料之製法與性質,皆與靛藍氫氫基質類相近,其最初發現者,為一八八一年科林與韋特(Koschlin and Witt)二氏所製成,即令二分一碳矯基對亞輪基雙氫氫基質與 α -氫氯代石腦油精二者之等分子量混和物受氯化而成,當一種對雙氫氫基質于有氫氯輪質或氫氯代石腦油精同在時,起氯化作用,即能生成此類染料,但上之雙氫氫基質必須含有一個自由之 NH_2 根,而其他一個 NH_2 又須能置換者方可,此氯化作用,于淡醋酸中之,用過絡酸鉀為氯化劑,或更好用次亞氯酸鹽(hypochlorites),于鹼液中之,若于起作用時,加少許銅之鹽類,則尤易氯化,關於上之變化有二種假說,可以式表之如下:—



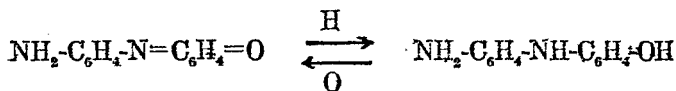


由上式觀之，則可以有二種可能之構造，然因此類染料，並無酸性，故不溶于鹼質，且微帶鹼性，故不能含有 OH 根而當含 NH₂ 根，最單簡之靛藍氫氯輪質因此有下之構造：—



又此類染料，亦可由亞氫氯基二分一碳矯基代生色精或二氯輪質氫化亞氫氫基質 (quinone chlorimides) 與氫氯輪質或氫氯代石腦油精之作用製造。

此類染料，對於酸之作用則失去色澤而成白色靛藍氫氯輪質 (leucoindophenols)，氯化之則復成原來之染料，此反應可以下式表之：—



其所以用作染料即利用此性質也。

靛藍氫氯輪質粉 (Powder indophenol)

此爲此類染料中唯一之重要染料，乃由 α-氫氯代石腦油精與二分一碳矯基對亞輪基雙氫氫基質二者之等分子量混和物氯化而成，于六碳輪質中結晶成褐色針狀體，遇酸類即起加

水分解而成 α -二氮石腦油精 (α -naphthoquinone), 此即可以證明上之構造也。

靛藍氫氮輪質漿(Paste leucoindophenol),—此爲靛藍氫氮輪質粉之還原生成物,當靛藍氫氮輪質因第一氫化錫或醋酸第一錫 (Stannous acetate) 之作用還原而成。可以此染棉布,蓋印有此物之棉布,于蒸發後,置空氣中,或因鉻酸鹽之作用,遂氮化而現色也。

此類染料極少單獨用之,常與靛青混和,則能溶于冷的鹼性還原劑中,而成還原染料,先將欲染之物,浸于此混和還原染料內,然後取出而露之空氣中,如此反復行之即可。

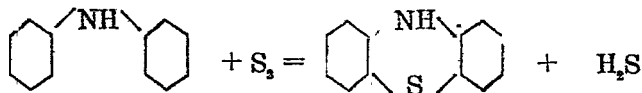
此類染料,遇酸即退色,若與靛青混和,用之則較爲牢固,而其色則甚爲近似云。

製法舉例—先溶 14.4 gm 之氫氮代石腦油精于 250cc. 中,水內先加六克之苛性鈉,再加 13.6 之二分一碳矯基對亞輪基雙氫氮基質(先溶于 250 cc. 水中者)于此混和液內,然後加次亞溴酸鈉 (Sodium hypobromite) 以使之成氮化作用,此次亞溴酸鈉之製法如下:—先溶 20 gm 之苛性鈉于 150-200cc. 之水中,再加 32 gm 之溴,于此溶液內冷之,其溫度須在五度以下。

依上法行之,則靛藍氫氮輪質沈澱而出,沉定之,浸乾之,更于六碳輪質內,重行結晶即得。

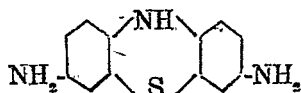
(c) 六位硫氮異輪質 (Thiazines)

于二輪基氫氫基質 (diphenylamine) 與硫同
 溶化時,則得硫化二輪基氫氫基質 (thiodiphenyl-
 amine):—

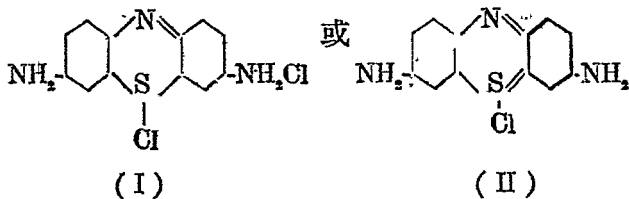


六位硫氫異輪質,即可由此物分成。

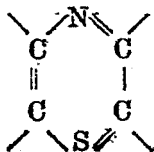
欲得此類染料之白色鹽基分成物,必須于
 與其分子中之氫原子為對位之處,加入助色基
 NH₂,NR₂,OH等,如對二氫氫基硫化二輪基氫氫基
 質(paradiamidothiodiphenylamine):—



于酸液中受氯化時,即生成勞時氏紫(Lauth's vio-
 let)



其初以為硫氫異輪質圈—



爲此類染料之色基，然按之近代學說，因其分子中硫原子可爲四價原子，而又爲鹽基性，且有許多實驗足資證明其有 II 式之構造也。六位氮異輪質及四硫六位氮異輪質等之性質頗多與此共同，故其構造亦相類似，克耳滿氏 (Kehrmann) 爲表明此等分子中硫之鹽基性起見，遂稱六位硫氮異輪質類爲氮硫基 (azthionium) 之分成物。

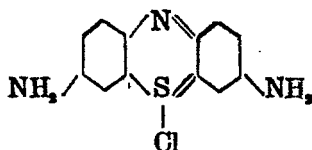
六位硫氮異輪質如按舊式 (I) 觀之，則成爲靛藍氮基質或靛藍氮輪質中，其輪質圈以硫原子聯結者，因之此類染料較前二類，皆更穩定，不復爲酸類所分解也。

此類染料，又復分爲二小類，其一即相當于靛藍氮基質者，其二即相當于靛藍氮輪質者，而尤以前類爲重要。

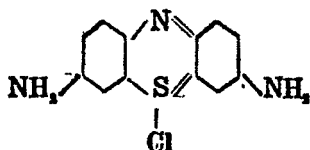
于六位硫氮異輪質染料中，其最先發明者，爲勞時氏紫，此爲一八七六年勞時氏 Lauth 于所謂勞時反應中得來，即令對亞輪基雙氮基質，于有硫化氫同在時，在酸液中因氫化第二鐵之作用而氮化是也。此物亦可由硫先與對亞輪基雙氮基質起作用，然後再氮化其生成物而製得之。斯時克斐氏 Caro 應用勞時反應于二分一硫代對亞輪基雙氮基質而製成一硫代靛藍 (Methylene blue)。科哈氏 (Koch) 謂只有對雙氮基質方易起勞時反應，而于此反應中，則消去硫精也，及至栢生 (Berthsen) 氏著名之研究，乃將此類

染料之構造確定，而遂發明製造新法，于理論上及工業上皆甚有趣味也。

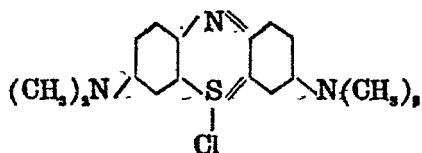
勞時氏紫(Lauth's violet)



此染料之重要製法，上已言之，即(1)于有硫化氫同在時，對亞輪基雙氫氫基質因氫化第二鐵之氯化而成。(2)對亞輪基雙氫氫基質與硫同溶，再氯化即得。(3)于有次亞硫酸鈉同在時，令對亞輪基雙氫氫基質與生色精二者之混和物氯化亦可製得。栢生氏由下之反應，以證明其構造，即于硫化雙輪基氫氫基質(thiodiphenylamine)與硝酸起作用，則生成一種對二氫氫基分成物，還原則成二氫氫基代硫代雙輪基氫氫基質。此物與勞時氏紫之白色鹽基完全相同，故可以逆推其構造為：



此白色鹽基為結晶粉狀體，溶于醇中呈紫色，而其鹽酸鹽(即勞時氏紫)則結晶成鮮艷之針狀體。
→ 碳羸質藍(Methylene blue)

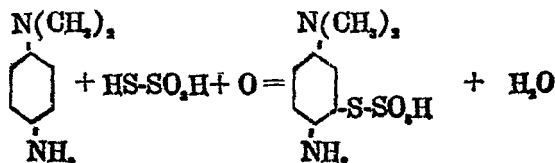


此爲克婁氏所發現，乃由二分一碳矯基對亞輪基雙氫氫基質于有硫化氫同在時，因氫化第二鐵之氯化而成。德國 B. A. S. F. 廠所註冊之法，乃先令二分一碳矯基代生色精起硝酸化作用，然後令生成之氫氫基分成物，因硫化氫之作用而還原，遂生成 (dimethylparaphenylenediamine) 之白色鹽基。若加氫化第二鐵，則此染料之生成尤易。再加食鹽及氫化鋅，即沉澱而出。然用此法之產品不多，且二分子之雙氫氫基質亦起作用，而消去鹵精，因之遂改用柏生氏 (Bernthsen) 之次亞硫酸鹽還原法。此法不但產品甚佳，且原料較賤，蓋不用二分一碳矯基對亞輪基雙氫氫基質，而用二分一碳矯基代生色精也。

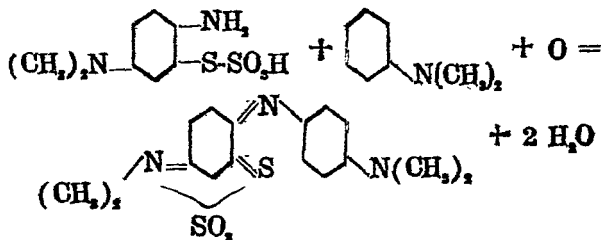
柏生氏製法——先令六尅之二分一碳矯基代生色精起硝酸化作用，再用鋅粉以使之還原，成氫氫基分成物，加水以沖淡之，至二百五十立，更加苛性鈉以中和之，又加十六尅之硫酸鋁攪拌之，約半小時後，再加十三尅之次亞硫酸鈉溶液，然後加四尅之過絡酸鉀 (溶于七十五立之水中者) 攪拌之約一小時後，加水以沖淡之，至六百立，再加六尅之二分一碳矯基代生色精 (用此物

之中性鹽酸鹽),又加十四尅之過鉻酸鉀飽和溶液,(在溫度10-12°),七十五尅之氫化鋅溶液,而煮沸之,約半小時,冷後,染料即結晶而出。

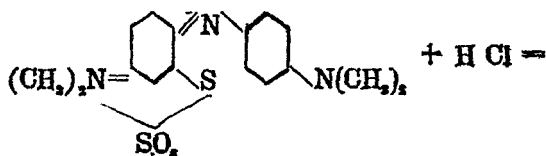
柏氏製法之理論,——于上之製法中,三分一碳矯基對亞輪基雙氧氫基質,于有次亞硫酸鋁同在時,與氯化劑起作用,其反應可以下式表之:



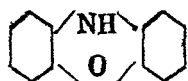
此酸與另一分子之二分一碳矯基代生色精同受氯化,則起下之反應:—



此物于淡酸溶液內加熱,則失去亞硫酸,其一部分生成一碳羧質藍而他一部分則變此生成之染料,為其白色鹽基分成物:—



不過以氮原子代其分子中之硫原子而已。因之硫化二輪基氧氫基質可視為六位硫氧異輪質之基本物質，所以下之化合物(氮代二輪基氧氫基質)



亦可視為六位氮氧異輪質之基本物質。

此類染料，乃由鄰-二氧氫基代氮氮輪質(O-diamidophenol)，與焦性兒茶質(pyrocatechine)起稠集作用，再加入助色基(于與氧原子為對位之處加入)即成。此類染料之白色鹽基，遇氯化即成六位氮氧異輪質染料。此類染料，又可視其氧氫基分成物，矯基氧氫基分成物，或氮氮基分成物，而分為二類。

第一類六位氮氧異輪質，通常多由靛藍氧氫基質，或靛藍氮氮輪質之鄰位氮氮基分成物得來，蓋此二類染料，皆極易變為六位氮氧異輪質染料也。其製法可分述之如次：—

(1) 可令第三氧氫基質或氮氮輪質之氧氫基分成物，與其他氮氮輪質或氮氮代石腦油精起稠集作用而成。

(2) 可用相當之二氮輪質氯化亞氮氫基質(quinone chlorimides)，以代上法之氧氫基分成物亦可製得。

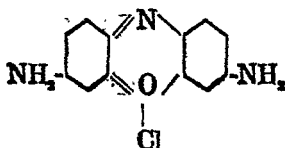
(3) 可令間-氮氮基代氮氮輪質(m-amido-phenols)

與氧氮基質起稠集作用而成。

于上之反應中，均須用過量之氧氮基分成物，或二氮輪質分成物。此等物質，皆為稠集作用時放出之氮所還原。

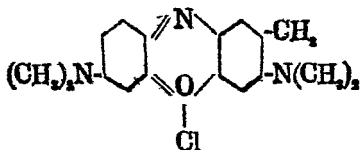
第一類六位氮氧異輪質(Oxazines)

最單簡之六位氮氧異輪質，極似勞時氏紫，其構造如下：—

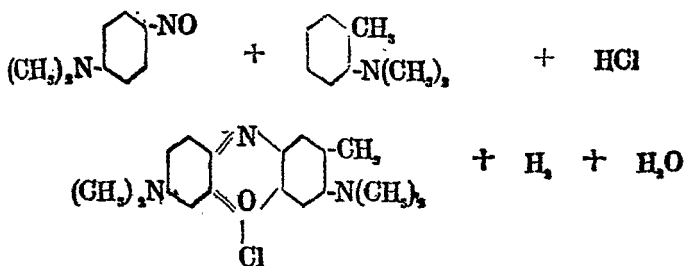


此物只有理論上之興趣，蓋已不用也。可由氯代二輪基氧氮基質 (phenoxazine) 起硝酸化作用，然後變其氧氮基根，為氮氧基根，再氯化之即得。

加不里藍(Capri blue)



此物可視為上述染料之四分一碳矯基分成物之高級化合物，為一八九零年邊答(Bender)氏所發現，即由亞氧氮基二分一碳矯基代生色精(nitrosodimethylaniline)與二分一碳矯基間-氮氧基代木油質(dimethyl-meta-amidocresol)起稠集作用而成，其反應可以下式表之：—

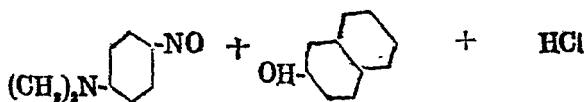


商業上之製品爲此染料之氫鎂化物(Chloro-zincate),爲一種鹽基染料,以樹皮精爲媒染劑,可染棉布成綠藍色,

默耳多拉氏藍 (Meldola blue)



亦稱氫氮代石腦油精藍 (naphtol blue),爲一八七九年默耳多拉氏所發現,乃由亞氮氨基二分一環矯基代生色精之鹽酸鹽 (nitrosodimethylaniline hydrochloride) 與 β -氫氮代石腦油精于醇液中有氫化鎂同在時,起稠集作用而成,其反應可以下式表之:—

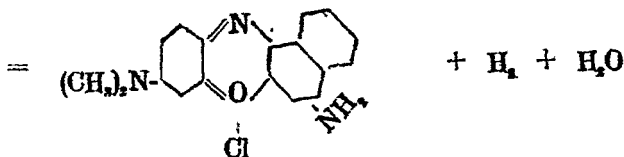
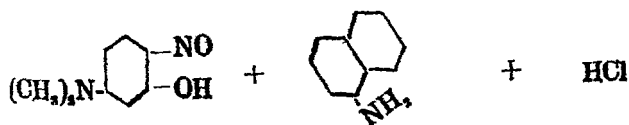


此染料爲結晶體，有銅之光澤，其鹽基能溶于苛性鹼質中，但不溶于酒精。

尼羅河藍(Nile blue)

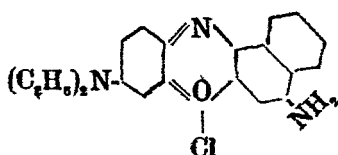


此爲默耳多拉氏藍之氧氫基分成物，爲一八八八年賴雪希氏(Reissig)于德國染料工廠B. A. S. F. 中所發現，乃由亞氧氨基二分一磺矯基間-氧氫基代氫氟輪質(nitrosodimethylmetaamidophenol)之鹽酸鹽，與 α -氧氫基代石腦油精(α -naphthylamine)起稠集作用而成，其反應可以下式表之：—



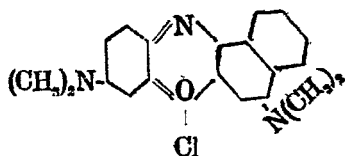
又有尼羅河藍A者(Nile blue A)，爲上述尼羅河藍之相當的二分二磺矯基分成物，其構造如

下：—



上述二種尼羅河藍，皆為鹽基性染料，以樹皮精為媒染劑染棉布成純潔之藍綠色，又由一碳羧基輪基-α-氧氫基代石腦油精 (benzyl- α -naphthylamine) 得來之染料，名尼羅河藍 2B (Nile blue 2B) 者，亦可染成類似之色。

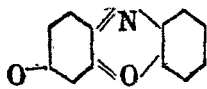
青氧氫基質 (Cyanamines) 者，乃由第一或第二氧氫基質與默耳多拉藍起作用時所生成之染料也，如二分二碳羧基代氧氫基質 (diethylamine) 即能與默耳多拉藍生成一種新染料，即新一碳羧質藍 N. G. G. (New methylene N.G.G.) 是也，其構造如下：—



生色精與默耳多拉藍則生成相當之輪基成分物，于此等反應中，放出之氫即變所生之成染料，為其白色鹽基。

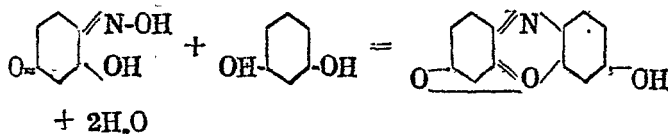
第二類六碳氮氧異輪質(Oxazines)

此類中最單簡之六碳氮氧異輪質即爲克耳曼氏 (Kehrmann) 由氯化六位氮氧異輪質 (phenoxazine) 得來, 其構造式如下:—



此類中最重要之染料爲樹脂質褐色染料 (resorufine or oxydiphenoxazine) 及氯化樹脂質褐色染料 (resazurine), 二種乃硝酸與樹脂質于醇液中起作用同時生成之物也。

樹脂質褐色染料之生成, 可以下式表之一:



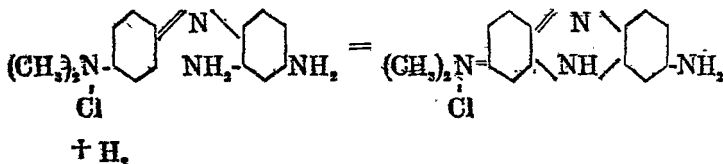
即過量之樹脂質, 先與硝酸起作用而成亞氮基樹脂質 (Nitrosoresocirol), 此更作用于樹脂質而生成染料也。

