

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНІКА  
ІНСТИТУТ ПРИРОДНИЧИХ НАУК**

**Кафедра теоретичної і прикладної хімії**

Затверджено  
на засіданні кафедри теоретичної  
і прикладної хімії  
протокол №\_\_ від\_\_\_\_\_2009 р.

**Методичні вказівки і інструкція  
до виконання лабораторної роботи №4**

з курсу “Хімія барвників”

**АКТИВНІ АЗОБАРВНИКИ**

Методична розробка  
к.х.н., доц. Лучкевича Є.Р.,  
к.т.н., доц. Матківського М.П.

м. Івано-Франківськ  
2009

**Тема:** Активні азобарвники.

**Мета:** освоїти методи синтезу та аналізу активних азобарвників.

**Знати:**

- характеристику активних барвників;
- загальну методику синтезу ароматичних амінів, які містять активну вінілсульфонову групу;
- методи проведення реакції діазотування і азосполучення;
- методи синтезу активних вінілсульфонових барвників;
- методи синтезу активних барвників на основі ціанурхлориду;
- основні методи оцінки якості активних барвників.

**Вміти:**

- проводити реакції діазотування ароматичних амінів;
- проводити реакцію азосполучення;
- синтезувати активні вінілсульфові барвники;
- синтезувати активні барвники на основі ціанурхлориду;
- проводити аналіз якості активних барвників.

**Самостійна робота на занятті.**

1. Виконання тестових завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
2. Виконання лабораторної роботи.
3. Обговорення експериментальних результатів.
4. Обговорення висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

## ЗАГАЛЬНІ ПРАВИЛА РОБОТИ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ

### Порядок роботи

З перших днів роботи в лабораторії студент повинен привчити себе до акуратності та уваги, відсутність яких часто буває причиною недостовірності результатів експерименту, а також може привести до нещасних випадків.

Під час роботи в хімічній лабораторії потрібно знати і виконувати наступні правила:

1. Перед приходом на заняття потрібно ознайомитися з темою за методичним посібником, підручником та конспектом лекцій.

2. Перед виконанням лабораторної роботи потрібно прочитати відповідний опис, підготувати всі прилади та реактиви, необхідні для проведення дослідів, та з'ясувати всі незрозумілі питання у викладача.

3. Потрібно дотримуватися всіх правил безпеки, що вказані в спеціальній інструкції з техніки безпеки та методичному посібнику.

4. На робочому місці потрібно підтримувати чистоту і порядок, не загромождувати сторонніми предметами. Лабораторне обладнання повинне знаходитися в певному порядку, так, щоб його було зручно використовувати.

5. Методичний посібник і книги під час виконання лабораторних робіт потрібно оберігати від попадання на них води і хімічних реактивів. Забороняється ставити склянки з реактивами на книги і зошити.

6. При використанні реактивів потрібно дотримуватися наступних правил:

а) Під час виконання роботи потрібно користуватися незабрудненими реактивами.

б) Не можна брати реактиви і крапельні піпетки з інших штативів. Якщо деякі реактиви і лабораторні обладнання відсутні, потрібно звернутися до інженера лабораторії.

в) Склянки з реактивами загального користування повинні знаходитися на означеному місці, їх не можна переносити на робочі столи.

г) Перш ніж брати реактив з полички, потрібно уважно прочитати етикетку з назвою реактиву, після виконання досліду повернути реактив на те ж місце.

д) Усі склянки з реактивами потрібно тримати закритими і відкривати їх тільки під час досліду; закривати не плутаючи корки, оскільки реактиви при цьому забруднюються.

є) Сухі реактиви відбирати чистим шпателем.

ж) Реактиви, що не були використанні в досліді, не можна знову висипати в склянку з чистим реактивом. Їх потрібно передати інженеру лабораторії.

з) Дорогі та отруйні реактиви (сполуки срібла, ртуті та ін.) після проведення дослідів не можна виливати в раковину. Їх потрібно зливати в окремі склянки.

7. Без дозволу викладача не можна виконувати досліди, яких немає у відповідному посібнику.

### **Заходи безпеки**

1. Усі роботи з отруйними речовинами, речовинами, що мають сильний запах, а також з кислотами, що випаровуються, і кислими розчинами потрібно проводити у витяжній шафі. При виконанні дослідів потрібно використовувати тільки розчини з вказаною концентрацією і дотримуватися рекомендованого дозування.

2. Досліди з легкозаймистими рідинами (вуглеводні, ацетон, діетиловий етер та інші) проводити у витяжній шафі. Категорично забороняється використання відкритого вогню або електронагрівальних приладів з відкритою спіраллю.

3. Розжарені предмети потрібно ставити тільки на азбестовий картон.

4. При роботі з металічним натрієм або іншими лужними металами потрібно остерігатися попадання на них води (можливий вибух!). Зберігати лужні метали потрібно під шаром гасу або вазелінової олії. Різати лужні метали повинен лаборант, і ні в якому разі, не можна кидати обрізки в урну для сміття або раковину.

5. Під час нагрівання розчинів в пробірці потрібно користуватися пробіркотримачем, спрямовуючи отвір пробірки у протилежний від студента та його сусіда напрямок.

6. Не нахилитися над киплячою рідиною або речовинами, що можуть розплавлятися, для запобігання попадання речовини в обличчя.

7. Запах речовин визначати обережно, не нахилиючись над пробіркою і не вдихаючи на повні груди. Направляти пару речовини легким рухом руки.

8. Під час роботи з твердими лугами (подрібненні великих шматків, виготовленні сумішей для плавлення) обов'язково потрібно надягати захисні окуляри. Брати луги потрібно тільки щипцями або пінцетом. Необхідно ретельно прибрати залишки лугу з робочого столу.

9. Під час розбавлення кислот, особливо сірчаної (сульфатної), кислоту потрібно вливати обережно, невеликими порціями, до води, а не навпаки.

10. Якщо під час роботи кислота або луг потрапили на тіло, потрібно змити їх сильним потоком води і звернутися до лаборанта або викладача за допомогою.

11. У лабораторії категорично забороняється палити або споживати їжу.

12. Не можна кидати у водопровідні раковини папір, бите скло, залишки металів.

13. При всіх нещасних випадках необхідно миттєво звернутися до інженера лабораторії або викладача!

## Токсичність реагентів і активних барвників

До токсичних речовин відносяться в першу чергу ароматичні аміни – анілін, толуїдини та інші, нітрит натрію і оксиди нітрогену, які утворюються в процесі діазотування. Деякі аміносполуки, які використовуються для синтезу азобарвників, є канцерогенними речовинами: бензидин, толуїдин, дихлор- і дигідроксибензидин.

*Фізичні і хімічні властивості.* У більшості випадків активні барвники – нелеткі і високотопкі кристалічні продукти. Активні барвники добре розчинні у воді і більшості розчинників. Активні барвники володіють високою реакційною здатністю і в м'яких умовах реагують зі спиртами, амінами, функціональними групами білків і ферментів.

