

## BARWNIKI.

Dosyć znaczna liczba związków organicznych, przeważnie aromatycznych, posiada zdolność selekcyjnej absorbcji światła. Jeżeli absorbowane fale świetlne znajdują się w granicach widma widzialnego, to produkt, mający taką własność, jest barwny; barwa jego jest, oczywiście, dopełniająca do tej, jaka wytworzyłaby się z fal pochłanianych. Gdy absorbowane fale leżą w pozafioletkowej lub pozaczzerwonej części widma, to w tych przypadkach substancja, aczkolwiek bezbarwna, posiada w pojęciu naukowem zasadniczą cechę ciał barwnych.

Doświadczenie uczy, że nie wszystkie, lecz tylko niektóre związki barwne mają zdolność farbowania, t. j. nadawania materjałom dostatecznie trwałego zabarwienia, nie dającego się usunąć przez pranie wodą z mydłem. Barwnik jest tem cenniejszy, im ładniejsze daje zabarwienie i wykazuje większą odporność na czynniki mechaniczne i chemiczne, przede wszystkim na działanie światła. Praktyka zajmuje się głównie farbowaniem materjałów, złożonych z włókien pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego, w postaci włókien tkackich albo wytworzonej z nich tkaniny.

Selekcyjna absorbcja światła nie jest cechą jednej lub kilku pokrewnych sobie klas związków organicznych, przeciwnie rozciąga się na połączenia bardzo różnorodne co do swego składu, budowy i charakteru chemicznego. Dążenie do wykrycia zależności pomiędzy istnieniem barwy, a budową związków barwnych znajduje od dość dawna swój wyraz w gruntownych i szczegółowych pracach doświadczalnych na ten temat. Mimo, że z badań nie udało się wyciągnąć kardynalnego wniosku ogólnego, któryby jedną nicią wspólną wiązał barwę z budową, a więc wskazał na ten podstawowy szczegół struktury chemicznej, od którego zasadniczo zależy selekcyjna absorbcja światła, to jednak prace te przyniosły wiele, tak w sensie teoretycznym, jak i praktycznym, cennego materjału, z którego zaczerpnjemy tu rzeczy najważniejsze.

Barwa jest zjawiskiem częstym, lecz nie powszechnym w związkach, posiadających wiązania wielokrotne, znajdujących się zatem w stanie nienasyconości, np. benzen chłonie fale pozafioletkowe pe-



wskutek czego grupy tak działające nazwano auksochromowymi, lecz również związek barwny nabiera cech barwnika. Zdobyto też szereg przykładów, wskazujących, że wprowadzając pewne grupy chromoforowe do związków o jednakowej budowie, a więc wytwarzając w ten sposób szereg połączeń genetycznie sobie bardzo bliskich, można wywołać przesuwanie się smug absorpcyjnych, od krótszych fal ku dłuższym, podczas gdy inne chromofory wywołują zjawisko wręcz przeciwne. Jako widzialny skutek powyższego ma miejsce w pierwszym przypadku w szeregu takich związków kolejna zmiana barw od żółtej przez pomarańczową, czerwoną, fioletową i niebieską do zielonej (batochromja); w drugim przypadku zmiana barw następuje w kierunku odwrotnym (hypsochromja).

Nakoniec należy zanotować jeszcze przypuszczenie (Georgievics, 1921), że przyczyną specjalnych cech barwników jest stan ich cząsteczek, zmieniających ustawicznie swój układ z benzoidowego na chinoidowy i odwrotnie. Jest rzeczą prawdopodobną, że zarówno barwa, jak i cechy barwnika, z punktu widzenia struktury chemicznej, zawdzięczają swe istnienie przyczynie, którą moglibyśmy uważać za pewien osobliwy stan cząsteczek; bardzo jest jednak wątpliwe, czy poziom teorii budowy jest dostatecznie wysoki, aby z pomocą teraźniejszych jej wyobrażeń stan ten mógł być wyjaśniony

Zagadnieniem z dziedziny związków barwnych, wzbudzającym, podobnie do poprzedniego, znaczne zainteresowanie, jest wyświeślenie istoty farbowania, t. j. zdobycie dowodów przekonywających o przyczynach, które powodują nawiązanie się trwałej łączności pomiędzy włóknem i barwnikiem. Wchodzą tu w grę dwie możliwości zasadnicze: tworzenie się soli i absorbcja.

W stosunku do włókien pochodzenia zwierzęcego, jak jedwab i wełna, składających się z białek, które posiadają własności amfoteryczne, możliwość wytwarzania się związków chemicznych o charakterze soli z barwnikami, mającemi cechy kwasowe lub zasadowe, jest teoretycznie usprawiedliwiona, a w ostatnich czasach poparta szeregiem ciekawych rezultatów doświadczalnych. Specjalną rolę czynną w tych procesach należy przypisać grupom auksochromowym: wnoszącemu do cząsteczki barwnika cechy kwasu, hydroksylowi enolowemu (barwniki kwaśne) i zasadowej grupie aminowej (barwniki zasadowe). Jednakże, gdy w wielu przypadkach pogląd



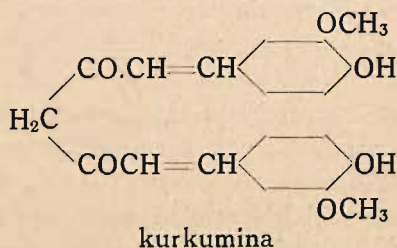
powyższy wydaje się być słuszny, w innych — wyniki badań przemawiają za adsorbcją.

W stosunku do włókien roślinnych: bawełny, sztucznego jedwabiu, chemicznie obojętnych, brakuje podkładu teoretycznego do przypuszczenia możliwości współdziałania czysto chemicznego pomiędzy nimi i barwnikami; teoria adsorbcji jest tu dominująca.

W zakresie spraw, dotyczących stron praktycznych farbowania, ograniczymy się do rzeczy najważniejszych, a potrzebnych do zdobycia wiadomości zasadniczych z działu barwników.

Znamy kilka metod farbowania; w każdej z nich, zależnie od właściwości włókna i barwnika, szczegóły bywają dostosowywane tak, aby osiągnąć rezultat najlepszy. Jedwab i wełnę farbują w środowisku rozcieńczonych kwasów, środowisko alkaliczne wpływa na te włókna ujemnie, bawełnę natomiast w roztworach obojętnych lub słabo alkalicznych, gdyż kwasy powodują jej rozpad hydrolytyczny.

Metoda najprostsza polega na zanurzaniu na czas pewien włókien do roztworu barwnika. Ma wtedy miejsce stopniowe zabarwianie się tkaniny, a odbarwianie się roztworu — „barwnik ciągnie na włókno bezpośrednio”. Stąd metoda ta nosi nazwę farbowania bezpośredniego (substancyjnego); miano bezpośrednich nadajemy barwnikom, mogącym mieć w tej metodzie zastosowanie. Włókna zwierzęce farbują się łatwo i znaczna większość barwników odgrywa w stosunku do nich rolę bezpośrednich, natomiast do farbowania w ten sposób włókien roślinnych nadaje się zaledwie jedna gromada barwników, nazywanych solnemi, oraz kilka barwników naturalnych; do nich należy żółta kurkumina z korzeniem *Curcuma tinctoria*, której budowa została zbadana analitycznie (K o s t a n e c k i, M i ł o b ę d z k a, L a m p e) i potwierdzona syntetycznie (L a m p e).



Jako drugą metodę można przytoczyć sposób pośredniego (addytywnego) farbowania nazywany tak dlatego, że barwnik wiąże się z włóknem za pośrednictwem, wytworzonych na niem, pewnych substancyj, jako łączników. Takim łącznikiem, czyli z a p r a w ą (bajcą) w stosunku do barwników zasadowych jest zazwyczaj tanina, której roztworem z a p r a w i a się (bajcuje) t. j. nasycza tkaninę; w stosunku do barwników kwaśnych — wodorotlenek Al, Cr, Fe i kilku innych metali. Wytwarzanie tych ostatnich polega na wywołaniu hydrolizy odpowiednich soli jednego z wymienionych metali, w której roztwór zanurza się uprzednio tkaninę; wodorotlenek osadza się trwale na włóknach. Materiał zaprawiony, umieszczony w roztworze odpowiedniego barwnika, ulega farbowaniu — „barwnik ciągnie na zaprawę“, tworząc z nią związki zabarwione (laki). Barwniki w tej metodzie stosowane nazywają się p o ś r e d n i e m i lub z a p r a w o w e m i.