樹脂質褐色染料爲細小之紅褐色結晶體, 其四溴分成物 (tetrabromo-derivative) 即螢光藍 (fluorescent blue), 能染絲毛成藍色, 而帶紅色螢光。

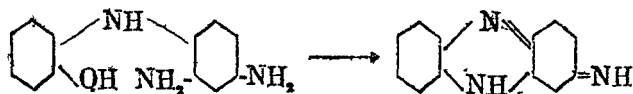
氯化樹脂質褐色染料乃樹脂質褐色染料之氯化生成物。

(E.) 四碳六位氮異輪質類 Azines

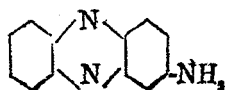
此類染料與靛藍氫氫基質及靛藍氫氫代輪質二類均有直接之關係，即如鄰氫氫基代靛藍氫氫基質 (Orthoamidindamine) 于水溶液中加熱則消去氫而變成四碳六位氫異輪質。又例如七碳輪質藍 (Toluyene blue) 之溶液，於加熱時即漸漸變為藍色而成一種四碳六位氫異輪質：—



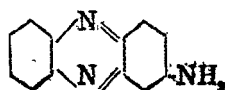
放出之氫令生成之染料，一部分還原成白色生成物，由四碳六位氫異輪質與靛藍氫氫基質之關係觀之，似此二類染料有相似之構造，而久已有人認四碳六位氫異輪質為一種對二氫輪質式化合物 (paraquinone compound)，然有許多事實復與此種假說相矛盾，即如令鄰氫氫基二氫氫基代雙輪基氫氫基質 (Orthoxydiamidodiphenylamine) 起氯化作用，則于某種情形時可得一種四碳六位氫異輪質：—



此生成之物，含有一個自由氫氫基之性質，此即與對二氫輪質式之構不符，故有人以為此類染料有 (I) 式之構造：—

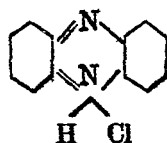


(I)



(II)

然 (I) 式之構造，並不含有二氮輪質式之色基，故有 (II) 式，此 (II) 式之構造，即認此類染料為鄰二氮輪質式之化合物也。于此類染料中，其在鄰位之氮原子有極著之鹽基性，故于其生成鹽類時，常以為加入之酸，乃直接聯結于此氮原子也。因之此類染料之色基，當有下式之構造：—



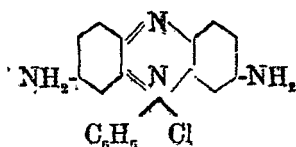
由上之構造式觀之，則六位氮氧異輪質六位硫氧異輪質與四碳六位氮異輪質三類染料之構造，均有相似之點，因而遂可推知于前二類染料中，其氮及硫原子皆為四價也。

所有之四碳六位氮異輪質類染料，皆可視為雙輪氮異輪質 (diphenazines) 之分成物，其命名如下：—

凡一氮氫基及二氮氫基代雙輪二氧異輪質皆稱曰歐化定類染料 (eurhodines)。

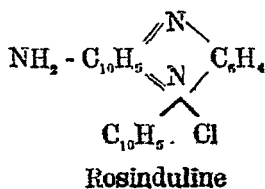
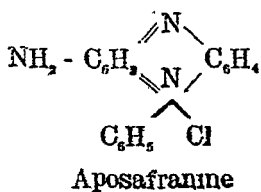
凡一氮氯基及二氮氯基代雙輪二氧異輪質皆稱曰歐化度耳染料 (eurhodols)。

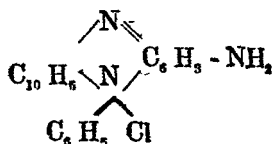
凡中輪基類(Mesophenyl derivatives)之中輪基分成物番紅花染料類(safranines):—



凡歐化度耳染料之中輪基分成物稱為薩弗拉諾耳類(safranols)。凡番紅花染料之含有氫基者為卵凡英染料(Mauyemes)，即潘經紫染料也。而卵凡英類染料之含有氫基者為英獨林類染料(indulines)。

若番紅花類染料失其氫基之一，則變為阿卜薩弗拉寧類染料(Aposafraanes)。阿卜薩弗拉寧之得自氫化亞輪基代石腦油精(Naphtopheazine)者，由其氫基之地位而名：若氫基之在石腦油精之輪圈者曰玫瑰英獨林類染料(Rosindulines)，反之，氫基之在他輪圈者則為異性玫瑰英獨林染料(Isorosindulines)也：—





Isorosinduline

歐化定類染料(Eurhodines)

韋特氏(Witt)首得此類染料,以鄰-氧氫基代
 氧輪質類與矯基氧氫基質同煮而得,更可由下
 數法得之。

鄰-氧氫基靛藍氧氫基質類(Orthoamido-indam-
 ines) 于水溶液加熱即得。

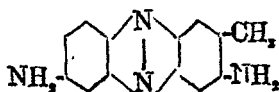
鄰-氧氫基質類如鄰-亞輪基二氧氫基質,氟
 化成不對稱之雙氧氫雙氯化亞輪基(Asymmetri-
 cal diamidodiphenazine)。

第三氧氫基質之亞氧氟化物與氧氫基質
 類稠集即得。

二輪基氧氫基質之三氧氫質類氟化即得。

鄰-二氧輪質類與鄰-雙氧氫基質類之氧氫
 化物稠集亦可得之。

歐化定類染料為弱鹽基,其一價鹽呈紅色,
 其二價鹽呈綠色,此等鹽類,能被水分解,此類染
 料之最要者,為七碳輪基質紅(Toluylene red)係
 自七碳輪基質藍而來者,其構造式如下:—



此紅色由二分一碳矯基對亞輪基二氫氫基質 (Dimethylparaphenylenediamine) 及間-七碳輪基二氫氫基質 (Metatoluylenediamine) 氯化製成。商業上亦稱中性紅 (Neutra red) 以樹皮精爲媒染劑染棉成紅色。中性紫 (Neutral violet) 卽其下同族體也。

歐化度耳類染料 (Eurhodols)

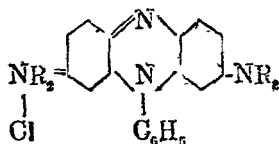
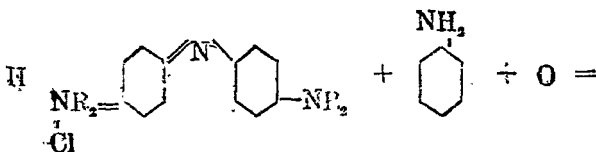
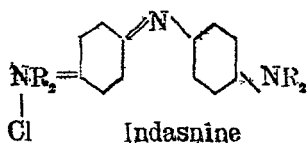
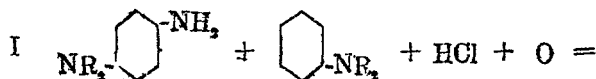
如歐化定類染料與濃鹽酸加熱至 180° ，或四碳六位氫異輪質硫酸 (Sulphonic acids of the azines) 與鱒類同煮，或氫氯化鄰二氯輪質與鄰二氫氫基質類稠集，皆可製得之。

番紅花類染料 (Safranines)

潘經氏之發明卯凡英 (Mauveine) 卽潘經紫色染料之製造也，先見于未成卯凡英之前，有一紅色染料，生於其間，英之潑拉士氏 (Price)，法之寶勃來氏 (Duprey) 于一八五九年同時註冊其製造番紅花染料之新法，此法卽用過養化鉛及過養化錳于硫酸液中以養化生色精也。瑞士于一八六八年，德國于一八七一年，亦各製之。嗣後利慈克氏 (Nietzki) 發明一新法以製番紅花染料，其所得之量，似較其餘諸法爲多，此法卽令氫氫基代氫基七碳輪質 (Amidoazotoluene) 與淡硝酸全煮而得。

番紅花類染料之構造，哈荷滿 (Hofmann)，韋特 (Witt)，利慈克 (Nietzki) 諸氏曾研究之，茲述之如下：一
靛藍氫氫基質類與一价氫氫基質類同煮，

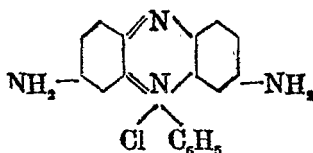
或對二氫基二輪基氫基質于第一氫基質類同在時養化或對二氫基質類于間-氫基雙輪基氫基質同在時養化或一分子之對-矯基二氫基質與二分子之一价氫基質養化(工業製造法),皆可製得番紅花染料,由此可推對矯基二氫基質必含有一活動之氫基,而一价氫基質即含一個氫基,不妨用不同之二分子,如是則不拘其任何分子為第一類:



初成者為一鹼基氫基質類(Indamine),此若于一第一氫基質類同在時養化,則成番紅花染料,故凡製此染料,幾皆合乎方程式二也。

照番紅花染料之製成法,其構造似對二氫

輪質式較爲確切，然此類染料之最單簡者如輪基番紅花紅 (Phenosafranine)，其構造又近鄰二氮輪質式，以其含有兩個之活動氧氫基也，其構造式如下：—



番紅花類染料爲最有鹽基性之染料，因含有三種鹽，第一价者爲紅色，不能爲水分解，第二价者爲藍色，第三价者爲綠色，生存于強酸中。

第一价類鹽能成完全之結晶體，能染羊毛、絲及浸有樹皮酸之棉成紅色，然亦稍能直接染棉者，其氧氫基若受矯基作用，則其所染之色，漸趨于紫。

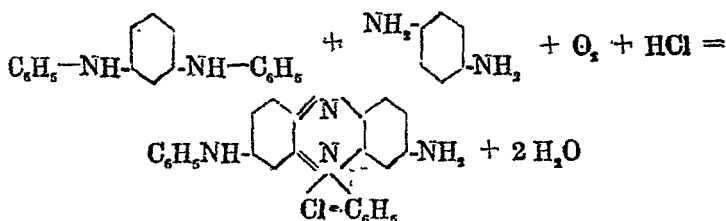
輪基番紅花紅，一韋特氏令一分子之亞輪基二氧氫基質及二分子之生色精氯化，即得此染料，若一分子之對氧氫基雙輪基氧氫基質與一分子之生色精，亦可製得之。

潘經紫類染料 (Mauveines)

潘經紫爲人工染料之首先用于工業者，爲一八五六年潘經氏 (W.H. Perkin) 用未純淨之生色精，氯化而製成也。潘氏述此類紫色染料，凡有二種，一爲假性潘經紫 (Pseudomauveine)，其式爲 $C_{14}H_{11}N$ ，係用純淨之生色精氯化製成者，一爲潘經

紫(Mauveine),其式爲 $C_{22}H_{16}N_4$, 係用生色精及氫氫基代七碳輪質同氯化而製成者。

一八七一年以後,哈荷滿及茄安格(Hofmann & Geiger)二氏承認潘經紫色染料及番紅花類染料之全點,至於假性潘經紫之構造,利慈克氏(Nietzki)曾以合成法証之,即令對亞輪基二氫氫基質(Paraphenylenediamine)與雙輪基間-亞輪基二氫氫基質(Diphenylmetaphenylenediamine)氯化而得,表之如下式:—



由此觀之,潘經紫類染料,乃番紅花類染料之輪基分成物也,此類染料之含有鹽基性,似較番紅花類染料爲少,昔者英國曾用此紫色以染其一辨士之郵票,今已失其工業上之價值,然其歷史上及理論上之價值,未可沒焉。

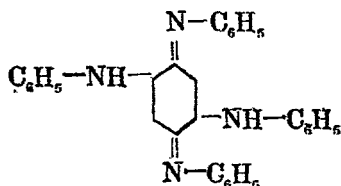
英獨林類染料(Indulines)

英獨林類染料,發現于一八六五年與一八六六年之間,氫氫基代氫輪質與生色精鹽酸鹽之溶液于大壓力之下全煮即得,氫氫基代氫輪質之外,用氫輪質,氯化氫輪質皆可,英獨林類染

料不溶于水而溶于醇。市上之能溶英獨林者，乃其磺基酸之納鹽也。

黑人褐色染料(Nigrosines)，亦屬此類。由生色精與氫氫基代輪質于少許之鹽酸及鉄同，在時同煮自 160-200° 而得。與黑人褐色同類之染料，皆可由生色精與氫氫基氫氫輪質及生色精鹽酸鹽同煮製得之。

韋特曾見生色精與氫氫基代氫輪質于低溫度生作用時，有一中間物生成。此乃 Azophenine 也。費雪及漢潑 (Fischer & Hepp) 二氏曾定其構造如下：—



若加高溫度至 125-130° 時，可得英獨林 3B。至 -65-170° 時，可得英獨林 3B。

英獨林似為潘經紫色染料之輪質基氫氫基之分成物。英獨林與樹皮酸及甘油醋酸鹽之溶液(用作溶劑混和成厚漿狀)可染棉布。

XIV 生色精黑色染料 (Aniline black)

通常純淨之生色精，為無色油狀之液體，但若露之空氣中，則變為褐色，此乃氯化之故也。變生色精成黑色染料之方法，即利用氯化劑以促

進氯化作用，而變爲黑色不溶解之染料也。

下列之氯化劑皆可用之：過氯化錳、過氯化鉛、鉻酸、第二鐵鹽類 (ferric salts)，第一鐵青化鉀，過錳酸、氫酸或氫酸鹽，與金屬鹽，同時用之而于金屬鹽中以銅及鈳之鹽類，爲最適用。

上列諸物之功能，即在氯化生色精而奪去其所含之氫，使餘下之生色精互相結合而成染料也。

于用氫酸鹽與金屬鹽同起氯化作用時，只須極少量之金屬鹽，即能令多量之生色精盡受氯化，而金屬中尤以鈳爲最著。按之韋慈氏 (Witz) 謂一分之鈳，若與應需量之氫酸鉀同用，能令二十七萬分之生色精鹽類變爲生色精黑色染料，除鈳之外，其他金屬若按其強效列之，則爲鋇 (Ce)，銅及鐵，鐵之效用較之其他金屬爲小也。

由上之事實觀之，則吾人可得一結論，即所用之金屬鹽不過爲氧之負運者 (Oxygen carrier) 而已，蓋只有金屬之能生成二種氯化物者，始有上之效能，故于上之氯化作用中，金屬鹽之高級氯化物先作用于生色精而變爲低級氯化物（即還原也），此更因氫酸之作用，復氯化成高級氯化物，因得以復與生色精起作用，如此輾轉旋環，故只須少量之金屬即可。此說之精確，可由下之證據定之，即若于用氫化第二銅時所用之氫酸鉀較少應需之量，則于氯化混和物中，有氫化

第一銅發現。

一八三四年隆甘氏 (Runge) 始察覺于生色精受鉻酸之氯化時，有暗綠色及藍黑色之化合物生成。弗利雪 (Fritzsch) 于一八四三年令生色精鹽酸鹽 Aniline hydrochloride 與氫酸鉀起作用而得一種暗藍色物質，內含 16% 之氫。又一八五六年潘經 (Perkin) 用鉻酸以氯化生色精硫酸鹽 (aniline sulphate) (此物中含有氫氫基代七碳輪質者) 而得一種暗黑色沉澱物，如此遂提得潘氏紫色染料 (Mauveine)。其後始知此物亦可由其他氯化劑與生色精之作用生成，且用電解 (electrolysis) 亦可製得之 (Goppelsröder 之法)。

生色精黑色染料之第一次用于染色，乃在一八六二年克里夫，克耳凡爾，克里夫，與諾尾 (Calvert, Clifff and Lowe) 三人，初試于英國，先將欲染之物，浸之含有生色精鹽酸鹽，氫酸鉀及第二鐵鹽三者之溶液內，初呈綠色，再令之與重鉻酸鉀之淡溶液起作用，微熱之，則變為黑色。于次年(即 1863)來特弗特氏 (Lightfoot) 始知于上之染色時，若加些微之銅鹽則尤易變成黑色。于此情形時，只須在低溫度 (40-50°)，有濕空氣之影響即易成功。來氏之法今仍用之。然所用之可溶銅鹽，能侵蝕染色或印染時所用機器之銅輪，勞時氏于一八六四始設法以解此困難之問題，即不用可溶之銅鹽，而改用不溶者，如硫化銅之類，此物于露之濕空

氣中，方受氮化而溶解。一八七六年固雅 (Guyard) 與韋慈 (Witz) 二氏始發現于上述之方法中，鈇鹽之功效較銅鹽尤為強烈，然因鈇鹽之作用太烈，或易使所染棉布之纖維，因變柔弱，故可用第一鐵青鹽類 (ferrocyanides) 以代之。此物更可同時中和生色精鹽類之酸性。此法乃一八六四年科底毓 (Cordillot)，柏蘭特 (Brandt)，及勃魯荷默 (Prudhomme) 諸人所發現。

生色精黑色染料，為一種不溶化之鹽基性物質，其色由暗紫以至黑色。然其與酸類化合而成之鹽類，則為暗綠色。此等鹽類皆不甚安定，以水洗之，即可分解其一部分。然欲將所有之酸全行消化，則甚難矣。

生色精黑色染料，幾于所有之溶媒中，皆不溶化。然稍溶于生色精中，成紫色。擱置之則漸變為褐色。氫氰輪質較易溶之而成藍綠色。

若令此不溶化之生色精黑色染料與發煙硫酸起作用，則視其所用酸之強弱，與作用時間之久暫而成各種不同之硫化酸 (sulpho-acids)，此等酸類，皆為綠色。然由此生成之易溶的鹹質鹽類，則為暗紫色。

生色精黑色染料受還原劑之作用，則成為不溶化之白色化合物。此物于強酸溶液中，則復緩緩氮化而成原來之生色精黑色染料。于鹹性溶液中，上之反應，進行尤速。然若所用之還原劑

太强，如錫與鹽酸之類，則能令其分子分解。此分解後之生成物，爲對亞輪基雙氧氫基質，對二氧氫基雙輪基氧氫基質，及雙輪基氧氫基質。

生色精黑色染料售于市者，皆未完全製成。通常皆于欲染之纖維上製染之，多用于染棉布，及印染印花布 (Calico)，少用以染羊毛；如欲染之，須先令羊毛與氫起作用，然後再染方可。

印染之時，常由一種混和物，即生色精鹽酸鹽，氫酸鉀，及硫化銅三者之混和物，再加澱粉以和之，成漿狀體，將此混和物印之欲染之貨上，而懸之于熱至三十度左右之濕空氣房中，則硫化銅先氫化成硫酸銅，更藉此得以氫化生色精鹽而爲生色精黑。

印染之時所當注意者，即由生色精變爲生色精黑，此氫化作用，須勿于含有三種化合物之漿狀混和物中行之，須于印染後，再起作用方可，否則此漿狀混和物，即不能用，故甚強之氫化劑，如銘酸，及過氫化錳之類，皆不可用，蓋恐其作用太烈，于水印染時，即已氫化也。