*Токсична дія.* Активні барвники, які використовуються у промисловості, попадаючи в організм у вигляді порошу, викликають токсичну дію. Вони викликають кон'юнктивіти, шкіряні захворювання головним чином відкритих ділянок тіла, які у тяжких випадках поширюються по всьому тілу. Такі захворювання виникають і від контакту з зафарбованими матеріалами. Іноді професійні захворювання можуть виникнути не від самих активних барвників, а від токсичної дії напівпродуктів, проміжних продуктів або каталізаторів чи від небезпечних метаболітів, які утворюються з пігментів в організмі. Так токсичні аміни можуть утворюватися як метаболіти з азобарвників. Особливо небезпечні метаболіти активних барвників похідних бензидину і його гомологів, які володіють канцерогенною дією.

Різні різні активні барвники мають різну токсичність, але в загальному це один з найбільш шкідливих класів барвників. Нижче приведено токсичну дію деяких азопігментів.

*Активний яскраво-червоний 5CX* (порціон яскраво-червоний 5BS) одержують азосполученням діазотованого аніліну з 1,8-амінонафтол-3,6-дисульфокислотою (Аш-кислотою) в содовому розчині з наступною обробкою ціанурхлоридом.

Одноразове введення в кишечник білим мишам  $LD_{50} = 2,1$  г/кг. В картині отруєння переважає пригнічення, малорухливість, сеча забарвлена в колір барвника. При вдиханні порошу в концентрації  $100$  мг/м<sup>3</sup> по 4 години 6 разів на тиждень гине 50% тварин, спостерігаються зміни зі сторони центральної нервової системи, пониження активності лужної фосфатази, альдолази, кількості SH-груп у крові. Гістологічно – проліферація кліткових елементів з'єднувальної тканини в легенях і помірний фібріоз. Вдихання в тих же умовах  $10$  мг/м<sup>3</sup> нерідко знижувало кількість SH-груп у крові і змінювало білковий спектр сировотки крові. Від вдихання повітря, який містить  $4$  мг/м<sup>3</sup> аерозоля барвника, в тих же умовах змін у тварин не виявлено.

*Активний золотисто-жовтий КХ* (проціон жовтий RS) одержують азосполученням діазотованої 2-аміно-4,8-нафталіндисульфоїкислоти з м-толуїдином і наступною обробкою ціанурхлоридом.

Володіє токсичною дією на печінку і порушує видільну функцію нирок. При підшкірному введенні щурам  $LD_{100} = 1,5$  г/кг. При повторному отруєнні щурів через рот дозою  $0,5$  мг/кг спостерігається незначна метгемоглобінія, малокрів'я, поява тілець Гейнца, ретикулоцитоз, лейкоцитоз, збільшення масового коефіцієнту селезінки

При одноразовому підшкірному введенні білим мишам *активного яскраво-червоного 2СХ* (проціон червоний 2BS)  $LD_{50} = 335$  мг/кг. У мертвих тварин багаточисельні крововиливи в легенях.

## **Оформлення результатів лабораторних робіт**

Всі досліді виконуються студентами індивідуально. Результати дослідів потрібно оформити у вигляді звіту. Звіт оформлюють на подвійному (розгорнутому) листі паперу. На титульній сторінці листа розташовують назву лабораторної роботи, вказують прізвище, номер групи, дату виконання лабораторної роботи, прізвище керівника.

У звіті вказують мету роботи, дають перелік приладів, реактивів та посуду, що застосовується при виконанні лабораторної роботи; складають схеми приладів та устаткування, на якому проводять експеримент; вказують умови, в яких виконувалася робота, описують результати дослідження та рівняння хімічних реакцій. Записи повинні бути акуратними, з широким інтервалом між рядками та полями. Рівняння для розрахунків величин, що визначаються в досліді, наводять у загальному вигляді та з підставленими даними. Звіт закінчується висновками та відповідями на запитання, які були поставлені до кожного досліді і лабораторної роботи.



## ВСТУП

Барвниками називаються органічні сполуки, що мають здатність інтенсивно поглинати і перетворювати енергію електромагнітного випромінювання в видимій частині спектра, та використовуються для надання цієї здатності іншим тілам.

Одним з найбільш перспективних на сьогоднішній день класів барвників є активні барвники. Активні барвники - це добре розчинні у воді солі органічних кислот або основ, що містять активні групи, атоми, зв'язки, які під час фарбування легко відщеплюються або розриваються і за рахунок яких утворюються ковалентні зв'язки між барвником та матеріалом. Завдяки хімічному зв'язку, при якому барвник стає частиною макромолекул волокна, забарвлення активними барвниками стійкі до прання і інших мокрих обробок, а також до тертя та дії розчинників, вживаних в процесі хімічного чищення одягу.

В більшості випадків активні барвники використовуються для фарбування целюлозних, білкових і деяких синтетичних волокон. Найбільш важка проблема виникає при фарбуванні целюлозних волокон, адже для цього потрібні барвники, які повинні відповідати особливим структурним особливостям, тобто прямі барвники. Зазвичай, це поліазобарвники, тому у більшості випадків утворюються тільки тьмяні відтінки. Крім того, прямі барвники мають досить низьку або середню стійкість до мокрих обробок, оскільки зв'язок з волокном здійснюється тільки за рахунок фізичних сил (субстантивності). Льодяні і кубові барвники володіють високими стійкостями до мокрих обробок, але вони дають тьмяні відтінки і вимагають спеціальної техніки при їх використанні. Тому необхідно було знайти кращий тип барвників саме для целюлозних волокон.

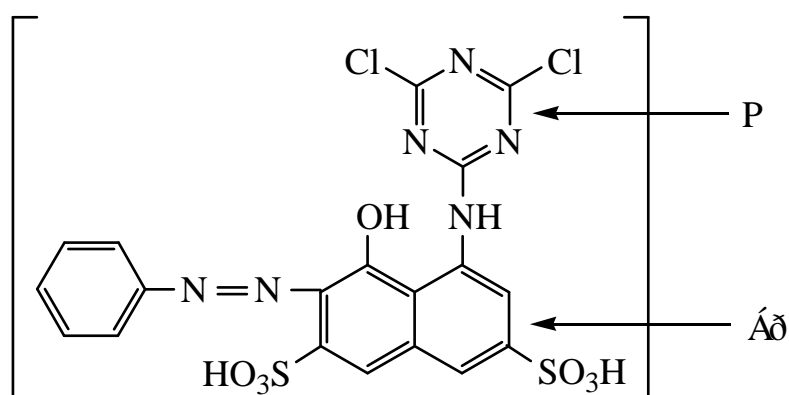
Ідея зв'язування барвників з волокном хімічним зв'язком з'явилася достатньо давно, тому було проведено багаточисельні спроби зв'язати барвник з целюлозою. Вперше така спроба була здійснена ще в 1895 р., коли Крос і Бівен здійснили естерифікацію целюлози бензоїлхлоридом,

нітруванням в бензенове ядро, наступним відновленням, діазотуванням і азосполученням з компонентами типу диметиланіліну. Але в більшості випадків, коли вдавалося реалізувати такий зв'язок, умови були настільки жорсткими, що проходило руйнування целюлози.