Oprócz powyższych dwóch sposobów, w których do farbowania używa się niezaprawione lub zaprawione włókna i roztwór barwnika, stosują kilka jeszcze sposobów innych; mogą one być ogólnie ujęte w metodę, polegającą na wytwarzaniu czyli wywoływaniu barwnika dopiero na samej tkaninie lub włóknie. Cel ten osiągnąć można drogami rozmaitemi. Jeżeli barwnik w wodzie nierozpuszczalny łatwo zapomocą redukcji przechodzi w substancję rozpuszczalną, zazwyczaj bezbarwną, nazywaną l e u k o z w i ą z k i e m, a produkt redukcji ma własność również łatwego utleniania się tlenem powietrza zpowrotem na barwnik, to włókna umieszczone w kadzi z roztworem takiego leukozwiązku, zostają nim nasycone; następne utlenianie wywołuje powstawanie barwnika na włóknach, trwale z nimi związanego. Barwniki w ten sposób użytkowane, między którymi na pierwszym planie stoi indygo, noszą nazwę k a d z i o w y c h. Można uskuteczniać syntezy pewnych barwników wprost na włóknie, nasycając materiał, do farbowania przeznaczony, roztworami odpowiednich związków, a potem traktować ten materiał takimi odczynnikami, wskutek działania których, z poprzednio zastosowanych związków, wytwarza się barwnik.

Bardzo rozpowszechnione obecnie farbowanie na tkaninach deseni kolorowych, czyli d r u k o w a n i e tkanin, w którego szczególności wchodzić nie będziemy, stoi na dosyć wysokim stopniu tech-

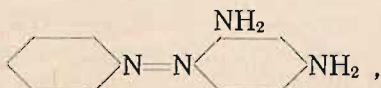
niki, pozwalając na otrzymywanie nie tylko wzorów i deseni jedno-  
barwnych, lecz i wielobarwnych bądź na tle białem, bądź zabar-  
wionem.

W opisie metod farbowania zetknęliśmy się z podziałem barw-  
ników na tych właśnie sposobach opartym. Taka klasyfikacja, po-  
wszechnie używana w praktyce farbiarskiej, sprowadza często do  
jednej gromady związki, różniące się między sobą znacznie w budo-  
wie chemicznej. W klasyfikacji naukowej brana jest za podstawę ja-  
kość i liczba grup chromoforowych. W dalszym ciągu wykładu omó-  
wimy najważniejsze gromady barwników, opierając się głównie na  
podziale i przykładach, podanych przez Georgievicsa (Kurzgefäs-  
stes Lehrbuch d. Farbenchemie, Lipsk, Wiedeń, 1921).

### Barwniki azowe.

Jest to najliczniejsza gromada barwników. Związki do niej na-  
leżące zawierają w cząsteczce jedną lub kilka grup chromoforo-  
wych —  $N=N$  — i pochodzą od azowych związków benzenowych,  
naftalenowych i t. p. W praktyce wytwarzają je (patrz str. 445)  
z aromatycznych amin pierwszorzędnych, przeprowadzonych w sole  
dwuazonowe (składnik czynny), drogą sprzęgania ich z aminami lub  
fenolami (składniki biernie). W sensie analitycznym posiadają zna-  
czenie głównie dwie reakcje barwników azowych: 1) pod działaniem  
stęż.  $H_2SO_4$  występują charakterystyczne zabarwienia, po których  
można poznać albo odróżnić od siebie barwniki, 2) pod działaniem  
silnych środków redukujących następuje uwodornienie grupy azowej  
i rozpad w miejscu, istniejącego poprzednio między dwoma atomami  
azotu podwójnego wiązania, na związki aminowe; jakość tych zwią-  
zków wskazuje na składniki, z których barwnik był wytworzony.

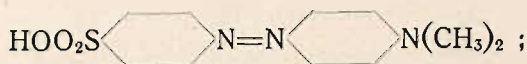
Jednym z najprostszych pod względem budowy i pierwszym,  
wprowadzonym do praktyki barwnikiem azowym jest chryzoidyna  
(Caro i Witt, 1876):



otrzymywana z m-fenilenodwuaminy i chlorku benzenodwuazono-  
wego. Farbuje wełnę, zaprawioną taniną, na kolor brunatnoczer-  
wony.

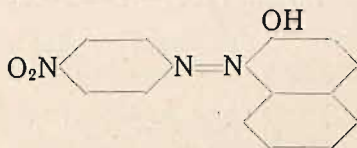


Zdwaazonowany kwas sulfanilowy sprzęga się z dwumetylo-  
aniliną na heliantynę, nazywaną inaczej „orazem me-  
tylowym”:



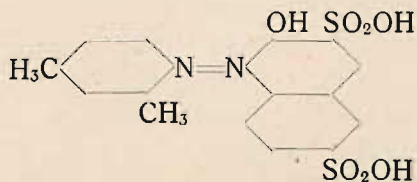
nie stosują go w technice, ma on natomiast, dzięki swej czułości na  
kwasy, znaczenie jako wskaźnik w acydymetrii.

Czerwień p-nitroanilinowa:



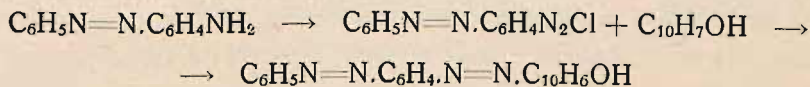
jest wytwarzana w ten sposób, że tkaninę (bawełnianą) nasyconą  
roztworem  $\beta$ -naftolu, po jej wyschnięciu, przepuszcza się przez roz-  
czyn chlorku p-nitrobenzenodwaazonowego. W ostatniej tej operacji  
musi być używany do chłodzenia lód — stąd, otrzymywane w ten  
sposób barwniki noszą nazwę lodowych.

Sprzęganie soli dwaazonowych, pochodzących od homologów  
aniliny z kwasami naftolosulfonowymi prowadzi do bardzo warto-  
ściowych, trwałych i tanich barwników szkarłatnych, stosowanych  
do farbowania wełny. Tak np., często używany barwnik p o n s  
2R powstaje z m-ksylidyny i kwasu  $\beta$ -naftolo-3,6-dwusulfonowego  
(kwas R):



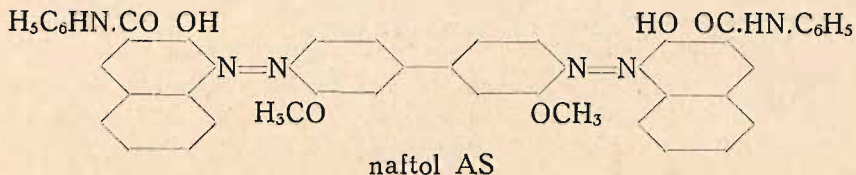
pons 2R

Barwniki disazowe, a więc zawierające dwie grupy azowe,  
mogą powstawać drogą sprzęgania zdwaazonowanych związków  
aminoazowych z aminami lub naftolami, np.:

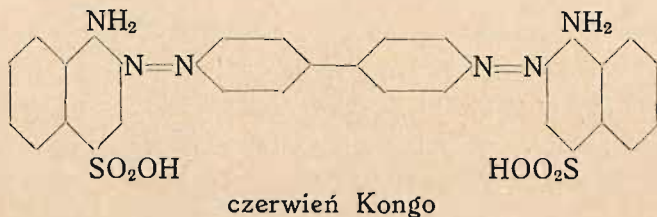


Przy pierścieniach tych połączeń mogą znajdować się w rozmaitej liczbie i w różnych pozycjach grupy sulfonowe. Do związków tego typu należą szeregi barwników czerwonych, fioletowych, niebieskich, czarnych.

Disazowym jest również barwnik lodowy, naftol AS, wytwarzany z acetoanilidu kwasu 2,3-hydroksynaftoesowego i zdwua-zonowanej anizydyny:



Znaczenie specjalne posiadają te barwniki disazowe, które farbują bawełnę bezpośrednio w obecności soli. Mają one charakter koloidalny i dodatek soli sprzyja ich wytrącaniu się na włóknach. Nadano im nazwę barwników solnych. Pierwszy, co do czasu otrzymania szereg takich barwników stanowią disazowe pochodne benzydyny (i jej homologów). Sposób ich fabrykacji polega na otrzymaniu chlorku dwufenylotetrazonowego i następnie sprzęgnięciu go z solami kwasów naftalenoaminosulfonowych lub naftolo-sulfonowych w obecności octanu sodowego. Pierwszym ich przedstawicielem jest czerwien Kongo (Böttiger, 1884), otrzymywana z benzydyny i kwasu naftionowego.



Z biegiem czasu wykryto, że barwniki solne można otrzymywać, wprowadzając jako składnik nie tylko benzydynę, lecz i pewne inne związki aminowe, jak np. naftylenodwuaminy, dwuaminy jednopierścieniowe i inne; przekonano się również, że taki sam charakter posiadać mogą zarówno pewne barwniki wieloazowe, jak nawet i jednoazowe. Obecnie liczba takich barwników jest bardzo znaczna;



stosują je do farbowania bawełny i materiałów mieszanych, złożonych z wełny i bawełny.

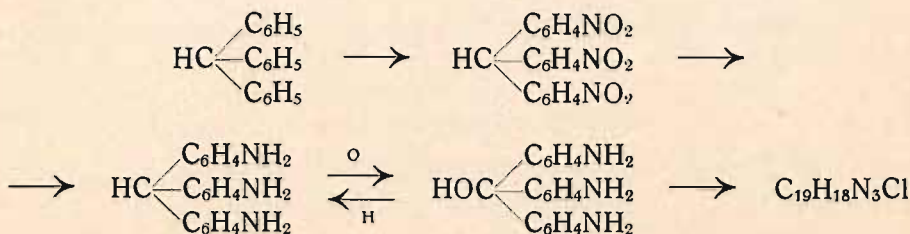
### Barwniki trójfenylometanowe.