至于用生色精黑以染物時，所用之酸常須稍多，然于印染之時，則不可多用。蓋此等礦物酸，既易腐蝕纖維，復能令氫化作用，于未印時，即已于漿狀物中開始，因之不用過量之酸，而稍多用純色之生色精，且用酒石酸之鱗質鹽以代生色精鹽酸鹽之一部分，如此配製，而成之混和物，則

雖攔置稍久，亦不起變化，必須于印染之後，蒸發而乾燥其纖維，方始變成生色精黑。

生色精黑之缺點，在于染色或印染之後，如遇酸類之煙，則常有變為綠黑色之傾向。即燈用煤氣中之硫化物，于燃燒時，飛散空氣中，雖其量極少，然生色精黑遇之，亦足以變色。補救之法，只有于印染時，令起較為強烈之氯化作用，則染成之黑色，似乎較難變色。

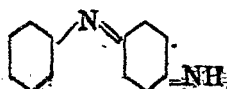
于以生色精黑染棉布時，則用下列三種混合物之濃液，一、生色精硫酸鹽、重鉻酸鉀，及酸類。一、先以欲染之物浸于其中，緩緩加熱，則氯化而成之生色精黑，即附着于纖維之上。由此生成之生色精黑，更須變之為其不溶解之鹽基，即令已染之物，通過于盛有碳酸鈉或白堊(Chalk)之溶液中。

生色精黑之構造，²¹生色精黑之構造至近來始有詳審之研究，而由韋耳斯特塔(Willstätter)，摩耳(Moore) 格林(Green) 諸人之研究，始得端倪也。

克塞耳氏(Kayser)謂生色精黑之構造，可以 $C_{12}H_{10}N_2$ 代表之。利慈克氏(Nietzki)謂為有 $C_{11}H_{10}N_2$ 之構造。哥拍耳時魯得兒氏(Goppelsröder)則以為其構造有下之公式—— $C_{12}H_{10}N_2$ ，而利慈克重新分析之結果則以為 $C_{11}H_{10}N_2$ 。然韋耳斯特塔與摩耳二氏則以為最小限度之構造亦當為 $C_{11}H_{10}N_2$ 。

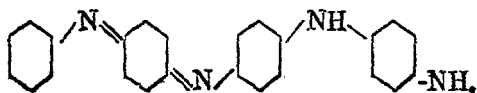
N₂

克婁氏(Caro)謂以過錳酸鉀于水溶液中,在低溫度氯化生色精時,可得一種黃色溶液,以醚提煉,則得一種無晶形之黃色物質,此物與酸類接觸則成愛末拉耳定(emeraldine)。此黃色之物質,曾爲韋摩二氏得之,成結晶體,因定其構造如下:—

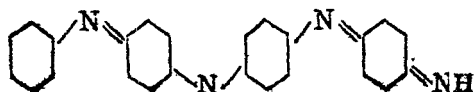


此物與酸類接觸,則變爲愛末拉耳定,其鹽基亦爲結晶體,而其分子量適爲 $C_{12}H_{16}N_2$ 。此爲上得黃色物質之同分異量體(polymeride)耳。此鹽基若于六碳輪質中受氯化則生成一種紅色化合物 $C_{12}H_{14}N_2$ 。此物更起同分異量作用(polymerisation),則生成生色精黑。

愛末拉耳定由輪基代二氮輪質雙氫氨基(phenylquinonediarnide),起稠集作用而成,其構造可以數種公式表之,而最近似者爲



由此氯化而成之紅色鹽基,少含二個氫原子,故其構造可以下式表之:—



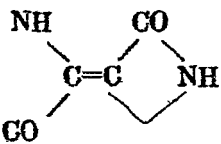
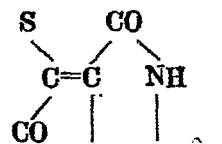
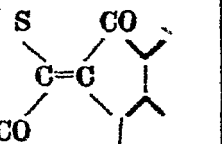
此物與水同熱于封閉之管內，則稠集而成生色精黑故亦稱『稠集之黑色染料』(black of polymerisation)。此物爲無結晶形粉末，其構造可以 $(C_x, H_x, N_x)_x$ 表之，式中 x 最低之數，亦當爲二，故生色精黑最單簡之構造，亦必爲 C_2, H_2, N_2 。至于所謂稠集之黑色染料，是否即生色精黑，則尙屬問題也。

XV 靛青及靛青類染料 (Indigo and indigoid dyes)

近年來還原染料之數大增，其中不僅限于靛青之分成物或類似靛青者，只須其含有 $CO-C=C-CO$ 色基即屬此類，故可分之爲數類如下。

下表中分還原染料爲二種，即對稱者與不對稱者，而每種復再分爲數族。

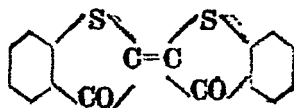
色基 $CO-C-CO$		
第一種 對稱者(靛青式)		
第一族	第二族	第三族
$\begin{array}{c} NH & & NH \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ CO & & CO \end{array}$	$\begin{array}{c} S & & NH \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ CO & & CO \end{array}$	$\begin{array}{c} S & & S \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ CO & & CO \end{array}$
靛青及其分成物	賽巴紫及其分成物	硫靛及其分成物

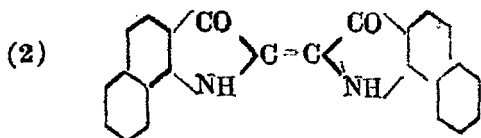
第二種 不對稱者(靛紫式)		
第四族	第五族	第六族
 <p>靛紫及其分成分物</p>	 <p>硫靛猩紅及其分成分物</p>	 <p>賽巴猩紅G及其分成分物</p>

于上表上有幾種染料,現今只有一二種工業上頗為重要,然將來必有許多新發明之染料,加入其中,固無疑矣。是篇所述,即按上表。

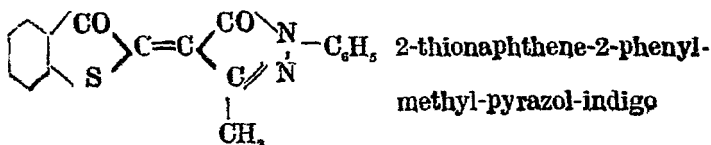
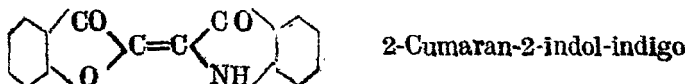
甲科伯孫(Jacobson)及弗里德倫德耳(Friedländer)二氏曾定此類染料之命名法如下:凡對稱式之染料,則以其構造之半成分為名,而加雙字(bis-)于前,如硫靛(1)可稱為2,2-雙-硫化石油質靛(2,2-雙-thionaphthen-indigo),而威士耳好斯(Wichelhaus)氏之石腦油精靛(2)則為2,2-雙-石腦油靛基質靛(2,2-bis-naphthindol-indigo):—

(1)

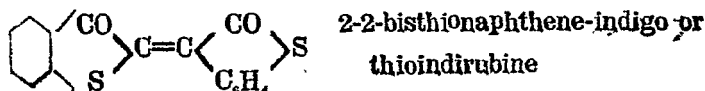
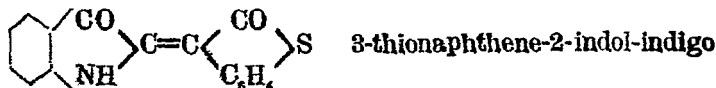




不對稱之靛染料亦以上法命名之：—



靛紫式靛染料命名如下：—



1. 靛青及其分成物

靛青生存于多種植物中，而靛草 (indigofera) 中尤多，為一種生糖質 (glucoside) — 靛精 (indican) — 遇酸或酵母則起加水分解作用，而分解為靛藍及糖。

此物發現最早，而直至今日，猶為各種染料中最重要者，其價值可知，因此遂為化學家研究之資料，最初之研究，發表于一八四零及一八四八數年間，乃愛耳得滿 (Erdmann)，仲馬 (Dumas)，勞耶

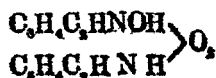
(Laurent)利比希(Liebig)及弗利慈血(Frietze)諸氏之成績也。

于一八四八與一八八三數年間靛青之構造式各說不同,下述諸式乃其重要者:—

柏雅氏之公式(1868)

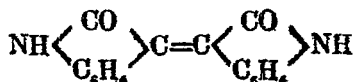


靛青

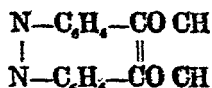


靛白

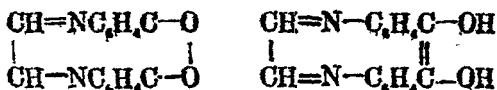
斯特勒特耳(Strecker)氏之公式(1868):—



愛麥耳林及恩格勒耳二氏(Emmerling & Engler)之公式(1870):—



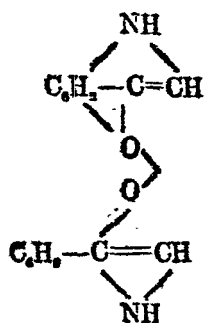
蘇沒路加(E.V. Sommaruga)氏之公式(1878):—



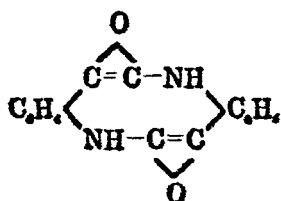
靛青

靛白

包滿及梯滿(E. Baumann & F. Tiemann)二氏之公式(1879):—

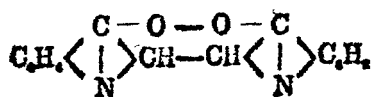


耳求伯溫(N. Ljnbawin)氏之公式(1879):—



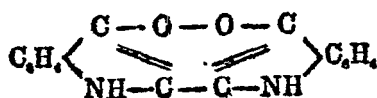
柏雅氏之公式(1882):—

(1) (1)

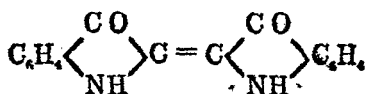


(2) (2)

又

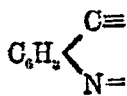


柏雅氏之公式(1882):—



此最後之公式，爲柏雅氏于一八八三年所建，現今通用之，茲將柏雅氏建設此式之理由述之如下：—

以前之研究已證明，靛青氯化時，則生成松藍精 (Isatin)，與醯質同蒸溜則生成生色精與醯質，同熔則生成生色精碳酸基酸 (anthranilic acid) 而與硝酸起作用，則生成氧氮基代水楊酸及苦味酸，就此等研究觀之，則靛青中至少必有一個輪質圈也，而因其能生成生色精碳酸基酸，則其分子中必有下之原子團：—



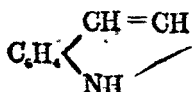
柏雅氏初欲令松藍精還原成靛青，因之于一八六八年與克羅拍 (Knop) 同作試驗，遂製成二氯化靛基質，氯化靛基質及靛基質 (indol) 此等物質間之關係，可以下之分子式表明之：—

靛青	$\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}$
松藍精	$\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_2$
二氯化靛基質	$\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$
氯化靛基質	$\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}$
靛基質	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$

上表中靛青之分子式—— $\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_2$ ——乃在一八七

九年蘇沒路加 (Somaraga) 氏確定靛青之蒸氣密度以前所用者，由蒸氣密度試驗之結果，始知靛青之分子式爲上式之二倍云（即 $C_{16}H_{13}N_2O_2$ ）。

一八六九年，柏雅與愛麥耳林二氏合未精製之氫氨基代桂皮酸 (nitrocinnamic acid) 與鐵質及鐵屑起作用而合成靛基質，于一八七零年乃定靛基質之構造如下式：

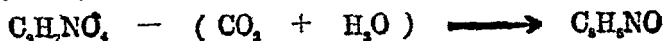


是年柏愛二氏又令松藍精與三氯化磷、磷化醋酸基起作用，而令其所生成之中間生成物露之空氣中，遂成靛青。

又愛麥耳林與思格勒耳二氏亦于是年由氫氨基醋酸基代輪質 (nitroacetophenone) 與鋅粉及鈉石灰 (soda lime) 同蒸溜而製得少許靛青，五年後倫凱氏 (Nencki) 令靛基質受臭氣 (Ozone) 之氯化亦得靛青，然其量極少也。

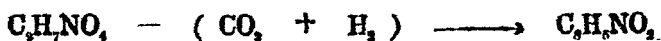
柏雅氏見靛基質與靛青有密切之關係，遂決定欲由鄰氫氨基代桂皮酸爲起點之物，以合成靛青。柏氏與愛氏共作實驗，終乃合成靛基質。

茲將靛青松藍精與鄰氫氨基代桂皮酸其實驗的構造之不同示之如下：—



· 氫氨基代桂皮酸

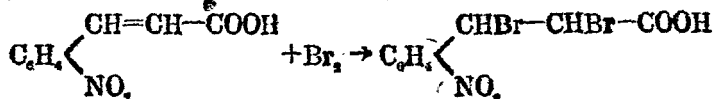
· 靛青



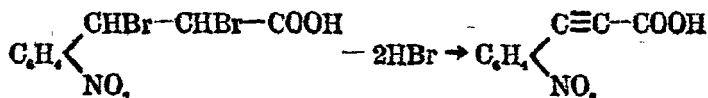
松藍精

由上式觀之，則松藍精之合成法，其第一部即由鄰-氟-氟基代桂皮酸中消去二原子之氫也，柏雅氏竟以下法實行之：—

鄰-氟-氟基代桂皮酸能與溴化合而成 α, β -二溴- β, γ -鄰-氟-氟基輪基代三碳脂肪酸：—



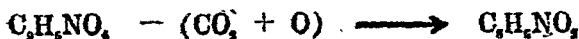
此物與蘇質于醇液中起作用，則消去二分子之氫溴酸（HBr）而成鄰-氟-氟基輪基代三碳脂肪酸：—



此物較松藍精多一原子碳，二原子氟，較靛青多一原子碳，三原子氟，柏雅氏令之與苛性蘇質同煮而成松藍精，又令之與苛性蘇質及還原劑（如葡萄糖）同熱而成靛青茲以式表之如下：—



松藍精

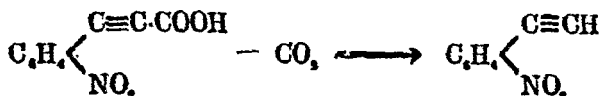


靛青

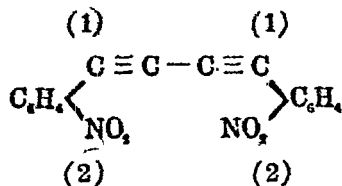
上之合成法，乃一八八零年柏雅氏所發明，柏氏又以下法，由鄰-氟-氟基輪基代三碳脂肪酸而製

成靛青。

鄰-氧氮基輪基代三碳脂肪酸與水同煮，則變為鄰-氧氮基輪基代二碳亞羧質，其變化可以下式表之：—

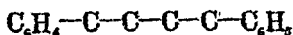


此物之銅鹽若與第二鉄青化鉀 (potassium ferricyanide) 之鹼性溶液起氯化作用，則生成二鄰-氧氮基輪基代雙二碳亞羧質 (di-O-nitrophenyldiacetylene)：—



此物與濃硫酸起作用，則生成一種異性體，此更與硫化銨起作用，則還原而成靛青。

上之合成法甚為重要，蓋由上法觀之，知靛青中有下之碳鍊也：—

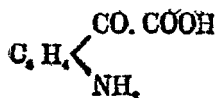


然由鄰-氧氮基代桂皮酸以製靛青，其生成之量極少，蓋其初令桂皮酸起硝酸化作用時，只能生成少量之鄰-氧氮基代桂皮酸，即使不用桂皮酸而用其矯基鹽，則生成之量可增至 70 %。然由鄰-氧氮基輪基代三碳脂肪酸而變為靛青則所費

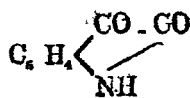
及損失甚大，不合實用故上法今殆完全不用，而以他法代之也。

其他事實之足以說明靛青之構造者，乃由研松藍精與異性氯化靛基質(indoxyl)。

松藍精容易生成金屬化合物，此等化合物能吸收水分而成松藍精酸(isatinic acid)之鹽類，松藍精及松藍精酸之構造，甘備賚氏(Kebule)于一八六九年即已定成：—



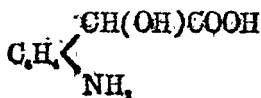
松藍精酸



松藍精

上式即表明松藍精酸為鄰-氧氫基輪基代減氯草酸(O-amidophenylglyoxylic acid)，而松藍精為其分子內部失水而成之酐(anhydride)也。

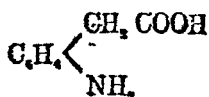
此說其後又經柏雅及蘇由達(Suida)與克來省(Claisen)及狹得凡耳(Shadwell)諸氏證明諸氏同時成立二氯化靛基質及氯化靛基質之構造，以二氯化靛基質為鄰-氧氫基輪基代糖膠酸之內酐(internal anhydride)，而氯化靛基質為鄰-氧氫基輪基代醋酸之內酐：—



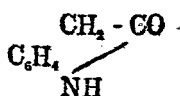
鄰-氧氫基輪基代糖膠酸



二氯化靛基質

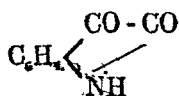


鄰-氨基苯基輪基代醋酸

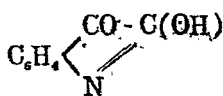


氯化胺基質

不久即知松藍精能有二種不同之異性體；其一易起變化而其他則甚為穩定。且前一種不能獨立生存，其不同之構造，可以下式表之：—

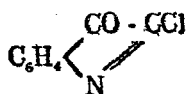


假性松藍精(不穩定者)



松藍精(穩定者)

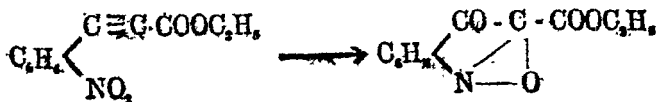
柏雅與愛麥耳林由松藍精變成靛青之法，上已述之，其後柏雅氏又謂若用氯化松藍精(isatin-chloride)—



與還原劑起作用，則尤易生成此氯化松藍精，即由五氯化磷與松藍精之作用製成。

柏雅氏于一八八一年，又用下之合成法製成異性氯化胺基質：—

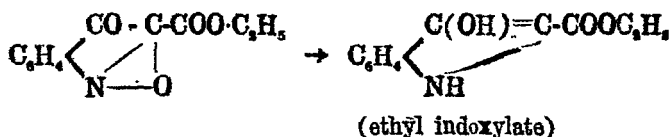
令鄰-氧氮基輪基三碳脂肪酸二碳烯基鹽與濃硫酸一同搖動，則變為一種異性體：—



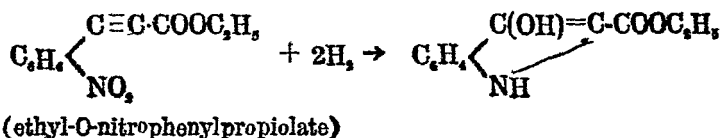
(ethyl o-nitrophenylpropiolate)