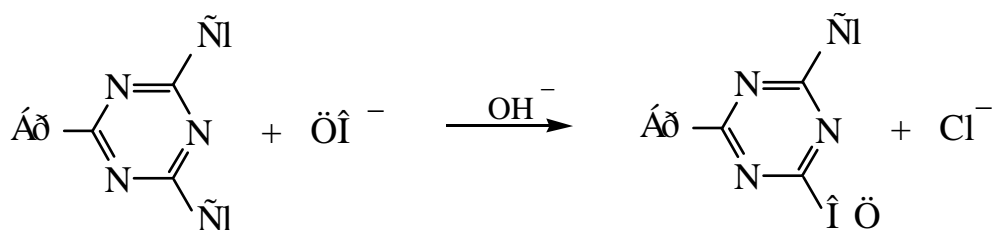
Перший практичний успіх було досягнуто в 1954 р. Раті і Стефеном (фірма ICI), які встановили, що барвники, які містили дихлортриазинову групу, реагують з целюлозою в лужному середовищі в м'яких умовах, і при цьому волокно не руйнується. В 1956 р. фірма ICI випустила перші активні барвники: жовтий, червоний і синій.

На сьогоднішній час синтезовано велику групу активних структур, багато з яких знайшли практичне застосування.

Для активних барвників характерна присутність особливих реакційних груп, за допомогою яких вони в процесі фарбування вступають в реакцію з OH, NH<sub>2</sub> і іншими групами волокон. Одним з простих активних барвників є Проціон яскраво-червоний М2Б:

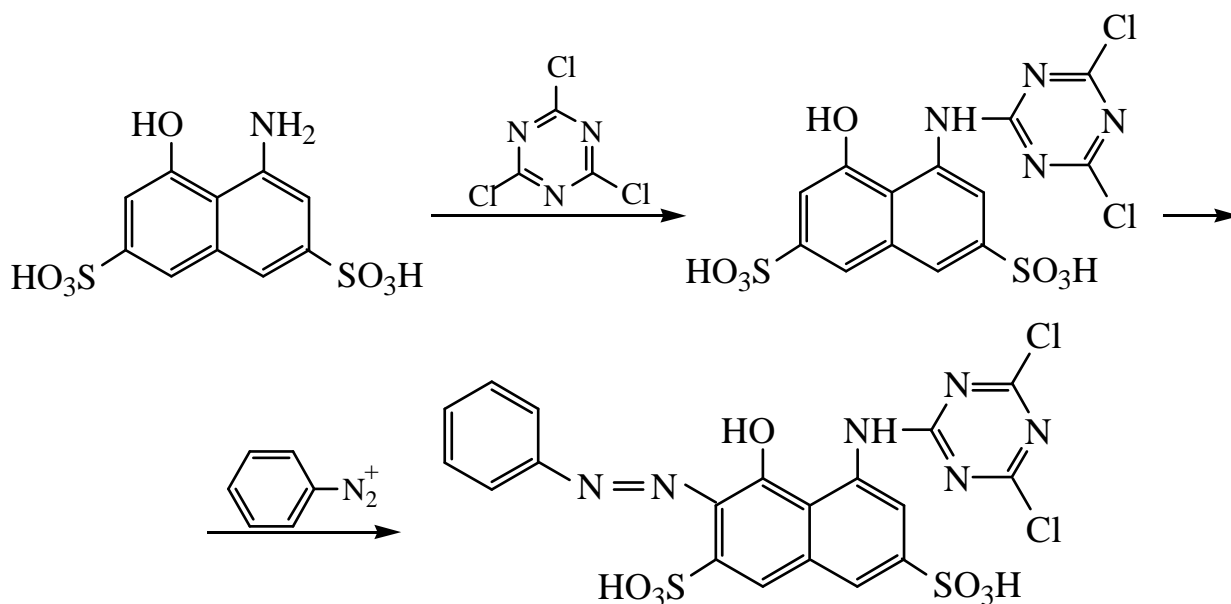


У молекулах активних барвників розрізняють дві головні частини, узяті у формулі Проціона яскраво-червоного М2Б в квадратні дужки і відмічені буквами Br і P. Br - частина молекули від якої залежить колір барвника; її називають хромофорною системою, а P - реакційна група, завдяки якій активний барвник зв'язується з волокном за механізмом нуклеофільного заміщення S<sub>N</sub>2, наприклад:

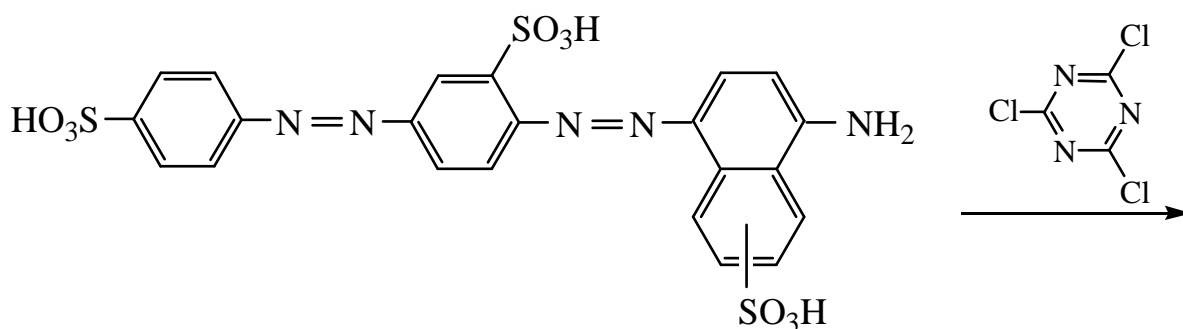


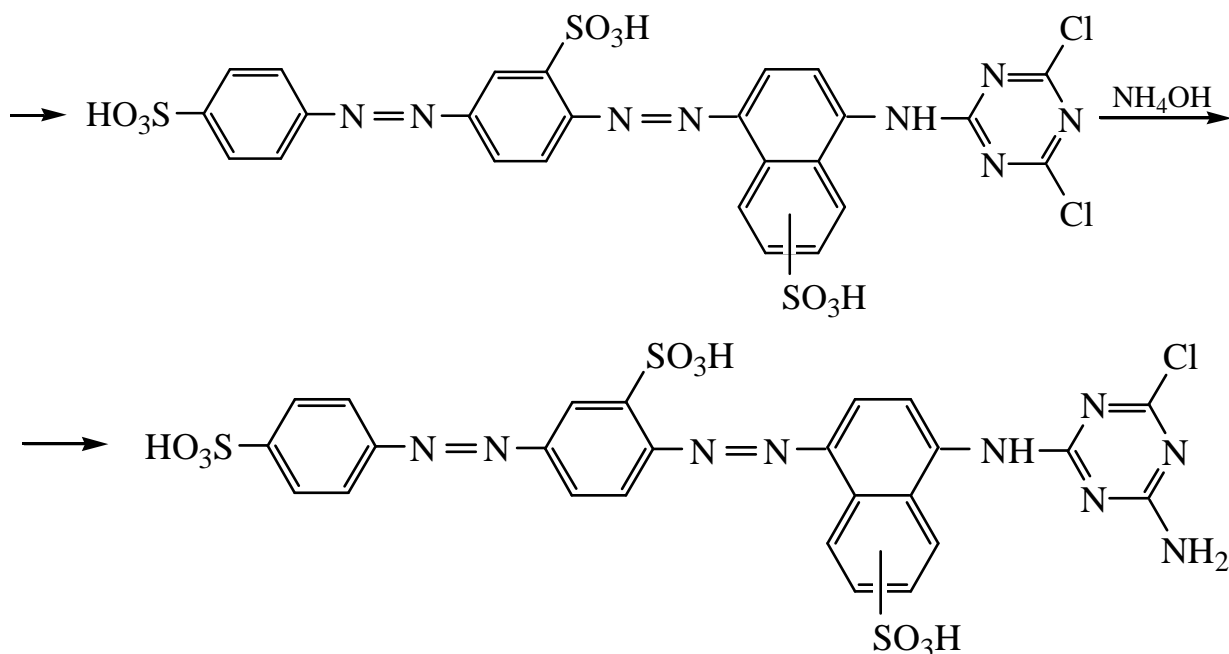
Тут  $\text{CO}^-$  целюлоза в іонізованій формі, в якій вона реагує з активними барвниками.

Існує два шляхи отримання активних трихлорціанурових барвників. Найбільш економічний метод полягає в введенні активної групи в діазо- або азоскладову і подальшим синтезом азобарвника. Другий шлях приєднання активного угруповання до азобарвника, який містить вільну аміногрупу. Нижче наведено два шляхи синтезу.



Проціон яскраво-червоний

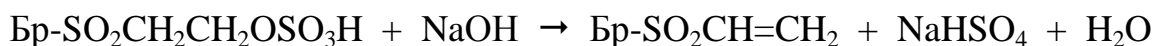




Інший клас активних барвників - це активні вінілсульфононі барвники, які запропонувала фірма Hoechst, що містять групу:



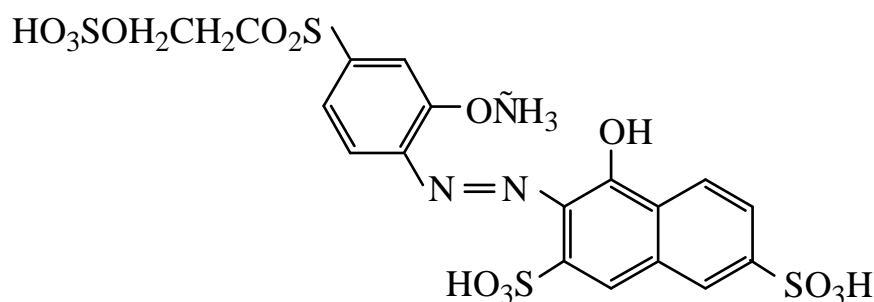
У лужному середовищі проходить гідроліз з утворенням активної вінілсульфонової групи,



що здатна, наприклад, з целюлозою давати ковалентний зв'язок

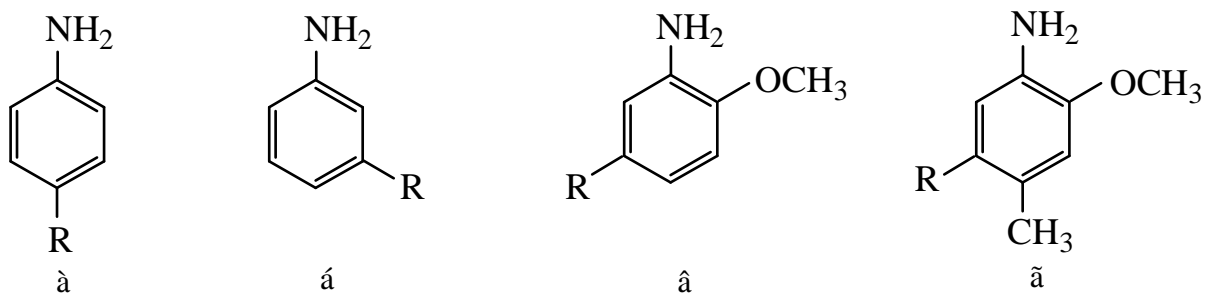


Прикладом такого барвника є Активний ясно-червоний 4ЖТ:



Активний ясно-червоний 4ЖТ

Для синтезу активних вінілсульфононих барвників використовуються кілька шляхів: введення активної групи в азоскладову, в діазоскладову і у готовий барвник. Для азобарвників, найчастіше, використовують активні групи, що введені в барвник через діазоскладову. Найбільш часто зустрічаються активні барвники із наступними діазоскладовими



де: R - SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>H

а – моносультат 4-β-оксіетилсультфоніланіліну (сірчаноокислий естер 4-β-оксіетилсультфоніланіліну);

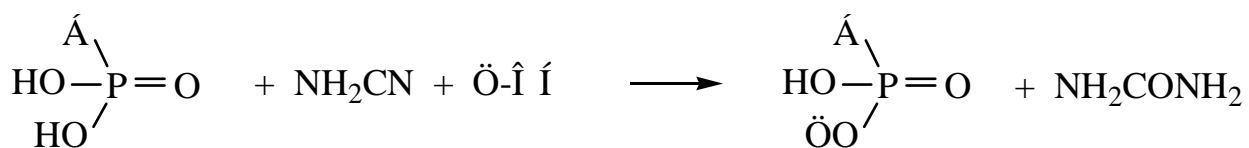
б - моносультат 3-β-оксіетилсультфоніланіліну (сірчаноокислий естер 3-β-оксіетилсультфоніланіліну);

в - моносультат 4-β-оксіетилсультфоніл-2-аміноанізолу (сірчаноокислий естер 4-β-оксіетилсультфоніл-2-аміноанізолу);

г - моносультат 4-β-оксіетилсультфоніл-2-аміно-5-метиланізолу (сірчаноокислий естер 4-β-оксіетилсультфоніл-2-аміно-5-метиланізолу).