Oprócz bieżącej wartości praktycznej barwniki trójfenylometanowe, które również można uważać za pochodne fuksonu (patrz str. 511) posiadają doniosłe znaczenie historyczne. Jedne z chronologicznie pierwszych, otrzymanych drogą syntetyczną, były to barwniki z ich grona. Stały się one podwaliną syntetycznej fabrykacji barwników, potężnej dziś gałęzi przemysłu chemicznego, dodały silnego bodźca do poszukiwań i dociekań teoretycznych, przyczyniając się w ten sposób do rozwoju chemii organicznej oraz zapoczątkowały erę współpracy pomiędzy nauką czystą i przemysłem, skąd dla obu tych dziedzin płyną wprost nieobliczalne korzyści.

Zasługą otrzymania pierwszego barwnika „anilinowego“, t. zw. mowei, powstałego z siarczanu aniliny zapomocą utleniania, przypada w udziale Perkinowi (1856); również w tym samym roku Natanson wytworzył rozanilinę przez ogrzewanie aniliny z chlorkiem winylu, a w trzy lata później Verguin wykrył, że z aniliny (jak wiemy obecnie, zawierającej domieszkę o i p-toluidyny), zapomocą ogrzewania jej z  $ZnCl_2$ , powstaje barwnik, nazwany przez niego fuksyną, farbujący jedwab na piękny kolor czerwony.

Wynalazek powyższy szybko wywołał znaczny ruch w tej dziedzinie, i gdy z jednej strony czyniono nowe owocne próby chemiczno-techniczne, z drugiej zajęto się sprawą budowy i mechanizmu powstawania barwników tego typu.

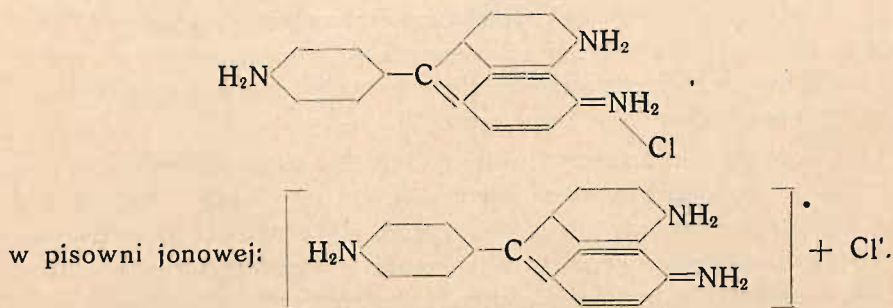
Udowodniono najpierw, opierając się na studjach barwnika parafuksyny, że podstawowym związkiem tej gromady barwników jest trójfenylometan; z niego też udało się otrzymać parafuksynę w sposób nast.: jako produkt nitrowania trójfenylometanu w odpowiednich warunkach powstaje p-trójnitrotrójfenylometan, ten, redukowany, przechodzi w p-trójamino-trójfenylometan (paraleukanilina), z którego przez utlenienie tworzy się p-trójamino-trófylokarbinol (pararozanilina). Ten ostatni związek reaguje z cząsteczką kwasu solnego jak zasada — wydziela się woda i wytwarza się sól — parafuksyna:



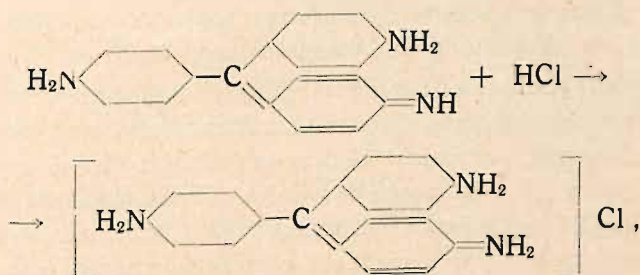
Trójamino-trójfenylometan i trójamino-trójfenylokarbinol są to substancje bezbarwne, nie posiadające cech barwników, natomiast barwa i zdolność farbowania występują w solach trójamino-trójfenylokarbinolu. Własności te giną z chwilą redukcji soli na trójamino-trójfenylometan. Ten ostatni jest w stosunku do wymienionych soli leukozwiązkiem.

Gdy zatem stosunek tych barwników do trójfenylometanu został bezsprzecznie wyjaśniony, to pogląd na istotę zmian, jakich doznaje bezbarwna zasada, z której tworzy się barwnik jako sól, a więc na szczegóły budowy tego ostatniego związku, nie jest dotychczas ustalony.

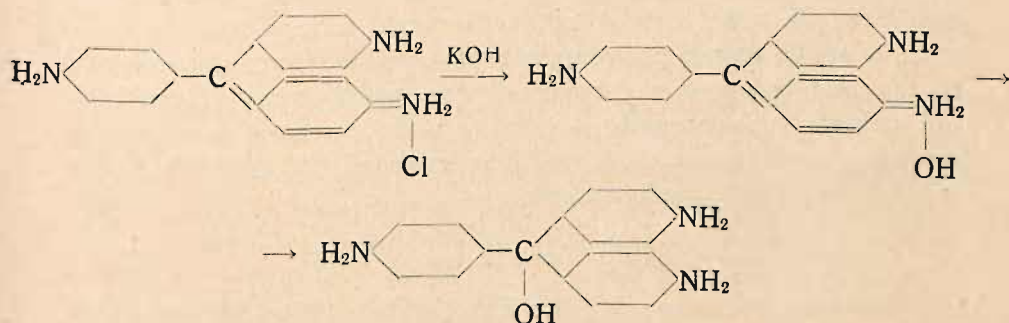
Według poglądu wcześniejszego (E. i O. Fischer, 1878, Nietzki, 1889) podczas powstawania soli jeden z pierścieni benzenowych izomeryzuje się na układ chinoidowy, tworzy się sól iminy, a więc reszta kwasowa stoi przy azocie, np.:



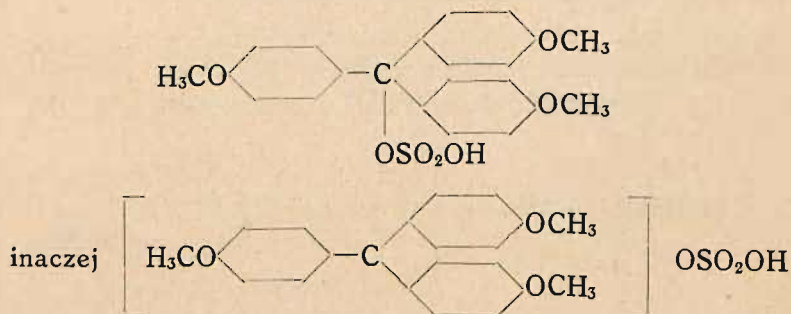
To zapatrywanie, zgodne z wybitnym chromoforowym charakterem układu chinoidowego, doznało poparcia, gdy udało się otrzymać wolną zasadę iminową (Homolka), która bezpośrednio z kwasem solnym daje parafuksynę:



a także, gdy przekonano się, że parafuksyna pod wpływem ługów przechodzi w nietrwałą zasadę amonową, izomeryzującą się na trój-aminotrójfenylokarbinol:



Jednakże otrzymanie w czasie późniejszym soli barwnych, należących do gromady trójfenylometanu, którym nie można przypisać budowy chinoidowej, wskazuje na możliwość poglądu innego, a mianowicie na zasadowy charakter węgla metanowego i na bezpośrednie połączenie z nim reszty kwasowej, np.:





Być może, że każdy z tych dwóch poglądów jest słuszny w zastosowaniu do odpowiednich związków.

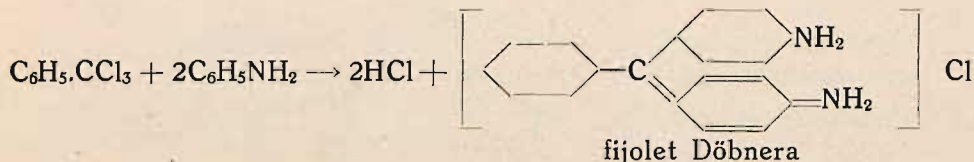
Nietylko pochodne trójaminotrójfenylometanu są barwnikami, lecz również i pochodne p-dwuaminotrójfenylometanu (gromada zieleni malachitowej), natomiast obecność jednej tylko grupy  $\text{NH}_2$  nie powoduje zjawiania się cech barwnika. Przez zamianę reszt  $\text{NH}_2$  w barwnikach dwuamino i trójaminotrójfenylometanowych na hydroksyle uzyskuje się w rezultacie również barwniki szeregu dwuhydroksy i trójhydroksytrójfenylometanu (auryny).

Barwniki, należące do gromad zieleni malachitowej i fuksyny, znajdują zastosowanie w przemyśle głównie jako chlorowodorki. W procesie farbowania jakość soli roli nie odgrywa, gdyż z włóknem łączy się tylko barwny katjon. Barwniki te, z wyjątkiem zielonych, w stanie stałym posiadają barwę powierzchniową dopełniającą do tej, jaką wykazują w roztworach, tak np., fuksyna w kawałkach jest zielona, w roztworach — czerwona. Rozpuszczają je w wodzie zakwaszonej (kwas octowy); nadmiar kwasów, alkaliów lub środki redukujące wywołują odbarwienie.