(ethyl isatogenate):

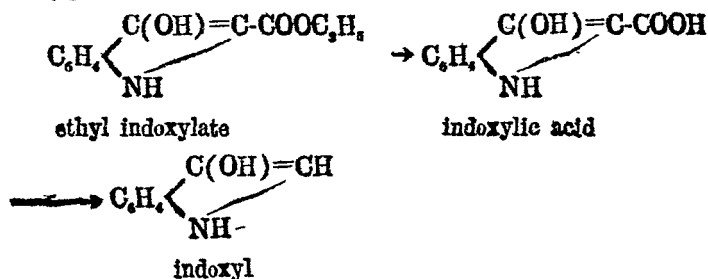
此異性體還原，則成異性氯化靛基質二碳矯基鹽：—



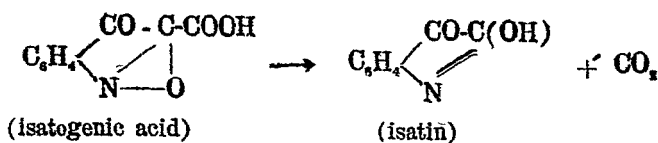
此物亦可由鄰-氧氮基輪基代三碳脂肪酸二碳矯基鹽與硫化銦之作用而成：—



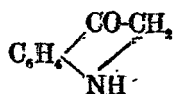
異性氯化靛基質二碳矯基鹽與苛性鈉起加水分解作用，則變為異性氯化靛基質酸 (indoxylic acid)。此物與水同煮，則放出 CO_2 ，而成異性氯化靛基質：—



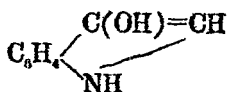
又上述鄰-氧氮基輪基三碳脂肪酸二碳矯基鹽之異性體(即由二碳矯基鹽起加水分解而成)溶于硫酸之溶液，加水以沖淡而擱置之，則緩緩變成松藍精：—



異性氯化靛基質亦如松藍精，能有二種異性體：——

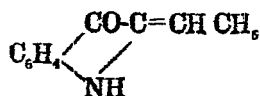


假性氯化靛基質(不穩定者)



異性氯化靛基質(穩定者)

前者只有其分成物，乃能單獨生存如：



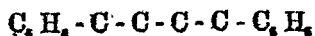
是也，異性氯化靛基質受氯化則完全變為靛青，此一八八〇年包滿與梯滿二氏所發現者也。

又雄克氏 (Schunck) 由未精製之天然靛青中提出之靛紫 (Indirabine)，柏雅氏 亦得其合成製法，即令異性氯化靛基質于有碳酸鈉同在時，與松藍精于醇液中化合是也。

柏雅氏 所定靛青構造式之根據，上已言之，茲更節要列之于下：——

(1) 靛青含有二個亞氨基基質。

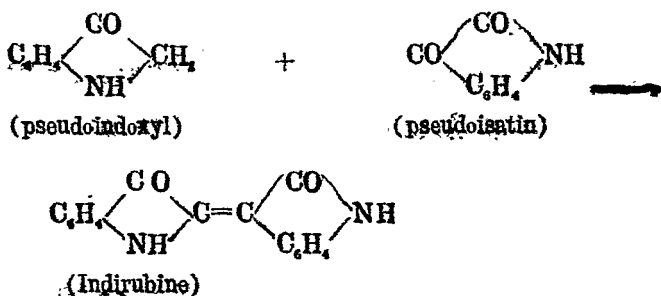
(2) 靛青所含之碳原子，其排列之方式，與二輪基代雙亞氨基——



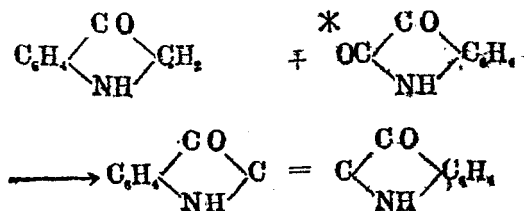
相同。

(3) 靛青只能由含有CO根之化合物製成，而此CO根又直接與輪質圈結合者。

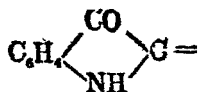
(4) 靛青之製法，與性質表明其與靛紫有密切之關係，而靛紫者又由假性氯化靛基質與假性松藍精按下之反應而成：—



靛紫為假性松藍精之 β -靛根質，(β -indogenide of pseudoisatin)，則靛青必為假性松藍精之 α -靛根質也。雖然直接由假性氯化靛基質與假性松藍精以製靛青，為不可能，蓋假性松藍精中之氮原子(下式中標以*符者)，無反應之性也。然理想上之製法，可以下式表之：—

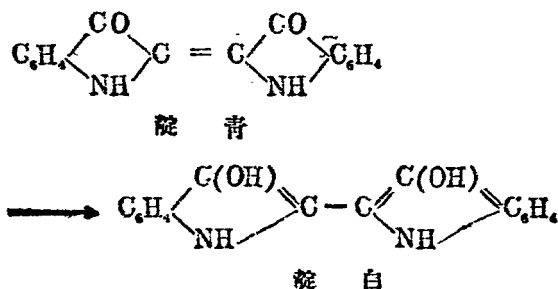


故柏雅氏以靛青爲二倍下之二價根而成之化合物：—

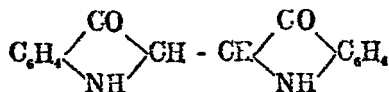


此二價之根柏雅氏名之曰靛根 (indogene), 而含有靛根之化合物, 則稱曰靛根質 (indogenide).

靛白 (indigo white) 乃由靛青還原而成, 有氫氫輪質之性質, 其與靛青之關係, 可以下式表之：—

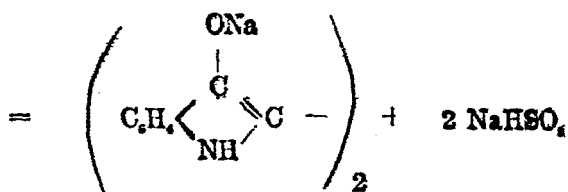
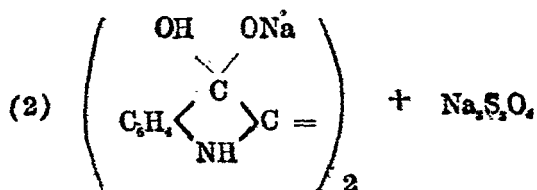
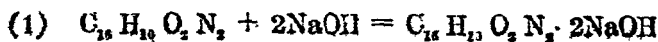


其實于上之還原作用, 先生成



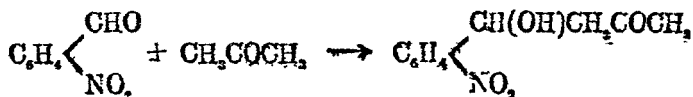
此更起分子內部之重列, 而成穩定之氫氫根化合物也。

兵茲氏 (Binz) 及其徒衆之研究, 謂靛青于鱒質次亞硫酸鹽中, 起還原作用, 鱒質先與靛青化合, 其反應可以下式表之：—

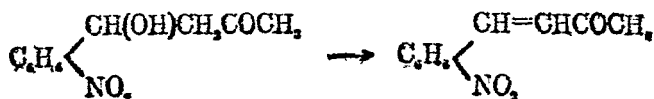


靛青之其他合成法

1. 柏雅與德魯遜二氏之合成法 (Baeyer and Drewsen's synthesis) (用鄰-氟氯基代輪醛)。—鄰-氟氯基代輪醛與三碳酮起稠集作用，則生成下之化合物：—

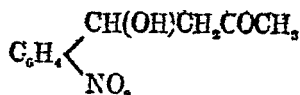


此物立即失水，而成下之化合物：—



此物更與苛性鹼質起作用，即能生成靛青。

此法用之于工業上以製靛青鹽 [K] (indigo-salt [K])，此即

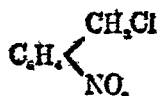


之重亞硫酸鈉 (sodium bisulphite) 化合物也;此物用以印染纖維,印好後浸于強苛性鈉溶液中,則成藍色。

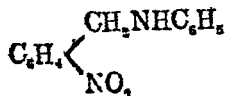
由磷-氧-氯基代輪醛以製靛青,此法極為重要,蓋買斯塔 (Meister), 魯西阿斯 (Lucius), 及勃呂奔 (Brüning) 諸氏曾發現磷-一-氧-氯基代七-碳輪質,可以變為磷-氧-氯基代輪醛也。

由磷-氧-氯基代七-碳輪質以製成磷-氧-氯基代輪醛有下之三法:—

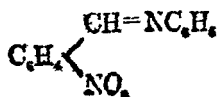
(a) 氯與磷-氧-氯基代七-碳輪質起作用,則生成磷-氧-氯基氯代一-碳-羧基輪質 (O-nitrobenzylchloride):—



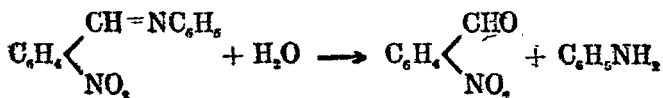
此物與生色精起稠集作用,則成磷-氧-氯基一-碳-羧基輪質代生色精 (O-nitrobenzylaniline):—



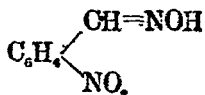
此物起氯化作用則變為下之化合物:—



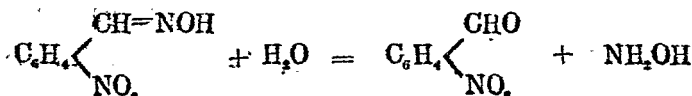
此更起加水分解作用，則分裂而成鄰-氧氮基代輪醛與生色精：—



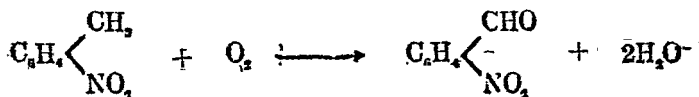
(b) 鄰-氧氮基代七碳輪質于有氮二碳矯基化鈉同在時，與亞硝酸矯基 (amyl nitrite) 起作用，則生成下之化合物：—



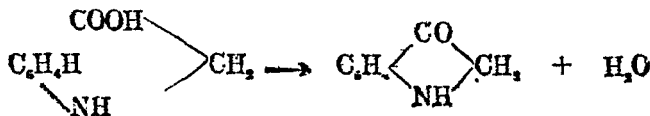
此物與酸類起加水分解作用，則分解而成鄰-氧氮基代輪醛與氫氮氮基質：—



(c) 鄰-氧氮基代七碳輪質，可以用二氯化錳與硫酸以直接氮化之成鄰-氧氮基代輪醛：—

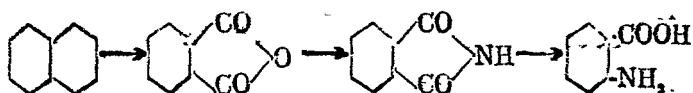


2. 灰滿氏之合成法 (K. Heumann's synthesis) —
此法原來即令輪基代糖膠 (phenylglycine) 與苛性鉀同熔，則變為假性氮化醯基質：—

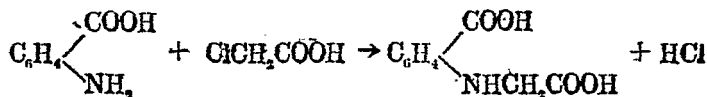


假性氯化靛基質再受氯化即成靛青然此法只有理論上之趣味其後德國 Badische Anilin und Soda Fabrik 更改良之此法即由輪基代糖膠鄰-碳酸基酸 (phenylglycine-O-carboxylic acid) 以製成靛青也。

此法起首用石腦油精，令之與強硫酸及水銀起作用則變成石油精酐 (phthalic anhydride)，此更與鹵精起作用則成石油精酸基亞氨基基質 (phthalimide)，此物更與氫及苛性鈉起作用即成生色精碳酸基酸：—

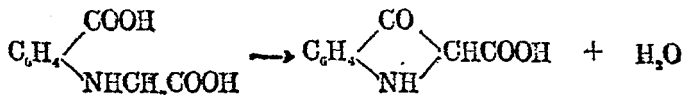


然後由生色精碳酸基酸與氫代醋酸起作用而成輪基代糖膠鄰-碳酸基酸：—



此物與苛性鈉同熱即變成靛青。

于上之反應中有一種中間生成物即異性氯化靛基質之碳酸基酸也：—

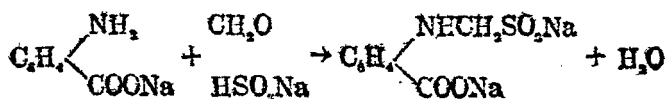


此物之鹼性溶液與空氣起作用即可變成靛青，故此物以前用之甚久，其名爲靛性基 (indophor)，

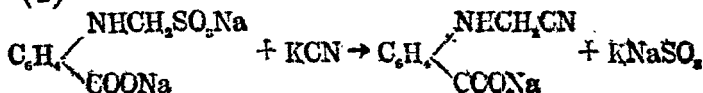
先染之纖維上。遇空氣起作用即成靛青。

由生色精碳酸基酸以製靛青，尚有一較新且較善之法，即利用一碳醛，重亞硫酸鹽及青化鉀之力也，其反應可分三步，述之如下：—

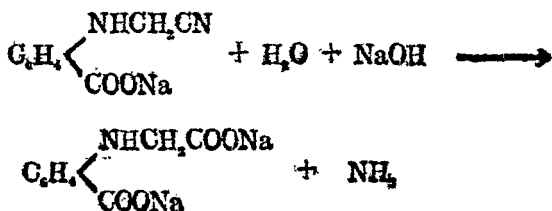
(1)



(2)



(3)



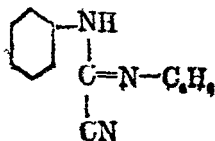
此外尚有一法，與上述用輪基代糖膠之法，極為相似。即令生色精及氫氫氯化二碳羧質(ethylenedichlorhydrine)與氫氫二碳羧基代生色精(hydroxyethylani line)起稠集作用，在不漏氣之鍋中與苛性鉀同熱其生成之物，氯化即成靛青。

德國 Badische Anilin und Soda fabrik 工廠所製之靛青極為純淨，故稱為「純淨靛青」(Indigo pure)，為漿狀物質，含 20% 之靛青而混懸于水中者，尚

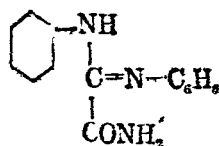
有一種極細者，稱為『靛青 S』(Indigo S)。

3. 山德美亞氏之合成法(Sandmeyer's Synthesis)

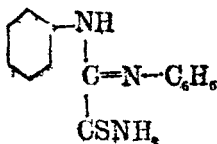
此法即利用青化鈉及碳酸銨之力，以使二輪基代硫脲精 (diphenylthiourea)，為下之化合物：—



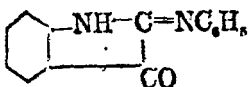
此物之氰氫基質



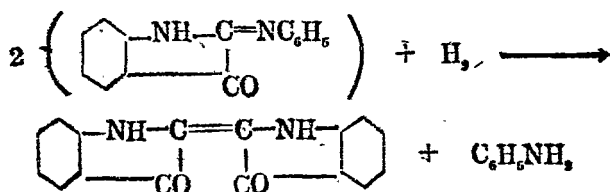
與硫化銨起作用則生成一種硫氧氫基質：—



此物與濃硫酸起作用，即成松蘿精生色精藍 (isatinilide)：—



此物再與硫化銨起作用即還原而成靛青及生色精：—

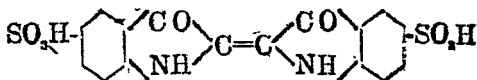


靛青不溶于水及大多數之通常有機溶媒中，故其本色對於染料並無價值。然當其還原而成靛白時，則有氫氫輪質之性質，且立溶于鹼質中。因其對於織物纖維有顯著之化合力，且易受氯化而復成不溶之靛青，故用于靛缸(indigo-vat)中，以作染料。所謂靛缸者，不過靛白之鹼性溶液而已。此靛白多由靛青與廉價之還原劑起作用而得。

欲染之物，先浸于染缸中，飽吸靛白之溶液，然後取出而露之空氣中，靛白受氯化而成靛青。

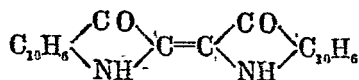
上文曾述氯化劑能變靛青成松藍精，因此凡染靛青之物，欲去其色，即可利用氯化之力。又各種分析靛青之法，亦根據此理。

于靛青之分成物中，其二硫基酸最為有趣，商業上之製品為其鈉鹽，即靛紅也(Indigocarmine)。其構造如下：—



此物由濃硫酸與靛青起作用而製成爲一種酸性染料，從前多用以染絲毛，然現已不用矣。

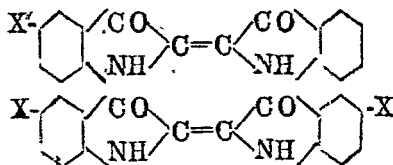
灰滿氏之合成法，亦曾用以製造靛青之石腦油精分成物，而威士耳好斯 (H. Wichelhaus) 氏亦曾由 α -及 β -石腦油精代糖膠以製成 α -及 β -石腦油精代靛青，此二者為綠色染料，其構造如下：—



故其構造，全與靛青相似，然工業上已不見重要矣。

靛青之成鹽原質分成物

靛青分子內，若干與氮原子為對位之處，有成鹽原質加入，則生成物之色，與靛青無甚差異，如下之二種成鹽原質分成物于工業上即不重要：—



然若加入之成鹽原質，佔與 CO 根為對位之處，則影響立著，蓋其生成之物，不復為藍色，而為紅紫色也。

于近年著名之發現中，弗里得倫得耳氏 (Friedländer) 之研究，首屈一指，弗氏 謂古人所用之紫色，由 Murex brandaris 得來者，與 薩克司 (Sachs)，甘姆潑夫 (Kempf)，及 西血耳 (Sichel) 諸氏由對溴代

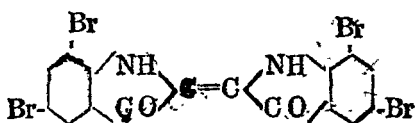
鄰-硝基苯醛 (p-bromo-O-nitrobenzaldehyde) 得來之
6, 6'-二溴代靛青 (6,6'-dibromoindigo) 完全相同：—



此染料雖由歷史上之觀點論之，甚有意趣。然現今工業上已不製之，蓋能以低價製成與此同色之其他染料也。

其後直至靛青之高級成鹽原質分成物製成，此等分成物之價值方著，此等分成物之最先發現者，為 5, 7, 5', 7'-四氫代靛青。此物由相當之二氫代輪基代糖膠碳酸基酸得來，然亦可直接由靛青起氫化作用 (chlorination) 製成之，亦稱之曰『靛藍 B』 (brilliant blue B)。