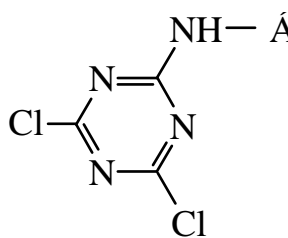
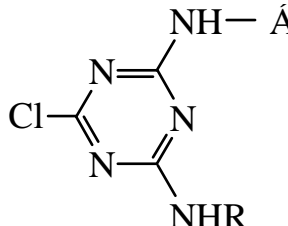
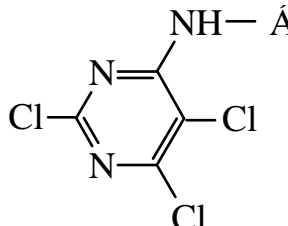
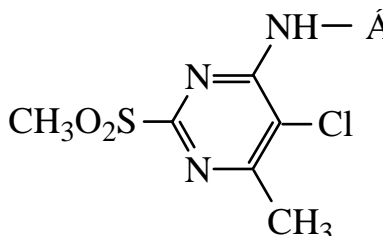
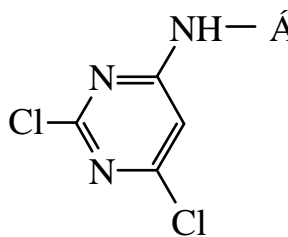
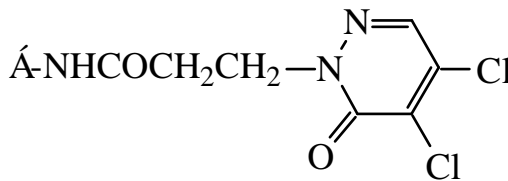
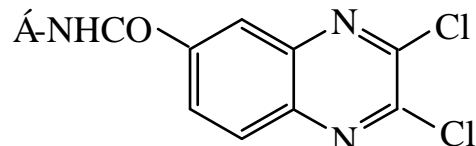
Амін (а) використовується для синтезу неметалізованих барвників, (б, в і г) для отримання неметалізованих і оміднених барвників.

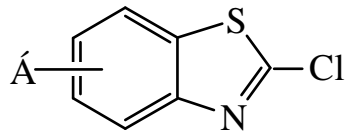
Трихлорціанурові і вінілсультфонові активні барвники вимагають м'яких лужних умов для проходження реакції з бавовною. Барвники – Проціони Т, які запропонували в 1979 р., реагують з целюлозою в нейтральному середовищі:



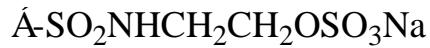
Крім вказаних активних барвників було синтезовано значну кількість інших, структурні формули і торгові назви основних типів яких приведені в таблиці.

## Основні типи активних барвників для целюлози

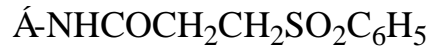
Формула	Торгова назва
	Проціон Активний Х
	Проціон Н Цибакрон Активний
$\text{A-SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$	Ремазол, Активний Т
	Реактон Дримарен
	Левафікс Р
	Реактофіл
	Примазин
	Левафікс Е



Елізіан

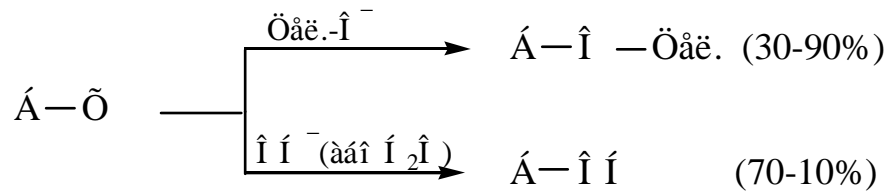


Левафікс

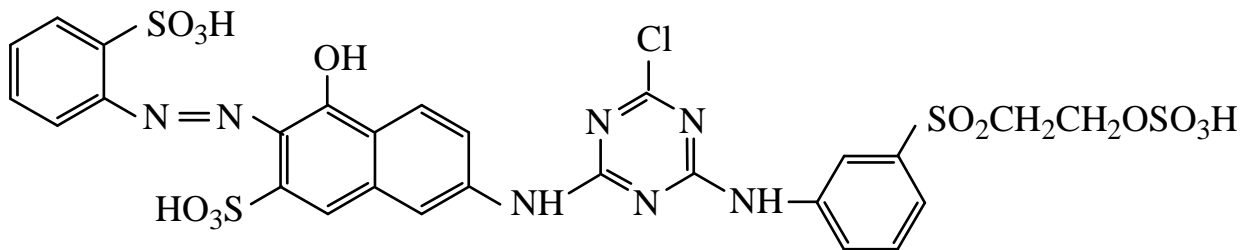


Солідазол

Зрозуміло, що при фарбуванні будь-якими активними барвниками з целюлозою ніколи не реагує весь барвник; конкуруючою реакцією є взаємодія барвника з водою:



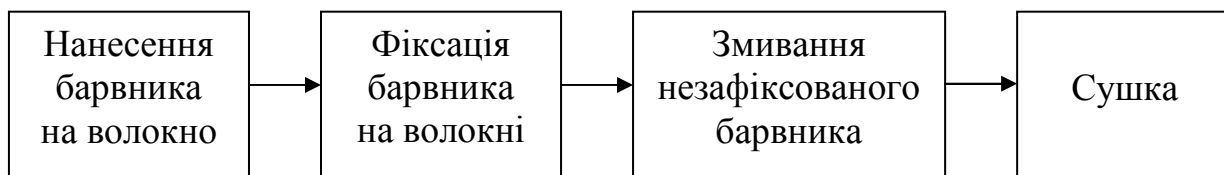
Утворення «неактивного» барвника Б-ОН, який не зафіксований на волокні, для забезпечення стійкості до мокрих обробок, вимагає проводити ретельну промивку волокна після фарбування. Необхідність утилізації зафарбованих промивних вод є суттєвим недоліком активних барвників. Для збільшення ступеня фіксації активних барвників у молекулу барвника вводять кілька активних груп, як правило, різної природи, які відповідно фіксуються на волокні при різних умовах. Прикладом таких барвників можуть бути похідні трихлорціануру, в яких один хлор заміщений на молекулу барвника, а другий, наприклад, на залишок аміну з вінілсульфоновою групою.



Активні барвники дають яскраве забарвлення, яке стійке практично до всіх видів зовнішніх впливів. Окрім того, вони фарбують при відносно невисоких температурах (35-50°C), що сприяє збереженню розмірів матеріалу для фарбування (наприклад, шкіри).

Після появи активних барвників стало можливим зафарбовувати текстильні волокна барвниками, які містять практично будь-яку хромофорну систему. Найбільш економічно вигідним виявилось використання азосполук, похідних антрахінону і фталоціаніну, які і стали основою всіх товарних марок активних барвників. Азобарвники дають дуже широку гаму кольорів від зеленкувато-жовтого до чорного. Похідні антрахінону забарвлюють в яскраві сині і зелені кольори, а сульфокислоти комплексів купруму і ніколу фталоціаніну використовують для отримання бірюзових відтінків, а в сумішах з жовтими барвниками, - яскраво-зелених.

Схема використання активних барвників достатньо проста,



що зумовило їх широке використання.