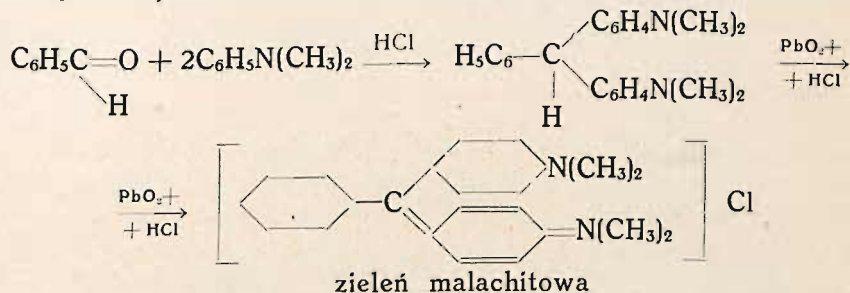
#### Gromada zieleni malachitowej.

Dawniej otrzymywano tylko zielone barwniki tej kategorii, następnie udało się wytwarzanie barwników błękitnych. Barwniki zielone wyprowadzamy z dwuaminotrójfenylometanu przez zamianę wodorów w grupach aminowych na alkyle lub aryle; służą one do farbowania bawełny. Ich charakter zasadowy zmienia się na kwasowy gdy zapomocą sulfonowania, wprowadzimy grupy  $\text{SO}_3\text{OH}$  — takie barwniki stosują do farbowania wełny i jedwabiu. Cechą istotną budowy barwników niebieskich jest obecność w ich cząsteczce grupy sulfonowej w pozycji orto do węgla metanowego.

Najprostszym barwnikiem, omawianej gromady, nie posiadającym jednaj znaczenia technicznego, jest fiolet Döbnera, powstający przez współdziałanie chlorku benzylidenu z aniliną:



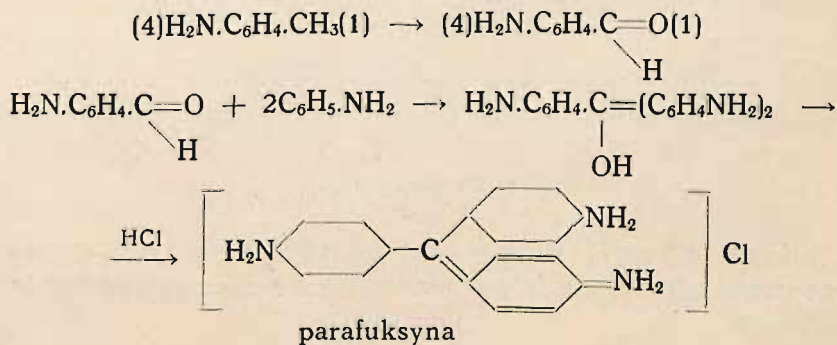
Zieleń malachitowa jest to pierwszy co do czasu barwnik p-dwuaminotrójfenylometanowy. Z aldehydu benzoesowego i dwumetyloaniliny w obecności kwasu solnego otrzymuje się leuko-zasadę, która przez utlenienie kwasem solnym i  $\text{PbO}_2$  daje sam barwnik:



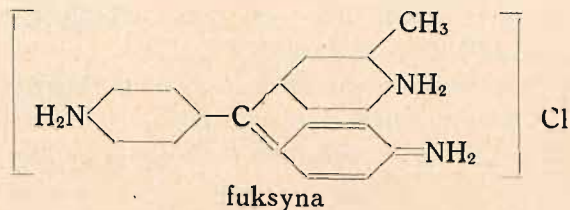
### Gromada fuksyny.

Naczelnym związkiem tej gromady jest parafuksyna, barwnik, farbujący na kolor czerwony. Zastępując w parafuksynie, lub w pokrewnych jej związkach, wodory przy atomach azotu metylami albo etylami, przechodzimy do barwników fioletkowych; te znowu, przyłączając chlorowcoalkyle, dają barwniki zielone. Zamiana wodorów w grupach aminowych na fenyle prowadzi do barwników fioletowych i niebieskich.

Parafuksyna, omówiona wyżej z punktu widzenia teoretycznego, jest wytwarzana technicznie drogą utlenienia nitrobenzenem w obecności kwasu solnego mieszaniny 2 cząsteczek aniliny i 1 cząsteczki p-toluidyny. Przypuszczalnie zachodzi początkowo utlenienie p-toluidyny na aldehyd p-aminobenzoesowy i ten dopiero kondensuje się z aniliną:

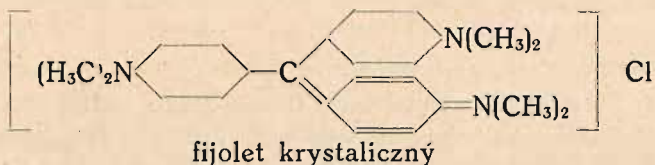


Fuksyna różni się od parafuksyny obecnością w jednym z jej pierścieni benzenowych grupy  $\text{CH}_3$  w pozycji orto względem reszty  $\text{NH}_2$ . Sposób jej wytwarzania jest analogiczny do opisanego poprzednio. Jako materiały wyjściowe służą: anilina, p i o-toluidyna.

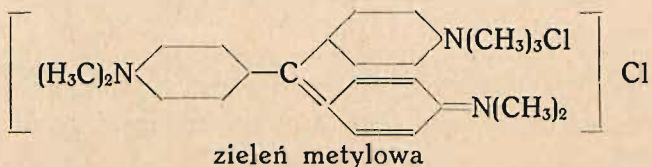


Fiolety metylowe. Barwniki, noszące w handlu nazwę powyższą, są to metylowane przy azotach fuksyny; fiolet metylowy, zawierający głównie pięciometylowaną parafuksynę, wytwarzają utleniając dwumetyloanilinę chloranem potasu i chlorkiem miedziowym w obecności fenolu i soli kuchennej.

Fiolet krystaliczny, nazwany tak dzięki swej znacznej zdolności do krystalizacji, jest to sześciometyloparafuksyna. Tworzy się z ketonu Michlera i dwumetyloaniliny pod wpływem  $\text{POCl}_3$ .

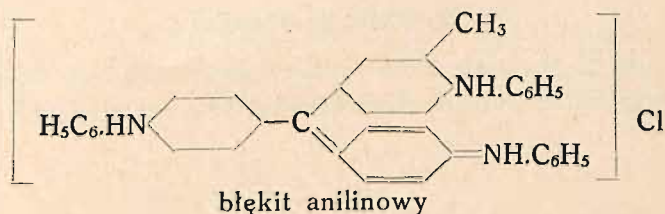


Zieleń metylowa powstaje przez przyłączenie chlorku metylu do fioletu krystalicznego.



Błękit anilinowy jest to trójfenylofuksyna, otrzymywana przez ogrzewanie fuksyny z aniliną w obecności kwasu benzoowego.

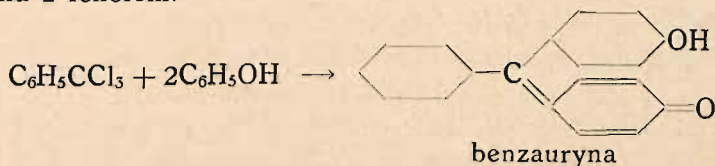




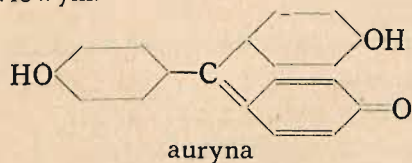
### A u r y n y.

Znaczenie praktyczne barwników tego działu jest niewielkie; stosują je do farbowania obić papierowych, a jeden z nich, kwas rozolowy — jako wskaźnik. Analogia budowy barwników p-dwuhydroksy i p-trójhidroksytrójfenylometanowych z omówionemi wyżej aminowemi pochodnemi wpływa z możności ich utrzymywania, przechodząc przez związki dwuazonowe, z odpowiednich połączeń p-aminotrójfenylometanowych. Jako przykłady przytoczymy:

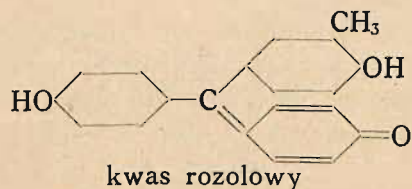
B e n z a u r y n ę, wytwarzaną przez ogrzewanie chlorku benzylidenu z fenolem:



A u r y n ę, substancję żółto-brunatną, dającą z alkaliemi roztwory czerwone, która powstaje, gdy ogrzewać fenol z kw. siarkowym i kw. szczawiowym.

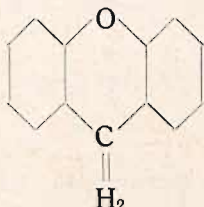


K w a s r o z o l o w y, którego jeden ze sposobów otrzymywania polega na zdwuazonowaniu fuksyny i ogrzewaniu tego produktu z wodą.