5, 7, 5', 7'-四溴代靛青—



亦極易由靛青直接起溴化作用 (bromination) 製成。此物亦稱賽巴藍 2 B (Ciba blue 2 B)，于工業上極為重要。蓋此還原染料之鮮艷，不亞于生色精染料，且因凡靛青類之染料，遇光及洗濯皆不褪色，故此染料允列于現今商業所製最貴重之藍色染料之類也。有許多類似此染料之化合物，皆已由靛青或靛白于各種不同之情形時起成鹽原質化 (halogenation) 製成，其中有許多屬於靛藍類者，

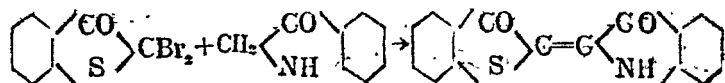
皆有特著之用途云。

又若靛青起成鹽原質化時有濃硫酸或氯磺基酸(Chlorosulphonic acid)同在則能于靛青之分子中加入五個或六個成鹽原子而成鹽原質之個數加多則生成物之綠色加濃然其還原分成物之溶度則因之減小。

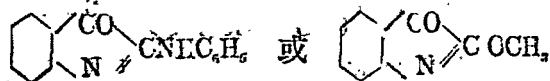
2 賽巴紫及其分成物

『賽巴紫A』(Ciba Violet A)——此為一類重要染料中之最簡單者。于此類染料中其分子之一半有靛青之構造而其他一半則有硫靛之構造。

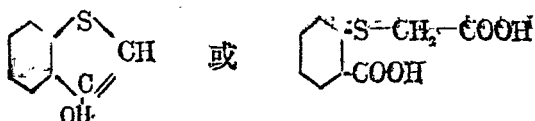
賽巴紫A其初乃弗里德倫德耳氏所發現。由二溴代氫氨基硫化石腦油精與異性氯代靛基質于冰醋酸溶液中起作用而成。——



此物亦可由松藍精代生色精或松藍精醚——



與氫氨基代硫化石腦油精或水楊精代硫醋酸



起稠集作用而成。

以上之製法應用于其他相當之分成物則能生成極多之染料。

賽巴紫爲一種還原染料，其色間于靛青之藍與硫靛之紅二者之間。賽巴紫 A 之成鹽原質分成物，其商業上之製品有各種賽巴紫（即于賽巴紫之後用各字母以分別之）硫靛血石色（thioindigo heliotrope）及硫靛紫等。

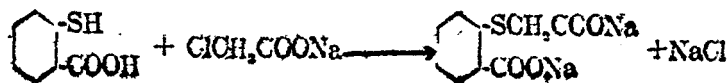
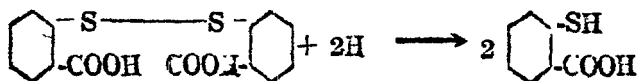
3. 硫靛及其分成物

硫靛 B (thioindigo B) — 此染料爲弗里德倫德耳氏所發現，乃用德國 Balische Anilin und Soda Fabrik 製靛青之法（即灰姆氏合成法之改良者）以硫化水楊酸（thiosalicylic acid）代生色精碳酸基酸而製成者。

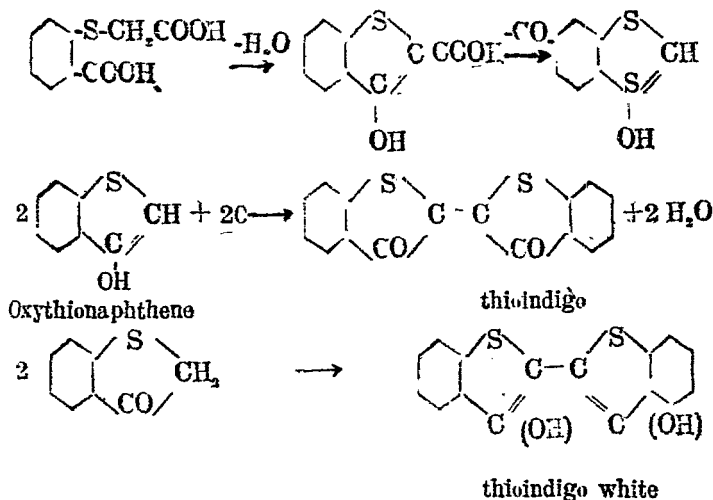
硫化水楊酸之製法，——生色精碳酸基酸起二硫化作用而成二氫鹽類，此更與二硫化鈉起作用而變之爲二硫化水楊酸（dithiosalicylic acid）其反應可以下式表之：—



二硫化水楊酸更用鉄或鋅以使之還原，成硫化水楊酸，其鈉鹽與氫代醋酸起稠集作用，則生成（phenylthioglycol-O-carboxylic acid）。—



此物受灼熱，則失去二氯化硫及水，而成氫氫基硫化俄國石油質 (Oxythionaphthene)，此物受第二鐵青化鉀之氯化，即變為硫靛：—

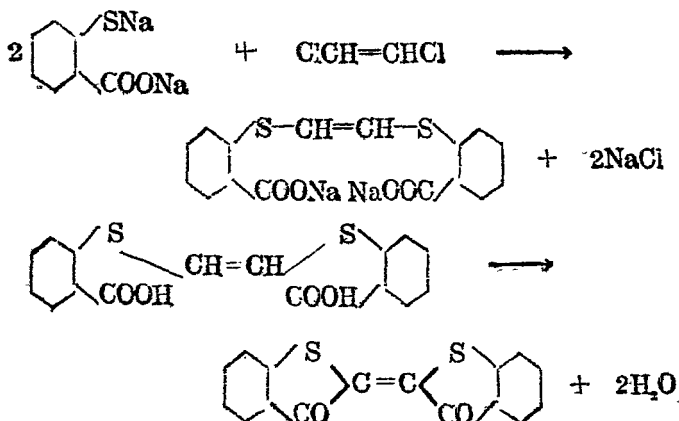


氫氫基硫化俄國石油質(即硫化異性氫化靛基質)，亦猶異性氫化靛基質，有二種異性體，一為氫氫基式，一為碳氫基式，二種中以前者為穩定，然須此種有同分異性體之物質，常有第二種之反應也。

輪基代硫化糖膠酸 $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{COOH}$ 可由氫化輪質二氧化物與硫化糖膠酸之作用製成：—
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{COOH} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{COOH} + \text{N}_2$
 此物亦易變為氫氫基硫化俄國石油質。

門西氏 (Mannich) 曾發明一種製硫靛之改良

新法即令二氫化亞羧質與硫化水楊酸之鈉鹽起稠集作用，其生成之物去水即成硫靛：—

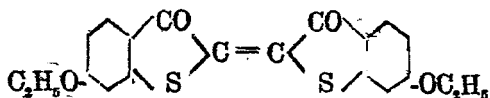


硫靛于多量之八碳輪質 (Xylene) 中結晶成紅褐針狀體，有青銅之反光，于通常之有機溶媒中，皆不甚溶解，熱之則昇華而成長針體，取其少量而蒸溜之，尚不至分解。

鹼性次亞硫酸鈉能令硫靛還原而成硫靛白 (thioindigo white)，硫靛白能溶于鹼質中，浸棉布于硫靛白之鹼質溶液中，取出而露之空氣，則氯化而染成一種奇異難看之紅色，然此色較之靛青尤為牢固不褪。

硫靛之分成物，—于硫靛之分子中，加入成原質則其藍色變濃如賽巴波都 B (Ciba Bordeaux B) 是其例也。若有矯基、氫氰基、根、矯基、硫代根 (alkylthio) 或氫氰基根等加入硫靛分子之中，

則其生成物之色大變,如(Helindone Orange R):—

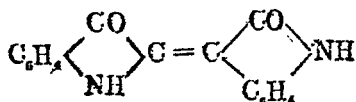


即能染棉布成鮮艷之橙黃色。此染料若再加入二個溴原子(起二溴化作用)則變為(Helindone fast Scarlet R)。于 Helindone orange 之分子中,以矯基硫化根代矯基氫氟基根即能生成 Helindones scarlet S 及其他褐黃色,暗紫藍色,甚至黑色,亦可由硫靛分子中加入各種根 (group) 而製成,此等加入之根,或直接或由硫靛之成鹽質分成物加入,或由氫氟基硫化俄國石油質等分成物起點,先生成硫靛再加入各根。

此類染料之舉例如下:—海令酮紅(helidone-red 3B, &B), 硫靛紅 (thioindigo red 3B &BG), 硫靛猩紅 (thioindigo scarlet S) 硫靛橙黃(thioindigo orange R), 及硫靛褐色 (thioindigo brown G) 等。

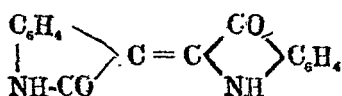
4. 靛紫及其分成物

靛紫 (Indirubine) 為此類染料之母體,乃雄克氏 (Schunck) 由天然之靛青中得來,柏雅氏始定其為假性松藍精之 β -靛:—

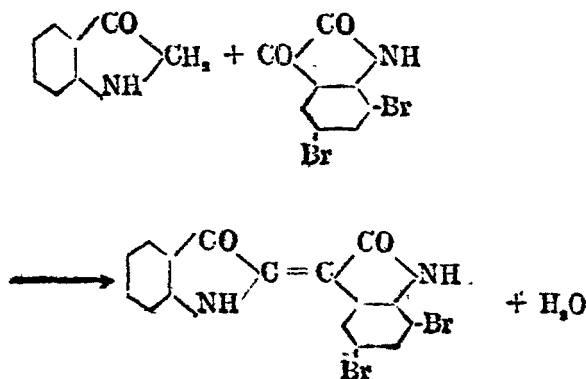


當從前天然靛青與人造靛青競爭之時,靛紫曾

受過分之歡迎此蓋由于當時染工確信人造之純淨靛青中,不含紅靛紫(red indirubine),故謂人造靛青,不能染成與天然靛青同樣之色。其實靛紫一物,誠不值稱為還原染料,蓋其于還原之時則分解而復變為靛青也。關於此反應最近之研究,謂有異性氯化靛基質與氯化八碘一氧異輪質同時生成:—



靛紫之成鹽原質分成物無靛紫之種種缺點,即還原之後,亦不至分解。二溴化靛紫(dibromoindirubine)可由靛紫直接起溴化作用而製成,然二溴代松藍精與異性氯化靛基質起稠集作用,則能生成一種更佳較紅之染料:—

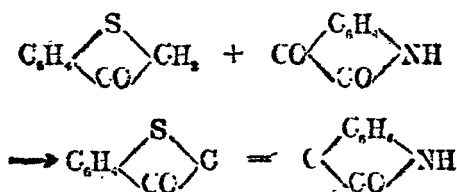


若干靛紫直接起靛化作用之時，溴之量過多，則能生成一種四溴分成物，商業上之製品名為賽巴血石紅 (Giba heliotrope B)

法塞¹¹氏 (Fasal) 謂靛紫二硫基酸 (indirubine disulphonic acid) 為一種極有用之染料，其所染之色，較之靛青硫基酸所染者尤為牢固。

5 硫靛猩紅及其分成物

靛紫因易受還原劑之作用而分解，故不能用作還原染料，上文已言之矣。然若干其分子中，以硫原子代其一個氮氫基根，則上之缺點即可免除，因之若干上述柏雅氏之靛紫合成法中，以氮氫基硫化俄國石油質則生成「硫靛猩紅 R」(thioindigo scarlet R)：—



此物染成之色，不似硫靛棉布浸于此染料之還原染缸中，取出而露之空氣內，則染成鮮艷之猩紅色。

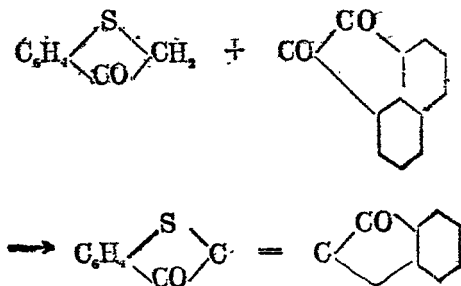
硫靛猩紅之成鹽原質分成物，可以由硫靛猩紅直接起成鹽原質化而成，亦可用二溴代松藍精為起點而製成之。此等化合物，在工業上之名稱為硫靛猩紅 (thioindigo Scarlet G) 及賽巴紅

(Ciba red G).

6. 賽巴猩紅及其分成物

此類染料中只賽巴猩紅G于工業上始為重要，且因此物可由二分亞一碳矯基代石腦油精 (acenaphthene) 製成。而後者又為煤黑油中之成分，于製賽巴猩紅以前從未應用，故此物尤饒新味。

賽巴猩紅G乃由二氯化二分亞一碳矯基代石腦油精與氫氫基硫化俄國石油質于含有少許鹽酸之熱醋酸溶液中，起稠集作用而成：



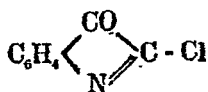
此還原染料能染棉布成鮮豔之猩紅色，且極為牢固，不致褪色。將來若有製二分亞一碳矯基代石腦油精之新法發明，使值低而產富，則賽巴猩紅類之染料，于工業上必為發達，此固無疑矣。

其他之靛青類染料

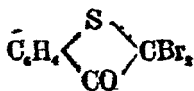
上篇所述之靛青類染料，乃迄今已應用乎工業上者，至于此類染料，在理論上可能之數目

蓋遠過于此，弗里得倫德耳氏及其徒衆曾于所作之論文名『論靛青類染料』(On the indigoid dyes)者，中敘述若干，于此等染料之製法中，無論何種化合物，只須其含有 $\text{CH}_2=\text{CO}$ 或 $\text{C}(\text{OH})\text{:CH}$ 于繁複之環狀體內者，皆可用作起始之成分。如異性靛化靛基質，硫化異性靛化靛基質（氫氨基硫化俄國石油質） $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}\rangle\text{CH}_2$ ， α -及 β -氫氨基代石腦油精，以及某種氫氨基輪質，如樹脂質及間-氫氨基代二輪基氫氨基質等，皆可用之。

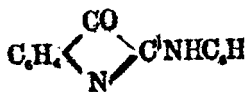
其他成分，則無論何種環狀雙醌，皆可以與上之成分合製。此類染料，例如松藍精， β -石腦油精醌，恩式路耳類 (anthrols)，以及成鹽原質醌類，如靛化松藍精：—

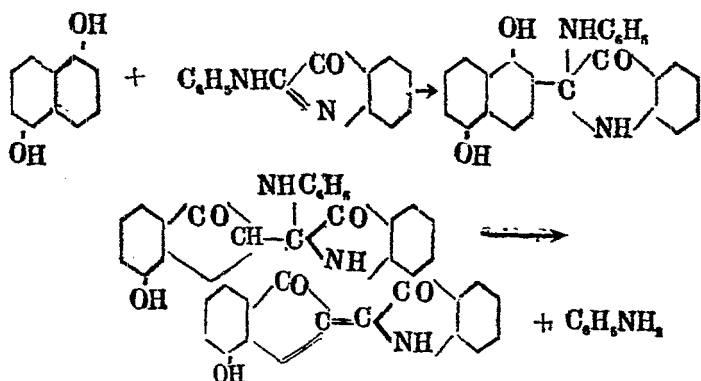


二溴代氫氨基硫化俄國石油質：—



二溴代氯化氫代四羰一氧異輪質 (dibromopyrazolone)，與夫生色精醌，矯基氫氨基醌如松藍精代生色精：—

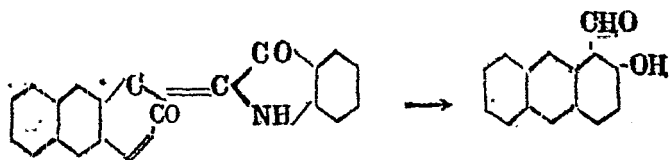




又 1-硬煤精-2-靛基質靛及 2-硬煤精-2-靛基質靛亦以同法由 β -及 α -氫氟基代硬煤精與松藍精代生色精于有醋酸酐同在時起稱集作用而成，二者皆為暗藍色針狀體，均有金屬之反光。

上述數例已足以表明靛青類染料為數之多，或者于將來商業上必有多種可以應用云。

此等不對稱之化合物多不能禁鱗質之作用，故遇之即分裂而成相當之氫氟基醛，如上述之 1-硬煤精-2-靛基質靛若與濃度 30% 之苛性鱗質同熱即變為 β -氫氟基代硬煤精醛：

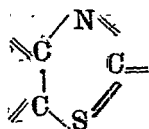


因此此類染料于溶液之時遇鱗質即起部

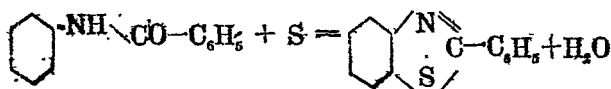
分分裂而不能使用也。

XIII 硫氮質染料 (Thiazol dyes)

硫氮質之名，即指此類化合物之含有硫及氮也，亦稱氮代四碳一硫異輪質，以其含有所謂硫氮輪也。此硫氮輪乃由三原子碳一原子硫與一原子氮環結而成，其式如下：—



哈胡滿氏 (Hofmann) 令輪質酸基代生色精 (benzanilide) 與硫同熔而成輪基代輪質硫氮質，蓋三原子之氮，與一原子之硫分離成水，而硫即補其缺，以成硫氮輪也，其反應可以下式表之一：



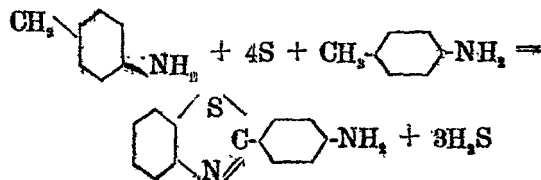
此爲此類染料中之第一種，其實此染料及其單簡之分成物，皆爲無色之化合物，不過其本身爲一種色基質而已。蓋若干硫氮輪中與單個之碳原子爲對位之處，加入鹽基根 (basic groups)，則生成之物，即略帶黃色也。

硫氮質分成物之用以製染料者，大都由對氮氨基代七碳輪質，或其同族體與硫同熔得來，此反應乃一八八七年格林 (Green) 所發現，且可用之以製造蓮瓣花黃 (primuline)，故不久即爲英

國倫敦附近之“Brook, Simpson & Spiller”工廠所利用以製蓮馨花黃也,此法雖未曾註冊專利,然關於熔化生成物之提取及純淨之法,則數經註冊專利云。

對-氧氫基代七碳輪質與硫和勻而加熱至 200° ,則放出硫化氫,由此可知對-氧氫基代七碳輪質之分子中,氫原子所由移去之處,即其後與硫結合之處也。

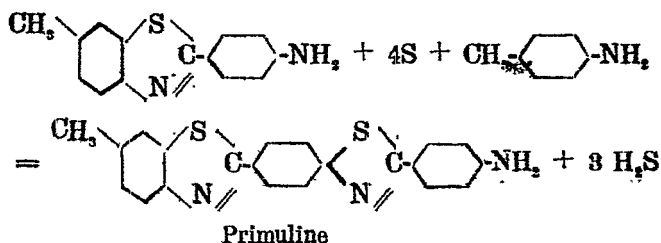
上法與硫同熔,能生成二種化合物,即蓮馨花黃與失水硫化氧氫基代七碳輪質(dehydrothiotoluidine)是也。此二物生成量多少之比例,視乎熔化時間之長短,溫度之高低,與所用硫之多少。若于熔化時,所用二物之量為二分子之對一氧氫基代七碳輪質與四原子之硫之比,則其主要生成物即為失水硫化氧氫基代七碳輪質,其反應可以下式表之:—