Сучасний етап розвитку хімії барвників вимагає суттєвого зниження їх токсичності, аж до випуску барвників, які можна використовувати у харчовій промисловості. Інша тенденція – зниження енергозатрат за рахунок проведення процесу фарбування при більш низьких температурах.



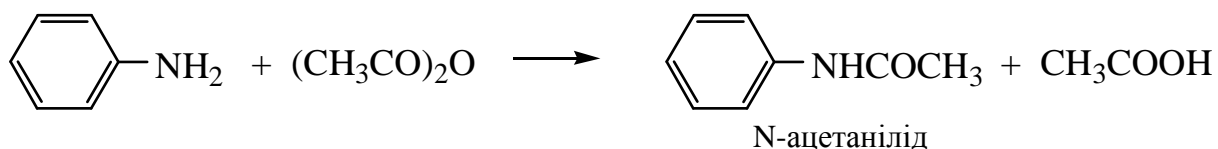
## Частина 1

## СИНТЕЗ АРОМАТИЧНИХ АМІНІВ З АКТИВНОЮ

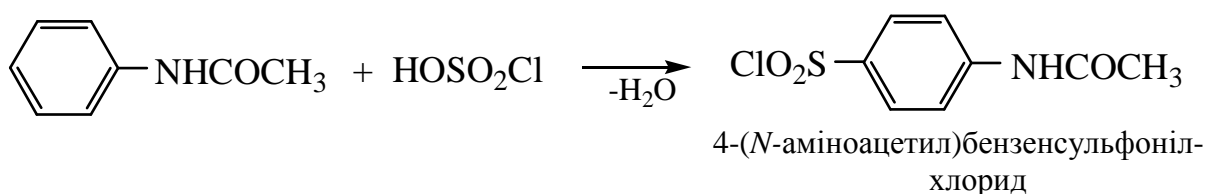
## ВІНІЛСУЛЬФОНОВОЮ ГРУПОЮ

У практиці хімічних підприємств використовується наступна схема отримання діазоскладових з активною групою:

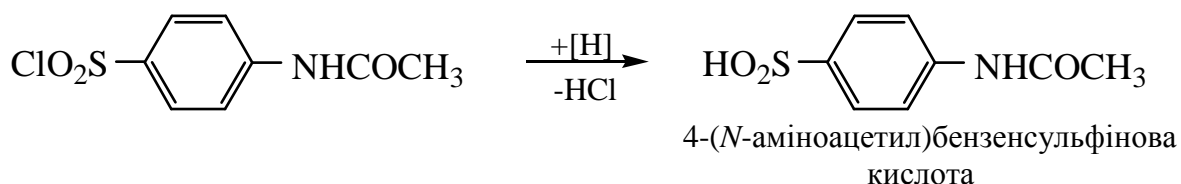
## 1. Ацилювання аміногрупи



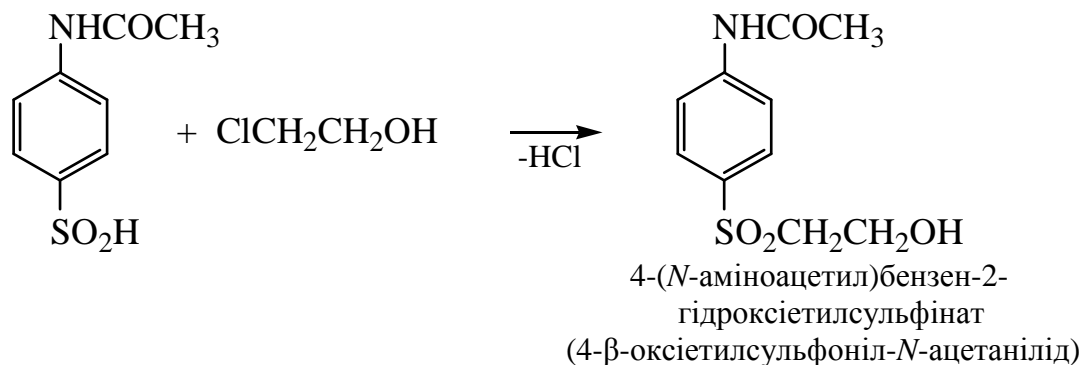
## 2. Сульфохлорування ацильного похідного



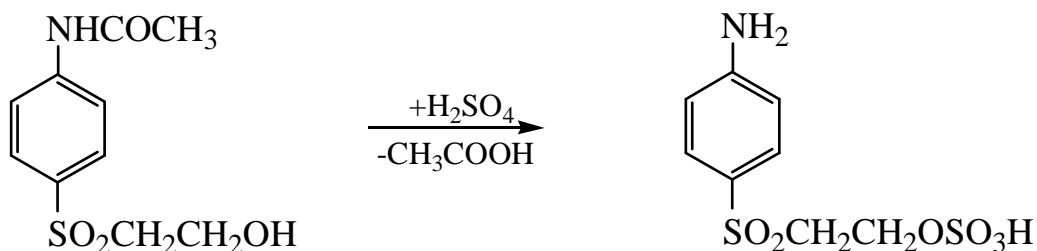
## 3. Відновлення сульфохлориду



## 4. Оксіетилування сульфінової кислоти



## 5. Деацилювання і сульфування



Така схема утворення із аніліну 4-амінобензенсульфонілетилсульфату (сірчаноокислого ефіру 4- $\beta$ -оксіетилсульфоніланіліну – надалі естеру аніліну) аналогічна, з незначними змінами і для утворення інших естерів.

## Робота №1

### **Ацилювання аміногрупи**

Розглянемо більш детально технологію отримання естерів. Під ацетилюванням або, як в даному випадку, ацилюванням розуміється взаємодія аміногрупи з ацетилюючим агентом з утворенням амідної, сульфамідної та інших груп в залежності від природи ацетилюючого агента. В більшості випадків утворений зв'язок є досить слабим і легко може руйнуватися - гідролізуватися. Виходячи з цього ацетилювання використовують, як для постійного, так і для тимчасового захисту аміногрупи. Найпростіші ацетилюючі агенти - органічні кислоти, більш активні - ангідриди органічних кислот, ще активніші - хлорангідриди. У випадку ацетилювання аніліну, використання оцтової кислоти вимагає значного її надлишку (до 10-кратного) і високих температур (до 180°C). При використанні оцтового ангідриду можна суттєво знизити температуру реакції. Теоретичне співвідношення анілін:оцтовий ангідрид 1:1, але на практиці використовують співвідношення 1:2. Очевидно, що для проведення синтезу необхідно знати концентрацію реагентів.

### Методика

#### визначення концентрації аніліну

##### *Реактиви:*

Хлоридна кислота, конц.

Бромистий калій

Нітрит натрію, 0,5 н

### Проведення аналізу

10-12 г аніліну поміщають в мірну колбу на 500 мл, додають 25 мл HCl (конц.), доводять до мітки дистильованою водою (осад розчиняється). Відбирають піпеткою 50 мл розчину, зливають в склянку на 250 мл, додають 100 мл води, 10 мл концентрованої хлоридної кислоти, 2 г KBr (обов'язково) і титрують 0,5% розчином нітриту натрію при температурі 15°C. Індикатор - йодкрохмальний папір. Витримка 10 хв.