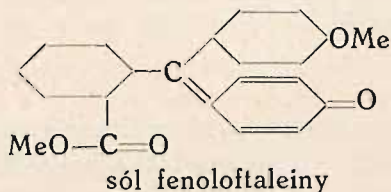
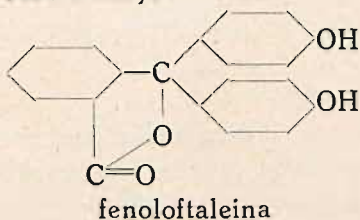


### Barwniki ksantenowe.

Nazwa ta obejmuje kilka gromad barwników, jak ftaleiny, rodaniny, pironiny, których protoplastą jest ksanten, związek o wzorze:

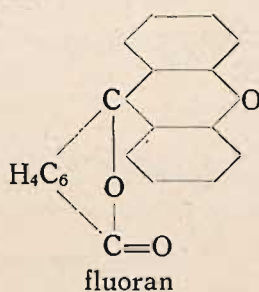
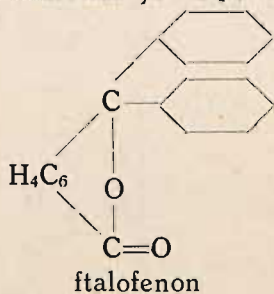


Ftaleiny. Przez ogrzewanie bezwodnika ftalowego z fenolem w obecności środków odciągających wodę powstaje fenolo-ftaleina, pierwszy przedstawiciel gromady ftalein. Podobnie następuje kondensacja bezwodnika ftalowego z pewnemi innemi fenolami. W odpowiednim miejscu wykładu (patrz str. 486) został opisany pogląd na przebieg tworzenia się fenoloftaleiny, jej budowę oraz na zmiany, jakie w tej budowie zachodzą pod wpływem środowiska alkalicznego. Tu zaznaczymy, przytaczając jeszcze raz odnośne wzory:

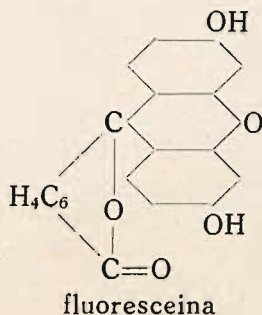


że fenoloftaleinę można również uważać za pochodną trójfenylometanu.

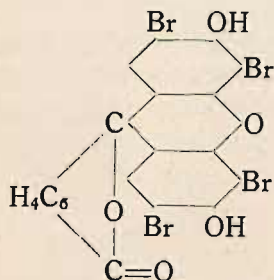
Gdy za substancję macierzystą fenoloftaleiny, która nie jest barwnikiem, przyjmiemy ftalofenon, to analogicznym związkiem dla barwników ftaleinowych będzie fluoran:



Jego to właśnie pochodną jest fluoresceina — dwuhydroksyfluoran — wytwarzająca się podczas ogrzewania bezwodnika ftalowego z rezorcyną. Jest to substancja, rozpuszczająca się w alka-

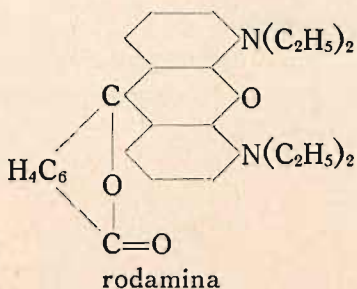


ljach z zabarwieniem żółtem i dająca jednocześnie niezwykle piękną jasno zieloną fluorescencję tak silną, że jest ona jeszcze widoczna, gdy na jedną część fluoresceiny przypada 40 milionów części wody. Jako barwnik większej wartości nie posiada, posiadają ją natomiast pochodne chlorowcowe fluoresceiny, farbujące na czerwono, nazywane eozynami. Eozyna zwykła jest to sól sodowa lub potasowa czterobromofluoresceiny o wzorze:



Barwniki, powstające przez kondensację bezwodnika ftalowego z dwualkylovanymi m-aminofenolami, noszą nazwę rodamin. Są one równej z eozynami piękności, lecz przewyższają je trwałością; ich charakter zasadowy pozwala na farbowanie nimi bawełny, zaprawionej taniną.



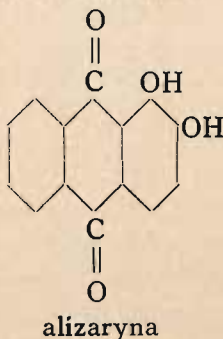


Barwniki o budowie podobnej, otrzymywane, zamiast z udziałem bezwodnika ftalowego, z udziałem bezwodnika bursztynowego, nazywają się *sukcynieiaami*, a z udziałem kwasu mrówkowego — *pironinami*.

### Barwniki antrachinonowe.

Pod względem budowy barwniki te są to antrachinony, których wodory zostały zastąpione bądź przez pewne grupy nieorganiczne, jak OH, NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>OH, bądź przez mniej lub więcej złożone reszty organiczne, bądź przez pierwsze i drugie w rozmaitych kombinacjach równocześnie. Na tej podstawie barwniki antrachinonowe dzielą na dosyć znaczną liczbę gromad. W stosunku do metod farbowania spotykamy tu barwniki zaprawowe i kadziowe. Wszystkie odznaczają się trwałością. W naszym wykładzie zatrzymamy się na kilku przykładach barwników zaprawowych i kadziowych.

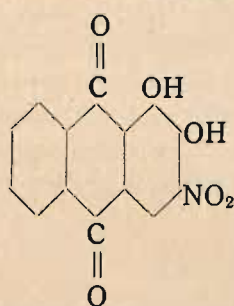
Najważniejszym barwnikiem antrachinonowym jest *alizaryna* czyli  $\alpha, \beta$ -dwohydroksyantrachinon.



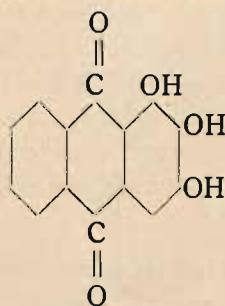
W przyrodzie znajduje się głównie w marzannie farbiarskiej (*Rubia tinctorum*) i występuje tam jako glikozyd — kwas ruberytrynowy. Zarówno sam barwnik, jak i sposób farbowania nim znany był już w starożytności. Poznanie budowy alizaryny zawdzięczamy Graebe'mu i Libermanowi (1868), którzy zredukowali ją pyłem cynkowym na antracen, jak również otrzymali ją z antrachinonu, wytwarzając dwubromek i stapiając go z wodorotlenkami alkalicznymi. Prawie w tym samym czasie alizaryna została otrzymana z kwasów antrachinonosulfonowych, co posłużyło za podstawę fabrykacji technicznej i odsunęło na plan dalszy alizarynę naturalną. Obecnie otrzymują alizarynę przez ogrzewanie w naczyniach zamkniętych z alkalicznymi w obecności środków utleniających (chlorkan potasu, saletra) łatwo dostępnego kwasu  $\beta$ -antrachinonosulfonowego — następuje nie tylko zamiana grupy sulfonowej na OH, lecz i, dzięki utlenieniu, powstaje drugi hydroksyl przy węglu  $\alpha$ .

Alizaryna jest to produkt krystaliczny barwy czerwonej, topn. w temp. 289°; w wodzie rozpuszcza się bardzo źle, dobrze w alkoholu, w eterze oraz, jak każdy fenol, w alkalicznych, dając roztwory fioletowe. Posiada duże znaczenie praktyczne jako barwnik typowo zaprawowy do farbowania wełny i bawełny. Najczęściej używaną zaprawą są sole glinowe, a także chromowe i żelazowe; z wodorotlenkami wymienionych metali daje alizaryna bardzo trwałe barwne laki — czerwone, fioletowe, czerwono brunatne.

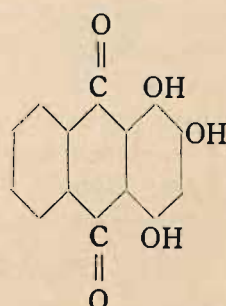
Alizaryna jest związkiem podstawowym szeregu barwników zaprawowych, z których kilka przytoczymy:



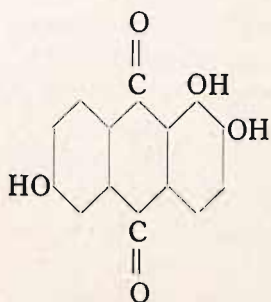
„oranż“ alizarynowy



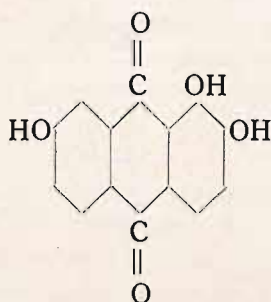
antragallol



purpuryna



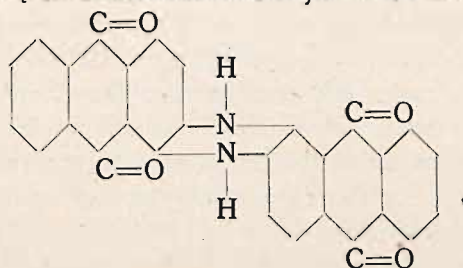
flawopurpuryna



antrapurpuryna

Pochodne antrachinonu, nie posiadające dwóch OH w pozycji takiej, jak alizaryna, a więc  $\alpha$ ,  $\beta$ , bardzo słabo ciągną na zaprawę (Liebermann, Kostaneccki, 1885) i jako barwniki nie są w użyciu.