Dehydrothiotoluidine

若熔化之時間加長或溫度增高,則硫更令一分子之對-氧氫基代七碳輪質與已成之失水硫化氧氫基代七碳輪質結合而生成蓮馨花黃,其反

應如下:-



若取一百分之對氫氫基代七碳輪質與六十分之硫同熔二十四小時，則能生成五十分之失水硫化氫氫基代七碳輪質，四十分之蓮馨花黃，與十分未起變化的對氫氫基代七碳輪質。所生成之二種鹽基，可利用其在醇中溶度之不同而分開之，蓋蓮馨花黃不溶于醇也。然欲得可溶之染料，普通皆須用此二種鹽基之硫酸分成物為起點。此二物于工業上頗易分開也。

上之反應，可于有磁釉之鐵鍋內行之，此鍋以爐熱之，且覆之以蓋，此蓋復通于一個或二個頗大之鐵管，此管外面以熱水溫之，令對氫氫基代七碳輪質之蒸氣，可以重凝，而又不致使之變成固體。故已凝之對氫氫基代七碳輪質，復流入鍋中，而放出之硫化氫，則由鐵管引至爐下而燃燒，然當反應變弱時，必須另加燃料，則硫化氫燃燒之熱力，足以保持其溫度，使硫化氫之發生將完，即停止其作用，將鍋中之物，流入一種鐵製渡船狀器中，遂凝成固體。此為黃褐色物質，內含失

水硫化氫氫基代七碳輪質與蓮馨花黃之混和體。

如欲使之起硫酸化作用，可將上法製得之生成物研碎之而置于溫度七十度之發煙硫酸中，硫酸之量約四五倍生成物之量，而其濃度須含有 23% 之 SO_3 。若干時後，取出一滴硫酸溶液而傾之水中，則成沉澱。待此生成之沉澱能完全溶解于苛性鈉，或碳酸鈉中時，則硫酸化作用，即已完畢。然後將所有硫酸溶液，傾入水中，生成之沉澱為失水硫化氫氫基代七碳輪質與蓮馨花黃二者之硫酸之混和體，吸乾之即可。

有時上之混和體即已可用，然有時須令其中之二種生成物分開方可，分開之法，可將此和體加濃鹼精以沖淡之，則蓮馨花黃之硫酸之銹鹽極易溶化而失水，硫化氫氫基代七碳輪質硫酸之銹鹽則不易溶化，遂沉澱而成黃色小針狀體之漿狀物，令之與溶液分開，然後加苛性鈉于溶液中，以置換鹼精（須在高溫度方可），再加食鹽以令之沉澱，而為蓮馨花黃硫酸之鈉鹽，此即商業上所製之蓮馨花黃也，亦稱“多色黃”（Polychromine）。

失水硫化對氫氫基代七碳輪質不溶于水，于醇中結晶成黃色針狀體，熔于 191° ，沸于 434° 。其硫酸結晶成黃色小針狀體，不溶于水，然溶于鱒質內其稀薄之鱒質溶液有紫色螢光，又其鱒

質鹽類對於棉布，有弱微之化合力。

蓮馨花黃鹽基不溶于水及醇，其硫酸基為黃色無晶狀粉末，且不溶于水，但溶于鹼質，呈淺黃色，其稀薄溶液且放紫色螢光。

商業上所製之蓮馨花黃(即蓮馨花黃硫酸基之鈉鹽)，能染棉布(不用媒染劑)，成綠黃色，含有一個自由NH₂，根之蓮馨花黃，能于纖維上起二氯化作用，故可與其他氫氫基質或氫氫輪質化合而成各種顏色，此種特性為格林(Green)氏所發現，且稱此種由纖維上直接製造染料為纖維上化合染料(Ingrain dyes)，意即謂此種染料乃成于纖維細胞之內部也，纖維上化合染料之生成，經三步手續，即浸染，二氯化作用與結合作用(coupling)是也。

以蓮馨花黃染棉布之法，可于含有食鹽之染槽中，在高溫度時行之，二氯化作用，乃令已染之纖維，浸于加有鹽酸之亞硝酸鈉溶液內，約數分鐘即可，然後取出，着實洗之，更浸于下之任一溶液內，即氫氫輪質之鹼性溶液，氫氫代石腦油精，或其分成物之溶液，或氫氫基質之酸性溶液，則結合作用，頃即完成。

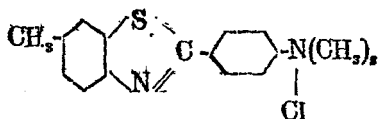
茲將常用之色，列表示之如下：一

染料之色	結合作用所用之化合物
黃色	氫氫輪質
橙黃	樹脂質

紅色	β -氫氮基代石腦油精
波都紅色	二碳矯基代氫氮基石腦油精
石榴紅	N. W. 酸
褐色	間-亞輪基代雙氫氮基質

纖維上化合染料，對於洗濯，皆極牢固不褪色。然不甚耐光，故格林、克羅斯 (Cross) 與貝凡 (Bevan)，三氏曾利用此特性以應用之于照像術，蓋蓮華花黃之二氮化合物遇光即不穩定也，用法將欲印像之物以此染料染其纖維，然後即于纖維上，起二氮化作用，再洗淨之，乾燥之，以之置于照像片之下，晒之光中則見光之部分，其二氮化合物，即起作用，故以顯影藥洗之，則見光之處為黃色，而其他部分則否，然此法于工業上，並不重要。

失水硫氮基代七碳輪質與棉布無化合力，然若令之與一碳醇及鑛酸同熱至 170° ，則成下之化合物：



此物能溶于水中呈黃色，為一種鹽基性染料，染羊毛及棉布（以樹皮酸為媒染劑）成綠黃色，亦稱硫基黃色 (thioflavine T)。

若失水硫化氮基代七碳輪質硫基酸為次亞氫酸鹼質鹽所氯化，則成一種黃色染料名

氯代輪質基黃 (chlorophenine), 亦稱氯代氯氨基質黃 (chloramine yellow), 能染棉布成黃色, 且遇光不褪色, 若令蓮馨花黃硫酸與失水硫化氯氨基代七碳輪質硫酸二者之混和物受氯化, 則生成之物, 其色不甚純淨, 即氯代輪質基黃 (Oxyphenine) 是也。

克來登黃 (Clayton yellow) 爲一種直接黃色染料, 乃由失水硫化氯氨基代七碳輪質硫酸起二氯化作用, 再與失水硫化氯氨基代七碳輪質硫酸結合而成, 其實此物並非真正之氯輪質染料, 蓋並不再含有自由之 NH_2 根也, 此物大概爲一種氯氨基二氯化分成物。

對氯氨基代七碳輪質之高級同族體, 如間氯氨基代八碳輪質 (metaxylydine), 假性氯氨基代茴香質 (pseudocumidine) 等, 亦能生成類似之分成物。

XVII 硫染料 Sulphur dyes

硫染料者, 乃由某種有機物單獨與硫, 或與硫及鹹質硫化物之混和物同熱而生成之染料是也, 此類染料, 皆不溶于水, 亦不能用結晶法以重煉之, 且于潤濕時即被空氣氯化, 然能溶于硫化鈉之溶液中, 當其溶于此等溶液中時, 若以棉布浸入, 則棉布能吸收其染料, 及露之空氣中, 則氯化而成不溶化之色質, 牢着纖維, 其手續恰與染靛青時相似, 當其溶于硫化鈉之溶液中時, 殆

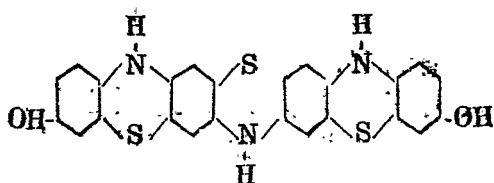
爲一種白色化合物 (leuco-compound), 及遇空氣則始氯化而成染料也。

于一八七三年, 即始發現此類之第一染料也。然此後二十年中, 關於此類染料, 未聞有若何研究。此最初發現之染料, 乃克魯阿桑 (Croissant) 及勃來冬南 (Brettoniere), 二氏所發現, 二氏稱之爲『拉伐爾香丸』“Cachoude Laval,” 乃由硫化鈉與鋸屑 (Sawdust), 糠及動物之糞同熔而成。此物雖其臭味甚大, 然常多用以染棉布成綠黃色。遇空氣之氯化則變成褐色。欲再與金屬鹽類起作用, 更能使所染之色不受酸鹼之作用, 洗濯日光之影響而甚牢固, 但不耐氫之作用而已。

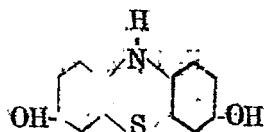
此類染料, 一經受空氣之氯化, 即不能溶解, 雖硫化鈉之溶液亦不能溶之。實則氯化之後, 染料之性質全異也。

『拉伐爾香丸』雖于一八七三年即已發現, 然直至一八九三年吠答爾氏 (Vidal) 擴充此類染料, 人始知之。吠氏令二氯輪質與氫氯輪質于有鹵精及硫與鹼質硫化物同在時, 一同熔化得極濃之染料。其後吠氏又用對亞輪基雙氫氫基質及對氫氫基代氫氯輪質, 此二者與硫及硫化鈉同熔, 遂得貴重之染料, 名吠答爾黑 “Vidal black.” 此染料應用極廣。

吠氏深信此黑色染料有下之構造:—



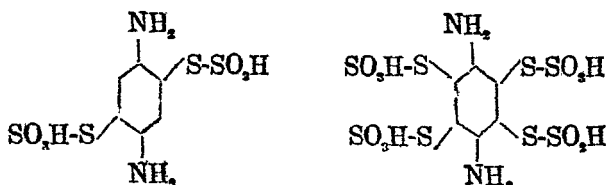
而其深信之故即因柏生氏之二氫氮基硫化雙輪基氮基質 (Berthsen's dioxoethiodiphenylamine):—



即爲上述溶化時低溫度之中間生成物也。自吠登爾黑發現之後即由上述之作用應用于其他有機物而成極多染料。故此類染料可分爲許多不同之小類其重要者如下：—

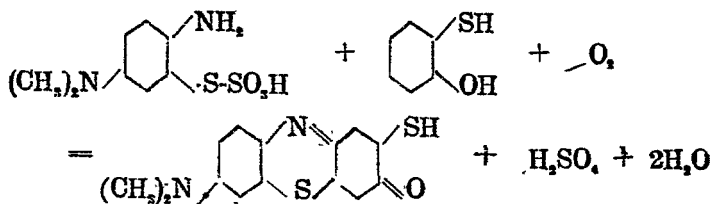
染料品名	工廠名
Immedial dyes	Cassella, manufacture Lyonnaise
Thiogen dyes	Farbwerke Hoechst.
Katigen dyes	Bayer, & Co. Elberfeld
Kryogen dyes	Badische Anilin und Soda Fabrik
Sulphurated dyes	Aktiengesellschaft of Berlin
Thione dyes	Kalle et Co.
Thioxine dyes	K. Oehler
Pyrogen dyes	Société pour l'industrie chimique, Basel

基質起還原作用。硫化銻作用於靛藍氫氫輪質
 或靛藍所生成之雙輪基氫氫之還原，斯時若物變為染
 則能將曾經試與一種溶媒(如醇、甘油或水)之類，則能令
 料且會經試與一種溶媒(如醇、甘油或水)之類，則能令
 質。硫化銻又于此反應所生成染料之構造，尚不能謂已確定。
 用也。又于此反應所生成染料之構造，尚不能謂已確定。
 上述各反應所生成染料之構造，尚不能謂已確定。
 構造。一此類生成物，常有特殊之物質，于通常溶
 蓋欲研究此等無定狀晶形之物質，以供研究之用，且
 即此類染料皆為無定狀晶形之物質，以供研究之用，且
 中，皆不溶化。故難得其純淨者，彼此分開。吠答爾氏
 于上述諸製造法中，不能令其硫原子乃在六位硫氫
 和物，極難或且不能令其硫原子乃在六位硫氫
 謂此等生成物中，其硫原子乃在六位硫氫
 圈內(thiazinic nucleus)。此說有一種新製法足資證
 明。此新製法頗似一碳羧質藍(Methylene blue)之
 製法，若令一種對雙氫氫基質或對二氫氫基代
 氫氫輪質于有過量之次亞硫酸鈉同，在時在氏
 溫度時為重鉻酸鉀所氯化，則不生成相生氏 Be-
 rnthsen 之一硫化硫基酸(monothiosulphonic acid)，但
 視其實驗時之情形，而生成二硫或四硫化硫基
 酸，如對亞輪基雙氫氫基質即能生成下列二種
 硫基酸：—

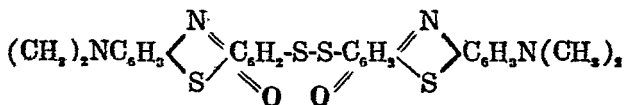


此二種酸若干有氫氨基質，氫氨基代氫氮輪質 (amidophenol) 等同在時，為重鉻酸鹽所氯化，則生成一種中間生成物。此等中間生成物，若與淡鑛酸同煮沸，則失去 SO_2 ，而成不溶化之染料，其性質全與硫染料相同。由此製法觀之，似此類染料，實含有六位硫氮異輪圈也。雖然，不盡若此，蓋此類染料中，其硫原子非全部皆如上所述，在六位硫氮異輪圈內，若令硫與多數之有機物同熱，常生成有機二硫化物 (Organic disulphides)，此等二硫化物通常皆微能溶化而令之與還原劑起作用，則變為硫醇 (mercaptans)，而能溶化于鹼質中，易氯化而復成原來不溶化之硫化物。克來登生色精染料公司 (Clayton Aniline Co.) 曾有一種製藍色硫染料之法，頗足以證明此說也。

當二分一碳矯基對亞輪基雙氫氨基質硫化硫基酸 (dimethyl - p - phenylenediaminethiosulphonic acid) 與鄰硫化氫氮輪質 (o-thiophenol) 二者之混和物，于鹼性溶液中受氯化時，則生成一種不溶染料，極與加散拉廠中所製之純淨正接藍 (pure immedial blue of Cassella) 相似，其反應可以下式表之：—



而由此生成之硫醇，復氯化而成二硫化物：



即成染料，自上式觀之，此繁複之化合物，必可溶于鹼性還原劑中（硫化物或葡萄糖與苛性鈉）。此還原作用即變二硫化物而成二分子之硫醇也。又純淨正接藍（pure immedial blue）之有六位硫氧異輪質式之構造，亦可由其能變為四溴代一硫羧質紫（tetrabromomethylene Violet）之事實證明之。

此外尚有一類硫染料，乃由間-雙氫氨基質之一碳橋基分成物，與硫及鹼質硫化物同熔而成，此類為黃色、橙色或褐色之染料，與氫代四碳一硫異輪質（thiazol）之分成物似甚相類。

硫染料可暫分作六類如下：

1. 正接黃類（Immedial yellow group）——此類染料極似氫代四碳一硫異輪質之分成物，乃由間-雙氫氨基質，最好由間-雙氫氨基代七碳輪質（m-tolylene-diamine）或其羧基、醋酸基分成物等而成。

先將此等雙氫氫基質與硫同熔然後將所得之生成物與硫化鈉之濃溶液同熱則溶于此溶液中。再加酸類，染料即沉澱而出。

2. 吠答爾黑類 (Vidal black)，— 此類染料，乃由對氫氫基代氫氫輪質及二氫氫基代氫氫輪質與巰質多硫化物 (alkaline polysulphides) 同熔得來。

3. 正接黑類 (Immedial black group) — 此類染料，乃由雙輪基氫氫基質 (diphenylamine) 之分成物與巰質多硫化物起作用而成。此類中第一種染料即正接黑。此染料一出，吠答爾黑即不復用也。

4. 純淨正接藍類 (Pure immedial blue group)，— 巴賽耳工業化學社 (The society of industrial chemistry of Basel) 令靛藍氫氫輪質 (例如由二分一磯矯基對亞輪基雙氫氫基質與對二氫氫基代氫氫輪質同受氯化而成者) 與巰質多硫化物起作用而製成多種藍色染料，如加散拉工廠 (Cassella manufactory) 令雙輪基氫氫基質分成物與多硫化物在低溫度時，于水溶液中起作用，而製成純淨正接藍類染料。

5. 此類中之染料乃由 phenazine, amidooxyphenazine, safranols, rosindones) 等，— 與硫起作用而成之紫色及紅色染料也。

6. 此類染料，與由二氫氫基 (1.5 & 1.8) 代石膽油精與鹼質硫化物起作用而成之生成物，此類中最重要之染料為固色黑 (Solid black)，即由二

氫氨基代石腦油精與硫化鈉之水溶液同熱而成。

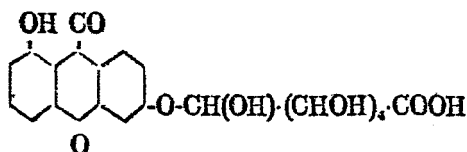
于棉布上檢驗硫染料之法——棉布上有硫染料可以下法檢驗之，即取欲驗之物與苛性鈉之溶液（強度 10%）同煮，洗清後置于一錫之溶液中煮之，若有硫染料則煮時放出硫化氫，其臭味極易辨別也（此為瓦爾氏 Wahl 之法）。茲將主要之硫染料列表如下：——

主要之硫染料	
染料名	製法
狀容爾黑 (Vidal black) [Poirier at St-Denis]	對氫氨基代氫氣輪質及對雙氫氨基質與硫質多硫化物同熔
固色黑 (Solid black) [B. A. S. F.]	二氫氨基代石腦油精于水溶液中與硫質硫化物起作用
正接黑 (Immedial black V) [Cassella]	亞氨基二氫氨基代雙輪基氫氨基質與硫質多硫化物同熔
硫化黑 T (Sulphuretted black T) [A. G. F. A.]	二氫氨基代氫氣輪質與多硫化物之水溶液起作用
金黑 (Auronal black) [Weilerter-Meer]	對氫氨基二氫氨基代雙輪基氫氨基質于有甘油同在此時與硫化物起作用
正接藍 C (Immedial blue C) [Cassella]	亞氨基二氫氨基代雙輪基氫氨基質于低溫度時與多硫化物起作用
直接彼羅琴藍 (Direct Pyrogen blue) 彼羅琴藍 R. Pyrogen blue R) [Soc. Chem. Indus, Basel]	亞氨基二氫氨基代雙輪基氫氨基質于醇液中與多硫化物起作用