### Обробка результату

$$w = \frac{93,13 \cdot 0,5 \cdot K \cdot V_{\text{NaNO}_2} \cdot 100 \cdot 500}{m \cdot 50 \cdot 1000} = \frac{45,465 \cdot K \cdot V_{\text{NaNO}_2}}{m}$$

äå:  $V_{\text{NaNO}_2}$  - і á°ì NaNO<sub>2</sub>, üêèé âèððà÷ái î í à òèððóââì í ü, ì ë;

m - наважка аніліну, г;

K- поправочний коефіцієнт розчину NaNO<sub>2</sub>.

### Методика

#### визначення концентрації оцтового ангідриду.

#### *Реактиви:*

Анілін свіжоперегнаний, 3%-ний розчин;

Піридин свіжоперегнаний;

Гідрат оксиду натрію, 0,5 н розчин;

Фенолфталеїн, 1% спиртовий розчин;

Спирт етиловий ректифікований;

Вода дистильована.

#### *Проведення аналізу.*

5-10 мл оцтового ангідриду поміщають в капельницю з притертою піпеткою і зважують з похибкою не більше 0,0002 г. Потім приблизно 1 мл оцтового ангідриду за допомогою піпетки переносять з капельниці в конічну колбу ємністю 250 мл, куди попередньо наливають 100 мл води і 0,5 мл піридину. Капельницю і піпетку зважують і за різницею мас вираховують наважку оцтового ангідриду. Вміст колби ретельно перемішують до повного

розчинення оцтового ангідриду і через 5 хв. титрують розчином їдкого натру в присутності фенолфталеїну.

У другу конічну колбу ємністю 250 мл наливають 100 мл розчину аніліну і вносять 2 мл оцтового ангідриду. Колбу закривають, ретельно перемішують (при цьому випадає білий осад ацетаніліду) і титрують розчином їдкого натру в присутності фенолфталеїну.

Вміст оцтового ангідриду в % (w) обчислюють за формулою:

$$w = \left( \frac{V_1}{m_1} - \frac{V_2}{m_2} \right) \cdot 2 \cdot 0,0255 \cdot 100$$

де:  $V_1$  - об'єм точно 0,5 н розчину їдкого натру, який витрачено на перше титрування, мл;

$m_1$  - маса наважки оцтового ангідриду, який використано для першого титрування, г;

$V_2$  - об'єм точно 0,5 н розчину їдкого натру, який витрачено на друге титрування, мл;

$m_2$  - маса наважки оцтового ангідриду, який використано для другого титрування, г;

0,0255- маса оцтового ангідриду, яка відповідає 1 мл точно 0,5 н розчину їдкого натру, г.

За результат приймають середнє арифметичне двох паралельних аналізів.

### Ацетилювання аніліну

#### *Реактиви:*

Анілін;

Оцтовий ангідрид.

#### *Проведення аналізу.*

В 3-х горлу колбу ємністю 250 мл, споряджену термометром і зворотнім холодильником, заливають анілін (40,8 г 100%) і повільно додають оцтовий ангідрид (48,6 г 100%). Швидкість заправки оцтового ангідриду ведеться з таким розрахунком, щоб температура в масі не перевищувала

60°C. Якщо температура перевищує 60°C припиняють подачу оцтового ангідриду або поміщають колбу у ванну з холодною водою. Після закінчення придачі оцтового ангідриду масу нагрівають на гліцериновій ванні до 98-102°C і дають витримку при цій температурі протягом 1 години.

Після закінчення витримки зворотній холодильник заміняють прямим і при нагріванні починають відганяти оцтову кислоту. Після відгонки 10 мл погону, нагрів припиняють, реакційну масу охолоджують до 80°C і повільно виливають при постійному помішуванні на 300 мл води, до якої додано 100 г льоду. Масу продовжують розмішувати до отримання однорідної суспензії. Суспензію фільтрують на колбі Бунзена через воронку Бюхнера і сушать.

Отримують 45-55 г ацетаніліду. Для обчислення виходу і подальшої роботи необхідно знати вміст основної речовини в отриманому продукті.

#### Методика

##### визначення концентрації ацетаніліду

###### *Реактиви:*

Кислота хлоридна;

Нітрит натрію, 0,5 н;

Вода дистильована.

###### *Проведення аналізу.*

Наважку масою 2 г сухого ацетаніліду, взяту з точністю до 0,0002 г, вносять в конічну колбу, ємністю 250 мл, додають 25 мл хлоридної кислоти, 100 мл дистильованої води, приєднують зворотній холодильник до колби і вміст колби кип'ятять протягом 1 год. Холодильник промивають невеликою кількістю води, розчин в колбі охолоджують до кімнатної температури і переносять у склянку.

Розчин у склянці при 20°C титрують 0,5 н розчином нітриту натрію. Кінець титрування визначають за появою слабо-синьої плями на йодкрохмальному папері, що зберігається при повторному нанесенні проби через 5 хвилин.

Концентрацію ацетаніліду обчислюють за формулою:

$$w = \frac{0,06768 \cdot V \cdot K \cdot 100}{m}$$

де: 0,06768 - кількість ацетаніліду, що відповідає 1 мл точно 0,5 н розчину нітриту натрію;

V - об'єм 0,5 н розчину нітриту натрію, витрачений на титрування, мл;

m - маса наважки ацетаніліду, г.

### Сульфохлорування ацетаніліду

Сульфохлорування ведуть в 4-х горлій колбі ємністю 500 мл, спорядженій термометром і зворотнім холодильником. В колбу загрузають 290 мл технічної хлорсульфонової кислоти. При роботі з хлорсульфоновою кислотою необхідно особливо обережно дотримуватись правил техніки безпеки, використовуючи засоби індивідуального захисту і тільки сухий лабораторний посуд.

При перемішуванні загрузають 54,6 г (в перерахунку на 100%) ацетаніліду слідкуючи, щоб температура в колбі не перевищувала 40°C. Після закінчення придачі всього ацетаніліду реакційну масу нагрівають до 60°C і витримують при цій температурі протягом 4 годин. Після закінчення витримки реакційну масу охолоджують до 25°C і поволі виливають в склянку, об'ємом 1 л, в якій знаходиться 500 мл води і 300 г льоду. Вміст склянки розміщується до отримання однорідної суспензії. Якщо температура реакційної маси в кінці виділення перевищує 5°C додають ще 50 г льоду.

Суспензію сульфохлориду ацетаніліду фільтрують під вакуумом на колбі Бунзена через воронку Бюхнера, ретельно віджимають, промивають в три прийоми охолодженою водою і знову ретельно віджимають. Осад зважують і аналізують на вміст сульфохлориду ацетаніліду.