Jako przykład barwnika kadziowego tej kategorii podamy dwuwodoroazynę dwuantrachinonu czyli indantren



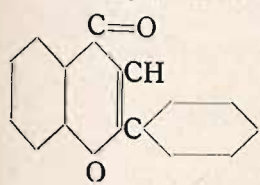
wytwarzający się z  $\beta$ -aminoantrachinonu, gdy go ogrzewać do temp. 200 — 300° z alkalkami. Niebieski ten produkt jest w wodzie nierozpuszczalny; poddany uwodornieniu w środowisku alkalicznym, przechodzi do roztworu dzięki redukcji dwóch grup karbonylowych na hydroksyle. Na nasyconych takim roztworem włóknach roślinnych pod wpływem powietrza następuje utlenienie leukozwiązku na indantren. Wyfarbowania odznaczają się wielką trwałością, tylko nie są odporne na działanie chloru.

### Barwniki benzopironowe i benzopiranowe.

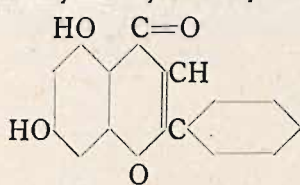
Pewna liczba żółtych barwników naturalnych, spotykanych w roślinach przeważnie w postaci glikozydów, należy, jak to drogą analizy i syntezy wyjaśnił Kostaneccki, do pochodnych benzo- $\gamma$ -pironu czyli chromonu (patrz str. 564).



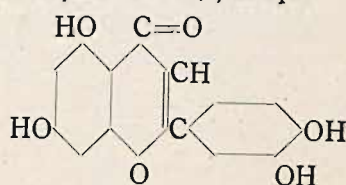
Są to mianowicie hydroksyflawony i hydroksyflawonole, jak np.:



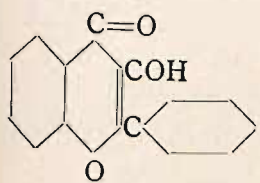
flawon



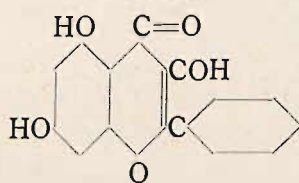
chryzyna



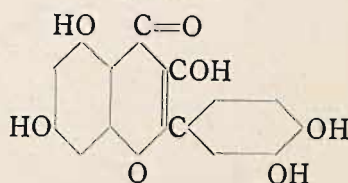
luteolina



flawonol



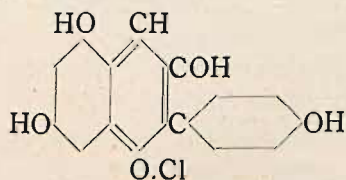
galangina



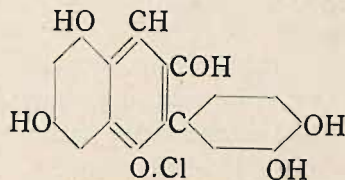
kwercytyna

Barwniki te znaczenia praktycznego nie posiadają.

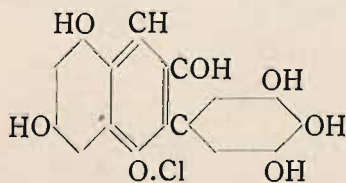
W pokrewieństwie z powyższymi pochodniami flawonolu są barwniki, zwane antocyjanidynami (patrz str. 563), których podstawowym związkiem jest benzopiran. Nadają one kwiatom rozmaite kolory; posiadają charakter soli oksonowych. Na ich czele stoją trzy związki: pelargonidyna, cyjanidyna i delfinidyna.



chlorek pelargonidyny



chlorek cyjanidyny

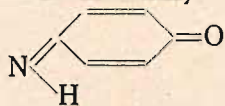


chlorek delfinidyny

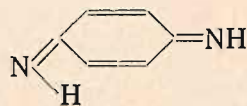
### Barwniki chinonoiminowe i akrydynowe.

Z jednoiminy i dwuiminy chinonu można wyprowadzić kilka związków, których budowa odpowiada zasadniczo budowie pewnych

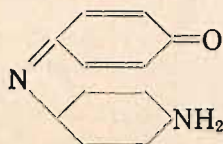
barwników. A więc przez zamianę wodoru grupy NH na resztę  $C_6H_4NH_2$  w pierwszym połączeniu przechodzimy do indofenolu, w drugim — do indaminy:



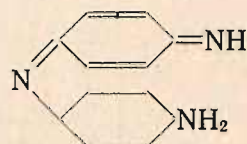
jednoimina



dwiimina



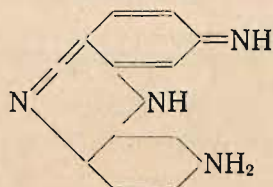
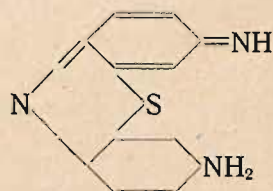
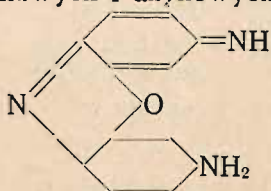
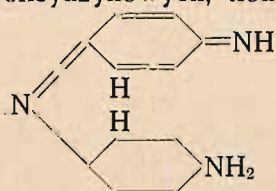
indofenol



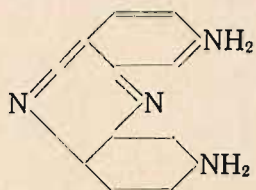
indamina  
błękit fenylenowy

Są to przedstawiciele dwóch gromad barwników, nazywanych indofenolami i indaminami, których jedną z cech chemicznych jest łatwy rozpad pod działaniem kwasów. Wskutek tego nie bywają prawie zupełnie stosowane w barwnikarstwie. Indofenole, otrzymywane kilkoma sposobami, jak np., przez utlenienie w środowisku alkalicznym mieszaniny p-dwuaminy i fenolu, służą do wyrobu pewnych barwników siarkowych. Indaminy, wytwarzane przeważnie drogą utlenienia mieszaniny p-dwuaminy i jednoaminy, posiadają znaczenie teoretyczne, jako produkty przejściowe przy wyrobie t. zw. safranin, o których będzie mowa później.

Jeżeli w indaminie zamiast dwóch H, zaznaczonych we wzorze poniższym, umieścimy atom O, S albo grupę NH, to otrzymamy wzory związków, których bliskie pochodne noszą nazwę barwników oksyazynowych, tioazynowych i azynowych:

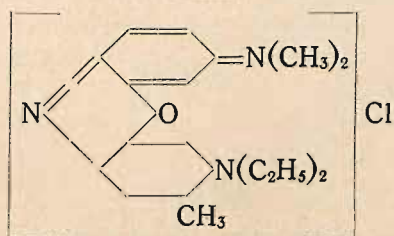


W barwnikach tych, używanych w postaci soli, należy przypuszczać istnienie tautomerji: jedna odmiana posiada budowę parachinoidową, jak wskazano wyżej, druga — ortochinoidową, jak np.:

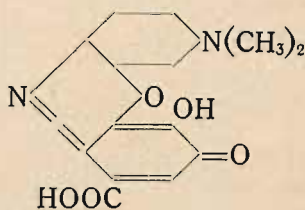


Wymienione barwniki są to związki znacznie trwalsze od indamin, niektóre z nich posiadają znaczenie praktyczne.

W grupie oksyazyn spotykamy barwniki zasadowe, używane do farbowania bawełny, a także i kwaśne zaprawowe do barwienia wełny. Przedstawicielem pierwszych może być błękit Capri, wytwarzany drogą kondensacji chlorowodoru nitrozodwumetyloaniliny z m-dwuetyloamino-p-krezolem, drugich — gallocyjanina, powstająca podczas ogrzewania tego samego chlorowodoru z kwasem gallusowym.



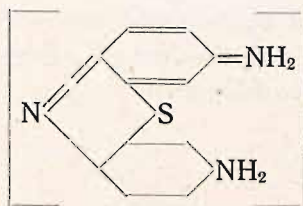
błękit Capri



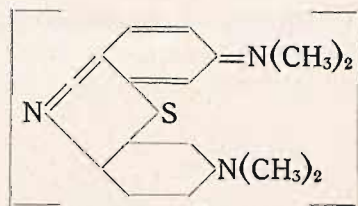
gallocyjanina

Na czele barwników tioazynowych stoi fiolet Lautha, który tworzy się pod utleniającym wpływem chlorku żelazowego na p-fenylenodwuaminę i siarkowodór w środowisku kwaśnem. Nie ma znaczenia praktycznego; posiada je jego cztero-metylowa pochodna, nazwana błękitem metylenowym. Do otrzymywania tego barwnika służy metoda, polegająca na utlenianiu mieszaniny dwumetylo-p-fenylenodwuaminy i dwumetyloaniliny w obecności tiosiarczanu sodowego i chlorku cynku.