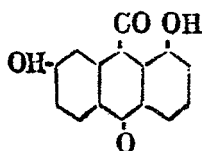
純淨正接藍 Pure immedial blue) [Cassella]	對-二分一磺基氨基氨基基代雙輪基氨基質起硫化作用
波羅琴黃 M (Pyrogen yellow M) 波羅琴橄欖色 (Pyrogen olive) [Soc. Chem. Indus.]	氯化亞一磺基輪基類與多硫化物 同熔
德 黃 (Eclis yellow) [Geigy]	二磺基基間-二氨基基代七磺輪質 (或同雙氨基基代雙輪基質, 與硫于 240° 同熔)
正接黃 (Immedial yellow) [Cassella]	間-二氨基基代七磺輪質與硫于 190° 同熔
正接橙黃 (Immedial orange) [Cassella]	間-二氨基基代七磺輪質與硫于 250° 同熔
意大利綠 (Italian green) 波羅琴綠 (Pyrogen green) [Soc. Chem. Indus., Basel]	對-氨基基代氨基輪質于有銅之鹽類同時時與多硫化物起作用
拉伐耳香丸 Cachou de Lavel 波羅琴棕 Pyrogen brown 加的琴暗棕 Katigen dark brown 克羅琴棕 Krogen brown 低諾那兒棕 Thi-nal brown 蘇耳夫那兒棕 Sulfanial brown	有機物 (如鋸屑, 糖等) 與蘇質多硫化物同熔
正接波都紅 (Immedial bordeaux) (C) 正接褐 (Immedial marron) (C)	四磺六位氨基輪質與硫及蘇質硫化物 同熔

XVIII 氯代二輪基酮染料 (Xanthones dyes)

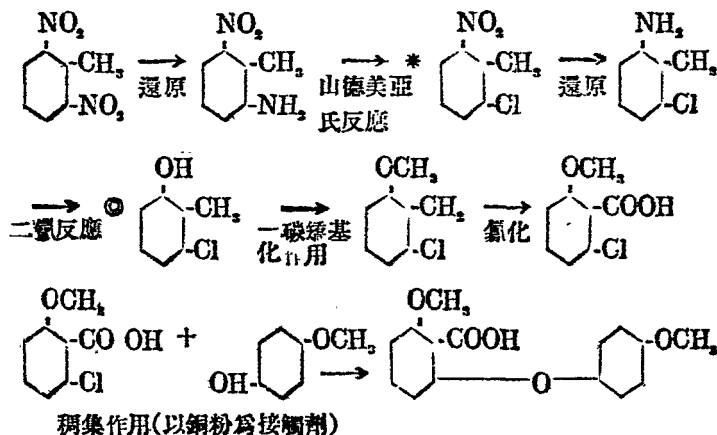
印度黃 (Indian yellow or Puri) 爲一種黃色染料。印度人以檬果 (mango) 之葉飼牝牛, 取其尿而蒸發之, 即得印度黃。其主要成分爲 euxanthic acid 之鹽, 係一種生糖質, 有下之公式:—



此物起加水分解作用即分裂而為減羧糖酸 (glycuronic acid) 與二氫氨基氯代二輪基醌 (eurxanthone), 後者之公式為

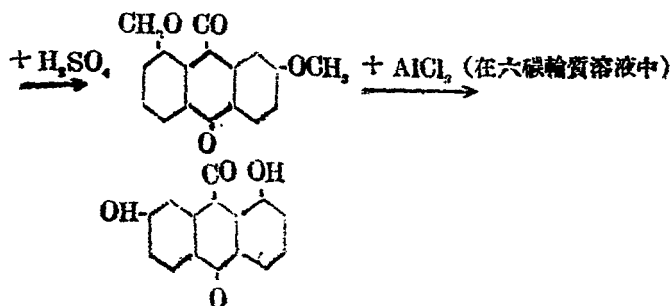


二氫氨基氯代二輪基醌可以下之合成法製成之：—

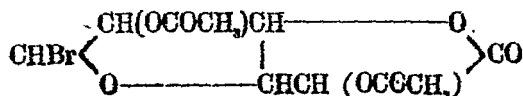


* Sandmeyer's reaction

⊙ djazo-reaction



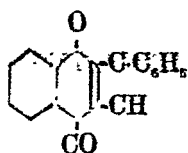
Euxanthic acid 係 xanthone 與 Diacetylbro-mogly-curnoolactone



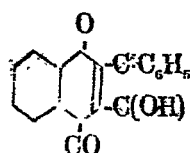
稠集而成(用氫一碳矯基化鉀 pot.methoxide 爲接觸劑)。

黃色染精 (Flavone) 及氫氫基代黃色染精 (flavonol) 染料

一八九五年科斯太南基氏(St. von Kostanecki) 宣布其研究某類天然染料之性質,及其合成製法,此類天然染料如橡樹皮黃色染料 (Quercetin), 西印度樹黃精 (Fisetin), 深黃色質, (Luteolin) 鼠李染料 (Rhamnetin) 等,于古代已曾用作染料。科氏謂此類染料爲黃色染精及氫氫基代黃色染精之分成物。——



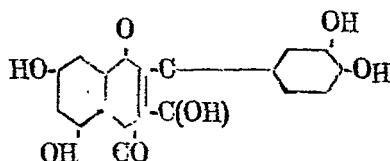
黃色染精



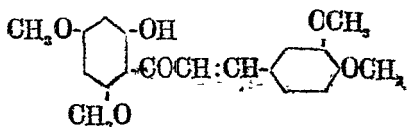
氨基基代黃色染精

且可由此二種物質製成上述之黃色染料，茲將此類染料中最重要者述之于下：

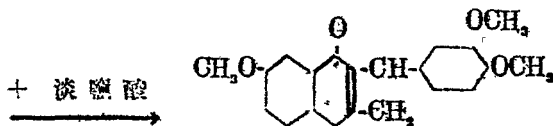
橡樹皮黃色染料 (Quercetin)



此為一種美洲產橡樹之色質，其合成製法，可以略示之如下：—

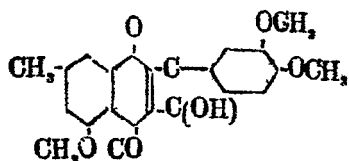


(2'-hydroxy-4':6':3:4-tetramethoxychalcone)



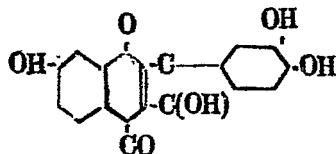
(5:7:3':4'-tetramethoxyflavanone)

後者之異性亞甾氫基分成物與含有硫酸之醋酸同沸，則得

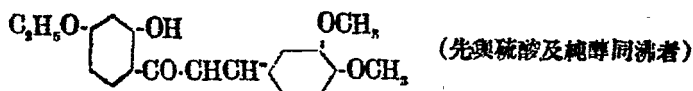


(5:7:3':4'-tetramethoxyflavonol)

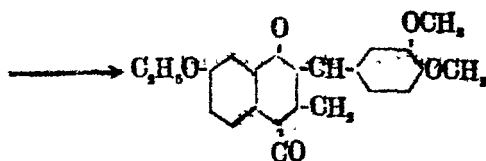
此物與氫碘酸起作用即成橡樹皮黃色染料。
西印度樹黃精 (Fisetin)



此為一種產于西印度樹名 fustic 者之色質，
其合成製法如下：—

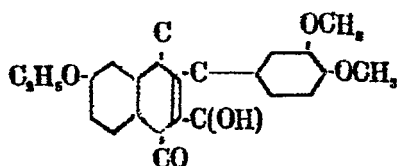


(2'-hydroxy-4'-ethoxy-3:4-dimethoxychalcone)

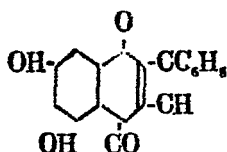


(7-ethoxy-3:4'-dimethoxyflavone)

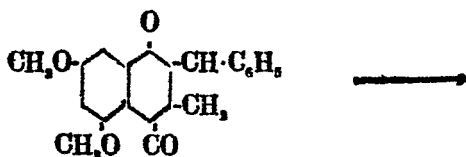
此後者之異性亞氫氫基分成物與含有硫酸之
醋酸同沸則變為



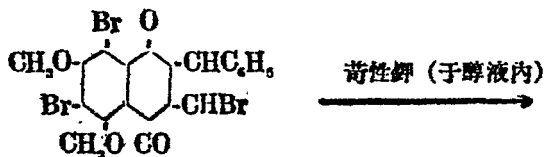
此物與氫碘酸同沸即得西印度樹黃精。
黃楊精 (Chrysin)



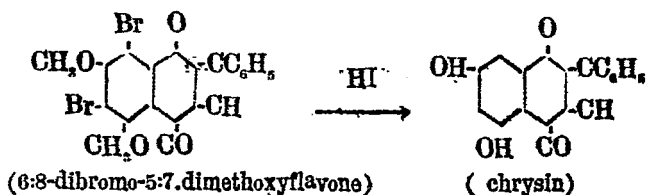
此乃比加氏 (Piccard) 由一種楊樹提得，其實驗式爲 $C_{15}H_{10}O_2$ 。比氏並謂此物如與苛性鉀同沸，則分解而成安息酸、醋酸、簾黃精，及醋酸基代輪質，其合成製法如下：—



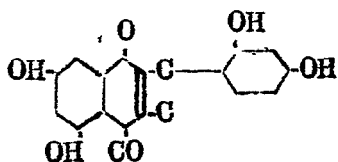
(5,7-dimethoxyflavanone)



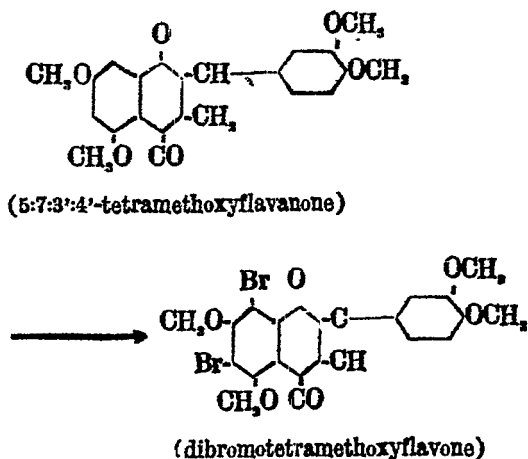
(tetrabromo-derivative)

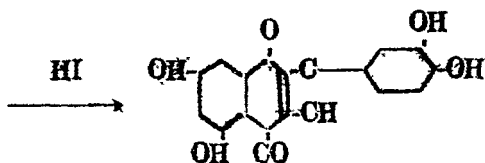


深黃色質一稱木犀草黃精 (Luteolin)

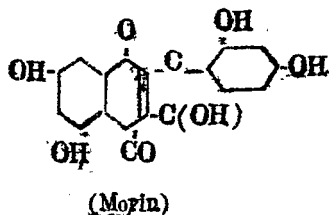
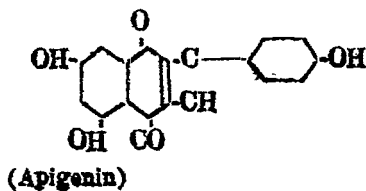


此物由木犀草 (Weld) 得來，為四氫氮基代黃色染精，其合成法如下：—





除上述數種外,尚有下列二種,均屬此類染料:—



附 錄

染料之檢驗

試驗染料之第一步，即須先知所試驗者爲單純全體同質之物質，抑爲數種染料之混和體，于此有所謂斯拉塔氏 (Slater) 試法者，即將所欲試驗之染料，滴其溶液一滴于濾紙上，若所現之顏色全部均勻，則可定其爲一種全體同質之染料，若其滴痕現各種色輪，即可定其爲數種染料之混和物。

哥拍耳斯羅達氏 (Goppelsroeder) 同時應用此理，另行一法，較爲便利，此法將濾紙裁成長條，浸于染料之溶液中，若此溶液爲混和物，則不同之色，其現于紙條上痕邊之高低不同。

又若有稍長之時間，足供試驗，則可取許多毛織及絲織小片，以次浸于溶液中染之，記其次序，至溶液染完爲止，若此爲一種染料之溶液，則第一片與第末片所染之色，必全相同，若爲數種染料之混和物，則各片之色，略有差異，蓋其中某種染料與纖維化合之速度，常較他種爲快也。

至於已知所驗者爲氫輪質染料，則可利用各染料溶化于硫酸中之性質分別之，其法取純淨之濃硫酸而置于化學試驗用之磁碟內，將染料之碎粒散布其上，而察其所現之顏色，凡遇混和物，即易察覺，而尤以反應靈敏者爲更驗。

染料之中，除常有他種染料混雜其中外，尚有許多礦物雜質，如碳酸鈉，碳酸鉀，食鹽，硫酸鉀，及硫酸鎂與糊精(dextrine)等，此等雜質，並非常為製造者故意摻雜，乃製造染料時所用各物之餘渣，未曾完全除盡者。凡各種可溶而不能結晶之染料，殆皆有食鹽混雜其中。取染料之一小部分而強熱之，以驗有無氫之存在，即知有無食鹽。氫輪質染料中，常有硫酸鈉。取染料而溶之水中，加極純淨之化學製食鹽以使之結晶，然後于溶液中，以常法驗有無硫酸之存在。硫酸鎂不常遇見。無水石油精酸化氫氣輪質類常有碳酸鈣質鹽類。至于糊精，則可取染料而溶之于水，如有臭虫之氣味，即知有糊精，或用濃醇以提出染料，則糊精不能溶而留下。

試驗染料之有系統方法，可取染料之濃溶液，與樹皮精溶液(25分之樹皮精，25分之醋酸鈉與250分之水之溶液)混和，但不可多用樹皮精，蓋其沉澱能溶于過量之樹皮精也。取上之混和溶液而加熱，則三輪基代一礫矯基之某種硫酸分成物，即能生沉澱。此沉澱于溫度稍高時，復又溶化。若于加入樹皮精溶液，濾去上之沉澱後，其溶液為無色者，即可知有鹽基性染料存在也。

于此加鋅粉及鹽酸，以使之還原。過濾後以醋酸鈉飽和之，蓋若再氯化之，則鹽基性染料將與過量之鹽酸生成酸性鹽類，其色與中性鹽類

不同也。俾士麥棕 (Bismarck brown) 與橘紅色染料 (Chrysoidine) 還原，則生成二氫氫基質及三氫氫基質。此等氫氫基質遇空氣即氯化而呈褐紅色。故若有褐色及黃色鹽基性染料時，須將染料還原後，及氯化後之色，與原來溶液之色比較觀之，某類染料，于還原後極易氯化，往往于過濾時，即已氯化而呈原來之色。

酸性染料

于不發螢光之黃色、橙黃色、邦蘇色 (ponceau)，及赤葡萄酒色等染料之起還原作用時，必須特別注意。最好用鋅粉與鹽酸為還原劑，而更以醋酸鈉中和之。蓋若用礆精或醋酸，則染料中之氫氫基不能即速還原也。且須將還原後及氯化後染料之色，與原來染料之色比較觀之。蓋氫氫基與氫輪質染料之還原時，有雙氫氫基質或氫氫基氫輪質生成。此等物質，于氯化時成灰黃或褐色也。各種染料未特別聲明者，皆可以鋅粉及醋酸或礆精為還原劑。又于酸性染料之還原時，當加入鋅粉，其溶液須無色，或僅帶深黃或深紅色方可。氫氫基代螢光染料分成物及氫輪質染料於白金片上燒後，現「法老蛇」"Pharaoh's serpent" 而於試驗所用之量稍多時 (0.5克)，尤為顯明。欲檢驗淺黃色染料中之氫氫基根，則於燃燒之前必須加少量之洋鹼 (Soda)。

茜草色精 S 之還原作用，不易完全，然若其

作用過度，則原來之色，不能復現。

凡氫氫基氫輪質及四氫輪質硫基酸類染料，以鋅粉及礆精使之還原，並不加熱，皆失去其色。過濾後其溶液為淺黃色，若傾之濾紙上而熱之，則現黃色斑點。氫輪質染料則不現斑點，即不然亦只微帶褐色也。

(I) 可溶于水之人造染料檢驗表

取其水溶液，與樹皮精溶液混和，若

(A) 有沉澱生成，則為

鹽基性染料，

取其水溶液加鋅粉及鹽酸以使之還原，中和後滴于濾紙上：—

原 來 之 色 變 更					原 來 之 色 未 變
紅 色	黃色與橙黃	綠 色	藍 色	紫 色	
一品紅 (Magenta)	金黃色染料 (Phosphine)	孔雀綠 (Malachite green)	一碳羧質藍 (Methylene blue)	一碳熾基紫 (Methyl violet)	柿紅色染料 (Chrysoidine)
澤藍基七礆 輪質紅色染料 (Tolulene red)	生色精黃 (Flavoline)	輝 綠 (Brilliant green)	新 藍 (New blue)	哈胡滿氏紫 (Hofmann's violet)	俾士麥綠 (Bismark Brown)
番紅花染料 (Safranin)		一碳熾基綠 (Methyl green)	蘇 茲 綠 (Muscorine)	潘氏紫色染料 (Many eine)	氫氣基金黃 (Auramine)
				結晶紫 (Crystal violet)	維多利亞藍 (Victoria blue)

(B) 無沉澱生成則為

酸性染料

取其水溶液加鋅粉及鹽酸以使之還原(或用鋅粉與礆精)。

溶液之色消去		原來之色不能復現者	原來之色不復現者	溶液變為褐色其確證 將染料置于濾紙上現原來之色
染料溶于兩溶液失色	離之色不變	突然但無色而氣味淡染	緩緩燃燒而有烟	茜草色精S (Alizarine S)
石油精酸酐化氮氣輪質類染料 (Phthaleines)	玫瑰色精之磺基磺酸衍生物 (Sulphonised derivatives of Rosaniline)	(Nitro-dyes nitro phenols)	取而與棉布片于水溶液同熱見熱不變者 雙輪基質染料 Benzidine azodyes	茜草色精藍 (Alizarine blue S) 山榴林S (Ceruleine S)

(II) 不溶于水之固體或漿狀染料檢驗表
取染料與水及洋碱溶液(濃度5%)起作用

染料溶化		染料不溶化	
將染料質液過濾加銨粉加熱滴于濾紙上	原來之色不變	取染料與70%之醇同熱除靛青外餘均能溶化	醇溶液放螢光
質溶後變色	山榴林 (Ceruleine) 沒食子染料 (Galleine) 沒食子青 (Gallocyanine) 沒食子黃 (Galloflavine)	加33% (濃度) 之洋碱溶液 變為紅褐色 英獨林 (Induline) 黑人褐 (Nigrosine) 玫瑰色精 (Rosaniline blue) 二輪基質染料 (Diphenylamine blue)	仍放螢光 馬達拉紅 (Magenta) 逆馨花紅 (Primrose) 生色紅 (Cyanosine)

鹽基性染料

紅色染料 水溶液帶藍紅色，加鹽酸及強硫酸則成黃褐色，加醋酸鈉則仍復原來之色，水溶液加鋅粉則去色不復重現，能溶于強硫酸內呈黃褐色，固體者為綠色，有金屬光澤，—洋紅 (magenta)，里平 (Ribine)。

溶液為紅藍色，加鹼精則生極多沉澱，此沉澱能溶于醚中放綠黃色螢光，加鹽酸變藍色，加硫酸變暗綠色，加水變藍色而紫色而紅色，—中性紅色染料 (Neutral red)。

染料加酒精放橙黃色螢光，加鋅粉即去色，露之空氣中則變色，加硫酸成綠色，再加水則由綠而藍而紫而紅—番紅花染料 (Safranine)。

黃色染料：易溶于水，加鹼質則生極多之黃色沉澱 (若不純淨時則為褐色)，溶于醚成黃色放強綠色螢光，—金黃色精 (Chrysaniline)。

與鹼質起作用，即生牛乳色沉澱，能溶于醚而無色，但放美麗之藍色螢光，—生色精黃 (Flavaniline)。

綠色染料 易溶于水呈濃綠色，加鹼質則生玫瑰色或灰色沉澱，加酸則變黃色，與硫酸成黃色，加水則變綠色，—孔雀綠 (Malachite green)。

能溶于水成黃綠色，加鹼精不生沉澱或生亦極少，硫酸溶液加水亦變綠色，但不若孔雀綠之速，—鮮綠 (Brilliant green)。

能溶于水成藍色或綠藍色，與酸成黃色，加鱸質則去色，但不生沉澱，以之染布熱至 100° ，則變為紫色，與硫酸成黃色，稀薄之則為綠色——碳矯基綠色染料 (Methyl green).

紫色染料 加鱸質能令紫褐色溶液生沉澱，與硫酸則為黃色，加水則變為紫藍色，——碳矯質紫色染料 (Methyl violet, Hofmann's)。

難溶于冷水，加鹽酸則變藍色，加鱸質則生褐色沉澱，硫酸變之為暗紫色——中性紫色染料 (Neutral violet)。

不甚溶于水，加鱸質則生紫色沉澱，硫酸變之為灰色，緩緩加水則變為天藍色漸成紫藍色，終成紅紫色——潘經氏紫色染料 (Mauveine)。

能溶于水，呈紅紫色，加酒精則變成洋紅色，與硫酸成綠色稀薄之變藍色，更成紫色，——紫石英色染料 (Amethyst)。

能溶于水，色甚鮮明，鹽酸使之變成橙黃色，加洋鱸溶液則生紫褐色沉澱，與強硫酸成橙黃色，加十倍之水，亦不去色，其鹽基能溶于醚成黃色，——結晶紫 (Crystal violet)。

藍色染料 易溶于水，加鹽酸則溶液帶綠色，加強洋鱸溶液則生紫黑色沉澱，此染料含有鋅，與濃度百分之三之氰化鈣起作用，則經過數小時即去色，與硫酸則成青草色，——一碳羧質藍 (Methylene blue)。

水溶液爲藍紫色與強硫酸成綠色，稀薄之則變藍色又變紫色，加洋鹼生黑褐色沉澱，以鉍及醋酸使之還原則先現綠色，此染料爲細粉狀聞之則令人噴嚏，——新藍B及新藍D (New blue B & D)。

近有一種染料名曰新藍(b'ou nouveau)者，其溶液熱時爲紫色，冷則成綠色，加鹼質則生紅褐色沉澱，與硫與鹽酸起作用，則生藍色沉澱，與硫酸成紫紅色，稀薄之則成紫色，大概此沉澱爲一種混和物。

難溶于冷水呈紫色，加樹皮精則生靛藍色沉澱，又能溶于硫酸成藍綠色，稀薄之則成藍色，更變紫色，更生沉澱，此沉澱能溶于多量之水中，與洋鹼溶液起作用，則生紅褐色沉澱，——蕈蕈鹼 (Muscarine)。

能溶于水成紫色，與鹼質生乳白色沉澱，此沉澱能溶于氫，此染料之黃色溶液能緩緩去色，若與淡硫酸同沸則完全去色，與鉍粉及醋酸起還原作用，則成透明之黃色，——氧氫基金黃色 (Auranine)。

能染羊毛成橙黃色，其水溶液常凝固成血紅色膠狀物，又能溶于硫酸成褐色，——橘紅色染料 (chrysoidine)。

能染羊毛成褐色，與硫酸成褐色溶液，冷之不能凝固成膠狀體，——俾士麥棕 (Bismark bro

wn).

頗溶于水，與酸類起作用成黃褐色，與鹼質生成褐紅色沉澱，其溶液與鋅粉及醋酸還原則永遠去色，能溶于硫酸成紅褐色，稀薄之則變成綠藍色，——維多利亞藍 (Victoria blue)。

酸性染料(石油精酸酐化氫氯輪質類) 水溶液為純紅色放黃綠色螢光，溶液愈淺，其色愈深，與酸類起作用生橙黃色沉澱，此沉澱能溶于鹼成黃色，又能溶于強硫酸內成黃色，取此溶液而加熱則有氫溴酸之氣放出，若加二氯化錳則放出溴——曙色染料 (Eosine)。

其水溶液比曙色染料為較藍，但只微放螢光，與酸類生黃褐色沉澱，此沉澱能溶于鹼成黃色，此染料又能溶于強硫酸成金黃色，加熱則起與曙色染料同一之現象，其鹵精溶液與鋅粉起還原作用，立即復色，若于白金箔上加熱則即立燃燒而現法老蛇，——薩弗陸新猩紅 (Sarcosine scarlet)。

水溶液為綠紅色微放綠色螢光，與鹽酸生肉色沉澱，此沉澱能溶于鹼成黃色，于硫酸則變之成金黃色，熱其溶液則放出溴化氫，而加二氯化錳則放出溴，——石南質染料 (phloxine)。

水溶液為暗藍紅色，不放螢光，與鹽酸生猩紅色沉澱，此沉澱能溶于鹼成橙黃色，其還原後之溶液，于空氣只能微受氧化，又能溶于硫酸成

橙黃色，加熱則放出碘而凝于器周，—玫瑰紅 (Bengal rose)。

其溶液為褐黃色，放甚強之綠色螢光，加鹽酸則螢光不現，而成黃色沉澱—星光粉 (Uranine) 克立沙林 (Chrysoiling)。

其溶液為曙紅色，與鹽酸生黃色沉澱，與硫酸生黃色沉澱，但不放出碘或溴，其水溶液有石碳酸之氣味。

玫瑰色精之硫基酸分成物

水溶液為藍紅色，與洋鹼溶液同熱則去色，加醋酸則復色，硫酸變之成黃色，稀薄之則變紅色，—酸性一品紅 (Acid magenta)。

易溶于水，帶微綠色，加少許之酸則其色變暗，然加過量之酸則變黃色，與鹼質起作用去色—瑞士綠 (Helvetia green)。

鹼質能令其完全去色，于鹼精溶液中，可染羊毛，此已染之羊毛，若以淡酸洗之，則變為深藍色，—尼科耳生藍 (Nicholson blue)。

易溶於水，只能於酸性溶液中染羊毛，其水溶液不能與鹼質生沉澱，通常所售者為小塊狀，有金屬光澤，—中國藍 (China blue)。

水溶液為紫色，加鹼精則完全去色，而不生沉澱，硫酸變之成橙黃色，加水則變綠色，更變藍色，終成紫色，—酸性紫 (Acid violet)。

能溶於水，成藍灰色，以至紅灰色，與鹽酸成

紅藍色與鱗質成紅色，或紫色與硝酸無作用，即熱之亦然，一英獨林(Induline) 黑人褐 (Nigrosine)。

氧氮基染料。

能溶化成綠黃色，其溶液帶苦味，鱗質變之為暗黃色，其溶液中加黃色染料，不生沉澱，若與洋鱗混和，則能爆燃，一苦味酸 (Picric acid)。

能溶化成金黃色於醚液中，鹽酸令之生黃白色沉澱——馬西亞氏黃 (Martiu's yellow)。

能溶化成金黃色，與鹽酸不生沉澱，不能令醚生色，一氫氮基代石腦油精黃 S (naphthol yellow S)。

其濃水溶液為紅色，淡者為黃色，硫酸無變化，他酸則變之為乳黃色，與過量之鱗生暗紅色沉澱，通常所售者為其銹鹽，一渥蘭西亞黃 (Aurantia)。

雙氫氮基代雙輪基質及氧輪質染料

水溶液為紅色，少量之鹽酸亦變之成藍色，強硫酸則變之為灰藍色，加水不生變化，一康哥紅 (Congo red)。

水溶液為橙黃色，強硫酸或鹽酸與濃溶液生褐色沉澱，稀薄之則成褐色溶液，一輪質紫色精 (Benzo purpurine)。

能溶化成藍紫色，與鱗質成紅色溶液，與強硫酸成紫色，鹽酸與其濃溶液生紫色沉澱，一氮輪質藍 (Azo blue)。

其溶液爲藍紅色，與鹽酸及硫酸生橙黃色沉澱，此染料加熱則放出碘而昇華，——原藻色料 (Erythrosine)。

氫輪質染料(黃及橙黃)

加硫酸成黃色，稀薄之則變褐紅，而至於橙黃，水溶液爲黃色，加氫化鋇則生沉澱，與氫化鈣則不能，——不褪黃色染料 (Fast yellow)。

硫酸變之爲紫色，稀薄之則變紅紫色，而生灰綠色沉澱，水溶液爲黃色，冷之則染料結晶而出，氫化鋇及氫化鈣皆能生沉澱，——輪基代氫氨基質黃 (diphenylamine yellow)。

水溶液爲橙黃色，加鹽酸則變紫色，其還原後磺精溶液爲黃色，又硫酸變之成紫紅色，稀薄之則成洋紅色，與氫化鋇生成難溶之沉澱，但氫化鈣則不生沉澱，——氫輪質黃 (Azo-lavine)。

硫酸使之成黃色，稀薄之則成洋紅色，水溶液爲黃色，冷則結晶成黃色鱗片，又與淡酸起作用，則生紅紫色鱗片，——碳矯基橙黃 (Methyl orange)。

硫酸變之爲藍綠色，稀薄之則變爲紫色，而生灰藍色沉澱，水溶液爲黃色，冷之則染料結晶而分出，氫化鋇使之生黃色沉澱，于淡溶液中成鱗片狀結晶體而分出，——黃色染料 N (yellow N)。

硫酸變之成黃綠色，稀薄之則變紫色，而生灰色沉澱，水溶液爲黃色，冷之則染料結晶，與氫

化鈣生橙黃色沉澱，加熱則變紅色而結晶，——深黃色質 (Luteolin)。

與硫酸成洋紅色，稀薄之則成黃色水溶液，為黃色而常昏濁，又與洋鹼之醇液起作用，則為紅色，以至紫色，燒之則現『法老蛇』，——薑黃精 (Curcumin)。

硫酸變之為深橙黃色，稀薄之不起變化，水溶液為橙黃色與氫化鈣生成細小之結晶鹽——橙黃色染料 G (Orange G)。

能溶於硫酸成黃褐色，稀薄之不起變化，水溶液為紅色，些少之鹽酸則原來之溶液結晶成黃色鱗片，如再加硫酸則結晶體變成灰色針狀體，——金蓮花染料 O (tropolone O)。

與硫酸成洋紅色溶液，稀薄之則生橙黃色沉澱，水溶液為紅黃色，氫化鈣能令之生黃色沉澱，加過量之沸水，則生紅色針狀結晶體，氫化鉍能令之生難溶之結晶沉澱，——第二橙黃色染料 (Orange II)。

能溶於硫酸內成紫色，稀薄之則生褐色沉澱，而溶液變為橙黃色，水溶液為黃紅色，加洋鹼溶液則變成洋紅色，——第一橙黃色染料 (Orange I)。

水溶液為橙黃色，其熱溶液於冷時則生黃色結晶體，又能溶於硫酸成黃色溶液，氫化鉍使之生金黃色沉澱，但與氫化鈣無作用，——酒石

精黃(Tartrazine).

能溶於硫酸內成昏紫色溶液，稀薄之則變成洋紅色，水溶液為橙黃色，與氫化鋇生成難溶之沉澱，一問性阿尼爾黃(Metanic yellow)。

波都紅色染料

其強熱之水溶液於冷時變為膠狀體與酸類生極多之紅褐色沉澱，能溶於硫酸內成綠色，稀薄之則變為紫藍色，且于若干時後生昏褐色沉澱，一比伯利西猩紅(Biebrich scarlet)。

與氫化鈣生極多之紅色沉澱，沸之則結晶而成褐紅色，硫酸變之為靛藍色，稀薄之則始成紫色繼成紅色，其還原後之礮精溶液於空氣中變為黃色，一克羅散因猩紅(Croceine scarlet)。

其熱水溶液於冷後成膠狀體，而生青銅色結晶體，又能溶於硫酸中成紫色加水則生褐色沉澱——氧氫基代八碳輪質邦蘇色染質(Xyline ponceau)。

取染之熱濃水溶液硫酸錳混和則於冷後生長絲狀結晶體之錳鹽，又與硫酸成藍色，能染羊毛成猩紅色，其還原後之礮精溶液於濾紙上即變黃色，一克羅散因猩紅7B(Croceine scarlet 7B)。

水溶液為紅色，硫酸溶液為曙紅色，與氫化鋇生不溶之沉澱，與氫化錳則沉澱甚緩，一邦蘇染料R, 4R及G(Ponceau R, 4R & G)。

水溶液為紅色，礮精變之為紅褐色，與硫酸

成洋紅色，稀薄之則變爲純紅色，與氫化鋇生褐色沉澱，極難溶化，與氫化鈣則緩緩生紅色沉澱，——可星 (Coccine)；可西寧 (Coccinine)。

其溶液爲暗褐紅色，能染羊毛成暗褐色，溶於硫酸成紫色，稀薄之則變紅色，其濃水溶液加數滴強洋鹼溶液，則生成褐色，放光鱗片之鈉鹽——路散林 (Rocceline)。

水溶液爲紅色以至赤葡萄酒色（法國一種酒 Claret）與氫化鋇則生成難溶之沉澱，與氫化鈣生成易溶之褐紅色沉澱，又能溶於硫酸成靛藍，稀薄之則變紅色，——波都色 G 及 R (Bordeaux G & R)。

其反應與克羅散因猩紅 (Croceine scarlet) 相同，其水溶液與礮精混和，則成暗紫紅色，其還原後之礮精溶液再氯化則於濾紙上成黃色，——邦蘇染料 S (Ponceau S)。

硬煤精分成物

水溶液爲褐黃色，與鹽酸成純黃色，礮精溶液爲洋紅色，其濃溶液與洋鹼溶液則成紫色，與氫化鈣生紅色沉澱，又溶於硫酸中，成金黃色，稀薄之則變爲草黃色，又不易還原，——茜草色精 S (Alizarine S)。

水溶液爲橄欖褐色，礮精溶液爲綠色，以鋅及礮精使之還原，則成褐紅色，溶液易於空氣中受氯化，而成綠色沉澱，——山榴林 (Coeurleine S)。

水溶液爲紫紅色，加洋鹼溶液則成綠色，而與磺精則成綠藍色，與鹽酸則成橙黃色溶液，染料之溶液以鋅及磺精使之還原，則變爲褐紅色，且易於空氣中氯化，其水溶液必須於冷時製成一茜草色精藍S (Alizarine blue S)。

不溶於水之染料

1. 洋鹼溶液爲紫色，硫酸溶液爲藍色，以樹皮精爲媒劑，常成粉末或漿狀而售于市。一沒食子青 (gallocyanine)。

濃洋鹼溶液爲靛藍色，稀薄之則成紫紅色，硫酸溶液爲橙黃色，市上所售者爲漿狀體。一沒食子染料 (galleine)。

溶于洋鹼溶液成綠色，其硫酸溶液亦然，市上所售者爲漿狀體。一山榴林 (Ceruleine)。

溶于洋鹼溶液成昏黃色，不易還原，能溶于硫酸成黃色，市上所售者，爲草黃色漿狀體。一沒食子黃 (galloflavine)。

2. 不溶于硫酸，能溶于洋鹼溶液成黃色，于胰皂水中，能直接染棉布成牢固之黃色，染料爲黃色粉末。一加拿林 (Canarine)。

能溶于洋鹼溶液成紫藍色，其鹼性溶液與鋅粉混和則變紅色染料，爲橙黃色漿狀體。一茜草色精 (Alizarine)。

洋鹼溶液爲洋紅色，其反應及形狀皆似茜草色精，上述三種染料，常混和存在，而成商業上。

之各種茜草色精染料：一硬煤精紫色精及黃紫色精(Alizarin & Flavopurpurine)。

洋鹼溶液為橙黃色，硫酸溶液為洋紅色，稀薄之則生褐色沉澱，能直接染棉布，染料為黃褐色漿狀體。一黃色染料(Chrysamine)。

洋鹼溶液為紅色，以鉍粉使之還原，則于濾紙上現深藍色斑點，染料為黃色漿狀體。一氫氨基茜草色精(Nitro-alizarine)。

洋鹼溶液為黃褐色，還原後于濾紙上現暗褐色斑點，能溶于硫酸成褐紅色。一茜草精綜(Alizarine Maroon)。

難溶于洋鹼溶液成綠色，其還原後之溶液，濾紙上現深藍色斑點，染料為淨藍色漿狀體。茜草色精藍(Alizarine blue)。

3. 醇溶液為藍灰或紅灰色，取少量之乾染料，與濃度5%之洋鹼溶液同熱，然後以六碳輪質提出之，則得無色或微黃色之溶液，放深紅褐色螢光。一英獨林(induline)，黑人褐(Nigrösine)。

醇溶液為深藍色，加鹽酸則帶綠色，加洋鹼溶液則變褐色，與六碳輪質不放螢光，能溶于硫酸內成紅褐色。一二輪基氫氨基質藍(diphenylamine blue)。

4 醇溶液與硫酸混和，則變為褐紅色。一靛基石碳酸(Indophenol)。

5. 醇溶液為藍紅色，放鮮艷濃厚之朱色螢光。

— 馬達拉紅 (Magdala red).

6. 醇溶液爲藍紅色, 放綠黃色螢光, 加鹽酸則無螢光而變黃色. — 蓮馨花紅 (Primrose),

醇溶液爲藍紅色, 放磚紅色螢光, 加鹽酸則失去螢光而變爲橙黃色. — 生紅色 (Cyanosine).

7. 染料爲研細物質, 不溶于醇, 以鋅及磷精使之還原, 則成黃色. 溶液于濾紙上現斑點. — 靛青 (Indigo).

張 乃 燕 叢 書

有機染料學

八角

藥用有機砒化物

三角

歐戰中之軍用化學

二角

以上均由北京弓弦胡同
新知書社出版

各大書坊均有分售

天演常識(在編輯中)

世界大戰全史(在編輯中)

中華民國十年十二月初版

有機染料學

(每冊實售大洋八角)

(外埠酌加郵費)

編著者 張 乃 燕 博 士

印刷者 北京 新知書社印刷所

發行所總 北京 新知書社
北京弓弦胡同路北
電話東局三四三五

分售處

北京 北京南池子北口路西
大學 新知書社發行所
電話東局三四三四號

京 內外各大書坊

▲此書有著作權翻印必究