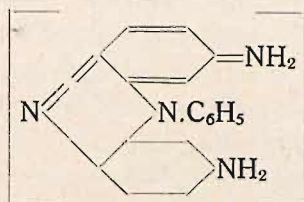


fiolet Lautha

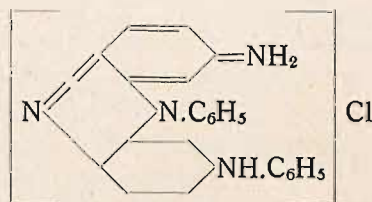


błękit metylenowy

Z kilku znanych grup barwników azynowych przytoczymy tu jako przykład safraniny. Są to pochodne azyn, arylowanych przy azocie, wchodzącym w skład pierścienia. Otrzymują je przez utlenienie bądź gotowych indamin w obecności jednoamin, bądź mieszanin amin, potrzebnych do wytworzenia indamin wraz z jednoaminą. Teoretycznie ciekawa, jako najprostszy przedstawiciel tej gromady, jest fenosafranina, powstająca, gdy utlenić mieszaninę jednego mola p-fenylenodwuaminy i dwóch molów aniliny. Znaczenie historyczne posiada, otrzymana przez Perkina (patrz str. 581), moweina.



fenosafranina



moweina

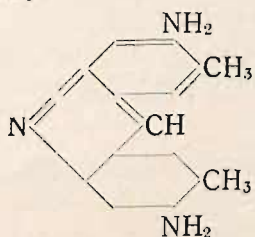
Inne safraniny, wykazujące dostateczną trwałość, służą do barwienia na kolory od czerwonego do fioletowego, zaprawionej taniną bawełny oraz jedwabiu i wełny.

Podstawowym związkiem barwników akrydynowych, mających analogię w budowie ze związkami opisanymi poprzednio, jest akrydyna (patrz str. 571).

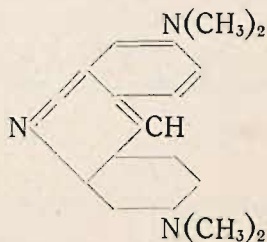


akrydyna

Barwniki tej kategorii służą głównie do farbowania skór. Przez kondensację kwasu mrówkowego z m-toluylenodwuaminą wytwarza się żółcień akrydynowa, a z tegoż kwasu i m-amino-dwumetyloaniliny barwnik ważniejszy od poprzedniego — „oranż” akrydynowy.



żółcień akrydynowa



„oranż” akrydynowy

### Indygo i indygoïdy.

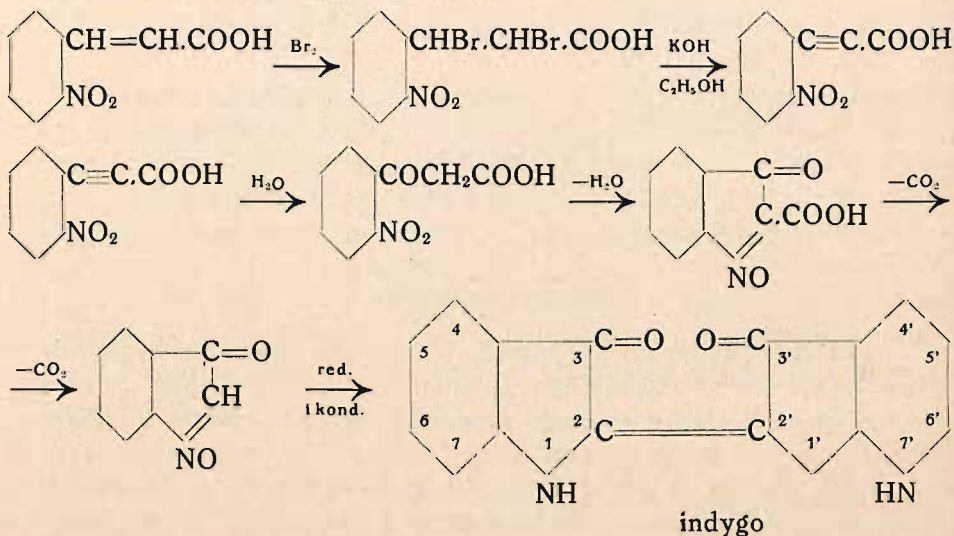
Od czasów bardzo dawnych korzystała ludzkość z pięknie i niezwykle trwale farbującego na kolor niebieski materiału, zwanego indygiem, a otrzymywanego z pewnych roślin, głównie z *Indigofera tinctoria* i *Isatis tinctoria*. Dzięki doniosłemu znaczeniu praktycznemu stał się on przedmiotem badań naukowych, uwieńczonych nie tylko poznaniem budowy związków z nim blisko spokrewnionych i jego samego, lecz i opracowaniem szeregu syntez, z których pewne stały się metodami przemysłowego otrzymywania indyga i wyparły z rynków prawie zupełnie produkt naturalny.

W roślinach indygonośnych znajduje się przeważnie glikozyd indykan (patrz str. 554), który zarówno pod wpływem odpowiednich enzymów, jak i kwasów hydrolizuje się na glikozę i indoksyl, a ten na powietrzu utlenia się na indygo. Ta substancja naturalna ustępuje pod względem czystości produktowi sztucznemu, gdyż oprócz właściwego indyga, t. j. indygotyny czyli błękitu indygowego, zawiera szereg domieszek, a między niemi barwniki o kolorze czerwonym i brunatnym.

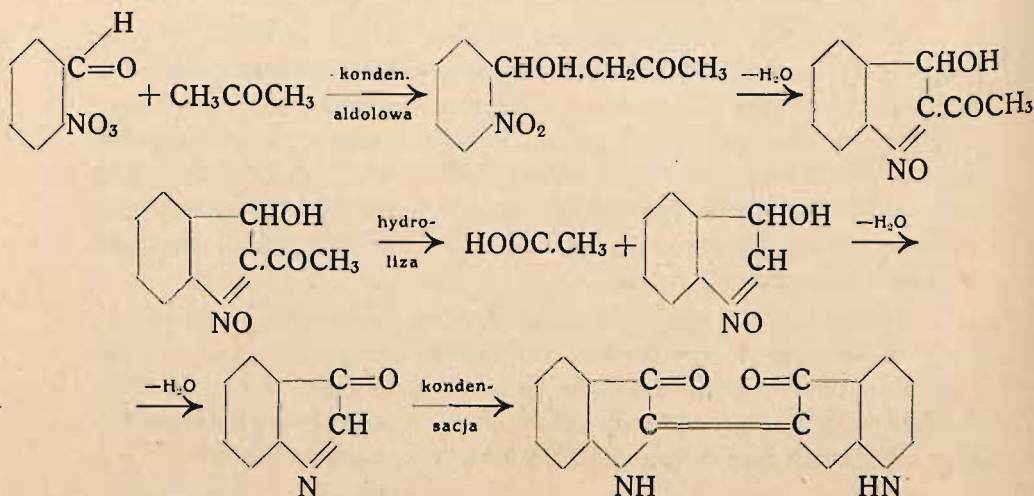
Jeszcze przed ostatecznym rozwiązaniem sprawy budowy indyga znane były przypadki jego sztucznego otrzymania, tak np. wytworzono ten barwnik, działając na indol ozonem (N e n c k i, 1874). Zasługa dokładnego opracowania indyga i pokrewnych mu związków pod względem własności i budowy przypada w udziale B a e-

yerowi (1878). On również dokonał syntez, które stały się pierwszymi metodami przemysłowej fabrykacji indyga. Syntezy te, mające obecnie znaczenie tylko historyczne, są nast.:

1. Z kwasu o-nitrocynamonowego przez kwas o-nitropropiołowy, który, ogrzewany z alkalkjami w obecności glikozy jako środka redukującego, przechodzi w indygo:

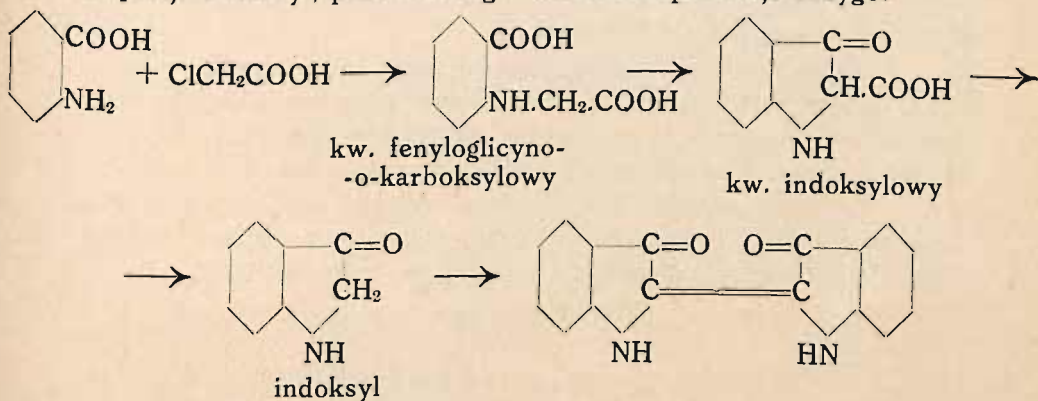


2. Z aldehydu o-nitrobenzoesowego i acetonu pod działaniem alkalkjów:

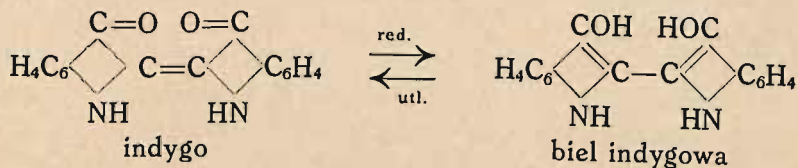




Metoda techniczna, stosowana obecnie, stanowi odmianę sposobu, podanego w swoim czasie przez Heumanna (patrz str. 554), różnica bowiem polega na tem, że wchodzi tu w grę nie fenyloglicyna, lecz jej ortokarboksylowa pochodna. Ta wytwarza się łatwo przez współdziałanie kwasu antranilowego z kwasem jednochloroocetowym. Kwas fenyloglicyno-karboksylowy, stapiany z wodorotlenkami alkalicznymi, przechodzi w kwas indoksylowy, a ten, tracąc  $\text{CO}_2$  daje indoksyl, przez którego utlenienie powstaje indygo:



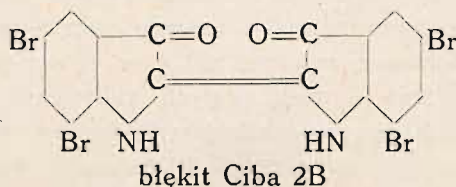
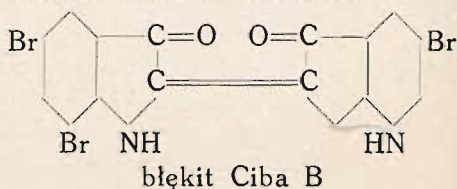
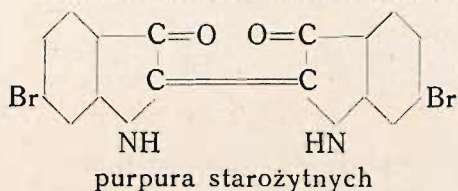
Błękit indygowy jest to granatowy proszek krystaliczny, zdolny do sublimacji, topn. w temp.  $390 - 392^\circ$ ; jego para posiada barwę purpurową. Nie rozpuszcza się w wodzie, alkoholu, eterze, jest natomiast mniej lub więcej rozpuszczalny w chloroformie, naftalenie, anilinie, nitrobenzenie i wielu innych związkach aromatycznych. Pod względem chemicznym wykazuje własności dwoiste: słabo zasadowe i słabo kwaśne. Cechą wielkiej wagi jest jego zdolność przechodzenia pod wpływem środków redukujących w biel indygową, która już tlenem powietrza utlenia się zpowrotem na błękit indygowy:



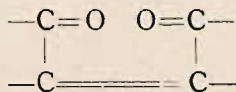
Biel indygowa, związek o charakterze kwaśnym, rozpuszcza się dobrze w alkaliach, tworząc sole, które mogą być wyodrębnione

w postaci stałej. Zawiesina indyga w wodzie z dodatkiem alkaliów, zadana hydrosiarczynem sodowym lub innymi środkami redukującymi, przechodzi do roztworu jako biel i stanowi kade indygową. Zanurzona w niej tkanina, poddana następnie działaniu powietrza, zabarwia się na niebiesko. Indygo posiada bardzo znaczne, lecz już zwężone w porównaniu z czasami dawniejszemi, wskutek konkurencji innych barwników, zastosowanie w pierwszym rzędzie do farbowania bawełny, a także i wełny; służy też jako materiał wyjściowy do wyrobu pewnych pochodnych.

Ze wspomnianych pochodnych zwrócimy uwagę na bromki indyga, otrzymywane przez działanie bromu na roztwór błękitu indygowego przeważnie w nitrobenzenie: 6,6'-dwubromoindygo jest identyczne z purpurą starożytnych, wydobywaną ze ślimaków purpurowych (*Murex brandaris*), 5,7,5'-trójbromoindygo nosi nazwę błękitu Ciba B, a 5,5',7,7'-czterobromoindygo nazywa się inaczej błękitem Ciba 2B. (Wyraz Ciba pochodzi od Chemische Industrie Basel).

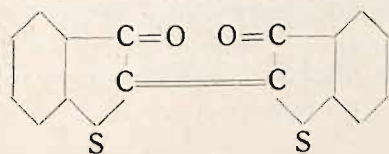


Indygoidami nazywamy związki o charakterze barwników kadziowych, zawierające ten sam układ chromoforowy, jaki znajduje się w indygu:

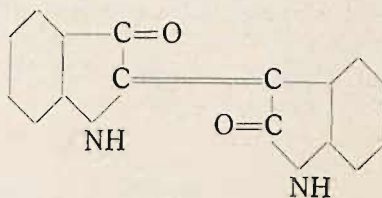


Połączenia te ujmują w trzy gromady: tioindygo (patrz str. 547) wraz z pochodnymi, niesymetryczne indygoidy i produkty konden-

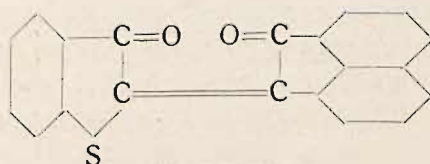
sacji izatyny, tioindoksyli i innych z chinonami lub fenolami. Jako ich przykłady podajemy:



tiorubryl  
czerwien indygowy



indirubin



skarlat Ciba

### Barwniki siarkowe.

Pod nazwą barwników siarkowych rozumiemy materiały zdolne do farbowania, otrzymywane z najróżnorodniejszych produktów organicznych przez ogrzewanie ich bądź z siarką, bądź z siarczkami alkalicznymi, bądź wreszcie z obiema temi substancjami wspólnie. Są to z nielicznymi wyjątkami proszki koloidalne, stanowiące przeważnie nie pojedyncze indywidua chemiczne, lecz mieszaniny związków o składzie w dużej mierze zależnym od warunków fabrykacji. O budowie chemicznej barwników siarkowych wiemy dotychczas tak mało, że racjonalna szczegółowa ich klasyfikacja nie jest możliwa. Można ująć je w jedną gromadę, licząc się z ogólnym sposobem otrzymywania oraz, co praktycznie jest bardzo ważne, z faktem, że wszystkie poddają się łatwo redukcji, polegającej na przejściu, zawartej w nich siarki, w grupę SH, a zredukowane, również łatwo utleniają się na związki pierwotne. Dzięki powyższemu barwniki siarkowe rozpuszczają się w roztworach siarczków alkalicznych, które (rzadziej bywa stosowany hydrosiarczyn sodowy) redukują je na leukozwiązki. Te ciągną na bawełnę bez żadnej zaprawy, a gdy poddamy tkaninę działaniu powietrza, barwnik regeneruje się na niej trwale.



Pierwsze barwniki siarkowe zostały wytworzone przez Croissant'a i Bretonnière'a (1873), jednakże szybki i bardzo znaczny rozwój ich produkcji i zużycia jako barwników do farbowania bawełny dzięki ich dodatnim cechom oraz taniości datuje się dopiero od czasu (1893), gdy z p-aminofenolu została otrzymana czerń Vidala.

Obecnie są stosowane w praktyce barwniki niebieskie i czarne, uważane za pochodne tiowufenyloaminy, oraz żółte i brunatne, wywodzące się z tiazolu.

Największe znaczenie posiadają pewne barwniki niebieskie, jak np., błękit bezpośredni, otrzymywany z dwumetyloamino-p-hydroksydwufenyloaminy, i błękit hydronowy, poważny konkurent indyga, powstający z karbazolu i nitrozofenolu, ogrzewanych w roztworze alkoholowym z wielosiarczkiem sodowym.

## ALKALOIDY.

Alkaloidy są to azotowe zasady roślinne o budowie złożonej, a często nawet bardzo skomplikowanej. Ich rozpowszechnienie w państwie roślinnym jest szerokie; osobiście często występują alkaloidy w rozmaitych częściach roślin dwuliścieniowych, a pośród nich wysuwają się pod tym względem na plan pierwszy rodziny toinowatych (Apocynaceae), makowatych (Papaveraceae), psiankowatych (Solanaceae), motylkowatych (Papilionaceae), marzanowatych (Rubiaceae), i jaskrowatych (Ranunculaceae), w których pewnych przedstawicielach znajdujemy po kilka lub więcej, przeważnie spokrewnionych ze sobą, alkaloidów. Związki te występują w postaci soli przeważnie z pospolitszymi kwasami organicznymi, jak kwas octowy, szczawiowy, mlekowy, jabłkowy, winowy i t. p.

Najogólniejszym sposobem wyodrębniania alkaloidów jest wyciąganie ich z roślin zapomocą wody zakwaszonej kwasem solnym lub siarkowym, w której rozpuszczają się jako sole. Po ich rozkładzie działaniem alkaliów zazwyczaj ekstrahują wolne alkaloidy eterem lub chloroformem; w przypadku, gdy alkaloid jest trudno w wodzie rozpuszczalny można go czasami wprost odsączyć, albo, gdy jest lotny z parą wodną, z nią oddestylować. Do stanu pożądaney czy-