### Методика

#### визначення вмісту сульфохлориду ацетаніліду

#### *Реактиви:*

Морфолін, 0,5 н розчин в діоксані;

Діоксан;

Кислота нітратна, 1:1;

Меркурій оксонітрат;

Дифенілкарбазид.

*Проведення аналізу.*

1. Визначення загального хлору

Наважку продукту 0,2-0,5 г, взяту з точністю до 0,0002 г, вносять у стакан ємністю 150 мл, додають 20 мл 0,5 н розчину морфоліну в діоксані. Закривають склянку чашкою Петрі і витримують на водяній ванні 15 хв при 50-60°C. Потім розчин переносять у мірну колбу на 250 мл і доводять до мітки дистильованою водою, підкисленою до рН 2,5-3 нітратною кислотою. Після цього розчин із мірної колби фільтрують через беззольний фільтр "біла стрічка".

В колбу для титрування переносять піпеткою 25 мл фільтрату, додають 75 мл дистильованої води, нітратну кислоту до рН 2,5-3 за універсальним індикаторним папером, 20 крапель розчину дифенілкарбазиду і титрують вміст колби 0,01 н розчином меркурій нітрату до переходу забарвлення індикатора від жовтого до бузкового.

2. Приготування холостої проби

В колбу ємністю 250 мл вносять 2 мл розчину морфоліну в діоксані, 98 мл дистильованої води, нітратну до рН 2,5-3, 20 крапель індикатора дифенілкарбазиду і титрують 0,01 н розчином меркурій нітрату до переходу забарвлення індикатора від жовтого до бузкового.

Вміст загального хлору в % ( $w_1$ ) обчислюють за формулою:

$$w_1 = \frac{35,45 \cdot N \cdot (V - V_x) \cdot K \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25 \cdot 1000} = \frac{35,45 \cdot N \cdot (V - V_x) \cdot K}{m}$$

де: N - нормальність меркурій нітрату;

V - об'єм меркурій нітрату, який витрачено на титрування проби;

$V_x$  - об'єм меркурій нітрату, який витрачено на титрування холостої проби;

K - поправочний коефіцієнт 0,01 н розчину меркурій нітрату;

m - наважка проби, г.

### 3. Визначення мінерального хлору

Наважку продукту близько 1 г, зважену з точністю до 0,002 г вносять у склянку на 250 мл і розчиняють в 5 мл охолодженої до +5 - +8°C дистильованої води. Потім в склянку додають 70 г помеленого льоду, нітратну кислоту до рН 2,5 за універсальним індикаторним папером, 20 крапель розчину дифенілкарбазиду і титрують вміст склянки 0,01 н розчином меркурій нітрату до переходу забарвлення індикатора від жовтого до бузкового.

Вміст мінерального хлору в % ( $w_2$ ) обчислюють за формулою:

$$w_2 = \frac{35,45 \cdot N \cdot V \cdot K \cdot 100}{m \cdot 1000} = \frac{35,45 \cdot N \cdot V \cdot K}{m \cdot 10}$$

де: N - нормальність меркурій нітрату;

V - об'єм меркурій нітрату, який витрачено на титрування проби, мл;

K - поправочний коефіцієнт 0,01 н розчину меркурій нітрату;

m - наважка проби, г.

Вміст основної речовини в сульфохлориді ацетиланіліду в % ( $w_3$ ) обчислюють за формулою:

$$w_3 = (w_1 - w_2) \frac{M}{35,45}$$

де: M - молекулярна маса сульфохлориду ацетиланіліду.

### Методика

#### визначення концентрації бісульфіту (гідрогенсульфіту) натрію.

#### *Реактиви:*

Гідроксид натрію, розчин 1н;

Фенолфталеїн, 1%-ний спиртовий розчин.

#### *Проведення аналізу.*

Приготування розчину А: Зважити 30 г розчину бісульфіту натрію і перенести в мірну колбу ємністю 1000 мл, довести дистильованою водою до мітки.



Взяти 100 мл розчину А, додати 2-3 краплі фенолфталеїну і титрувати розчином гідроксиду натрію.

Вміст бісульфіту натрію в перерахунку на  $\text{SO}_2$  обчислюють за формулою:

$$w = \frac{64,07 \cdot V}{m}$$

де:  $V$  - об'єм 1 н NaOH, який витрачено на титрування, мл;

$m$  - наважка розчину бісульфіту натрію, г;

64,07 - еквівалентна маса  $\text{SO}_2$ .

### **Відновлення сульфохлориду ацетаніліду**

У 4-х горлу колбу, споряджену електродами рН-метра, загрузають 89,9 г бісульфіту натрію (в перерахунку на 100%) і дозують 40% розчин їдкою натру до встановлення рН 7,5-8. При температурі 30-35°C в колбу загрузають попередньо розтертий сульфохлорид ацетаніліду, підтримуючи величину рН реакційної маси 7,5-8. Після закінчення загрузки всього сульфохлориду ацетаніліду витримують реакційну масу при вказаних параметрах протягом 2 год.

Після закінчення витримки реакційну масу охолоджують до температури 20-25°C і приливають при перемішуванні хлоридну кислоту до рН 1,5-2,0. Температура реакційної маси під-час виділення не повинна перевищувати 30°C. Вміст колби охолоджують до 20°C, фільтрують під вакуумом на колбі Бунзена через воронку Бюхнера і ретельно віджимають.

### Методика

#### визначення концентрації етиленхлоргідрину

##### *Реактиви:*

Вода дистильована;

Кислота хлоридна, 0,1 н розчин;

Їдкий натр, 0,5 н розчин;

Фенолфталеїн, 1%-ний спиртовий розчин

### *Проведення аналізу.*

Наважку етиленхлоргідрину приблизно 1 г, взяту з похибкою не більше 0,0002 г, нагрівають в конічній колбі зі зворотнім холодильником з 35 мл 0,5 н розчину їдкого натру на водяній ванні при 50-60°C протягом 15 хв. Холодильник промивають водою в колбу і титрують надлишок їдкого натру 0,1 н розчином хлоридної кислоти в присутності фенолфталеїну до обезбарвлення.

Вміст основної речовини в етиленхлоргідрині в % (w) обчислюють за формулою:

$$w = \frac{(0,5 \cdot 35 \cdot K_{\text{NaOH}} - V \cdot K_{\text{HCl}}) \cdot 80,5 \cdot 100}{m \cdot 1000}$$

де: V - об'єм 0,1 н розчину HCl, який витрачено на зворотнє титрування, мл;

$K_{\text{NaOH}}$  - поправочний коефіцієнт 0,5 н розчину їдкого натру;

$K_{\text{HCl}}$  - поправочний коефіцієнт 0,1 н розчину хлоридної кислоти;

m - наважка етиленхлоргідрину.

### **Оксіетилювання 4-ацетамінобензенсульфонової**

#### **кислоти**

В 3-х горлу колбу, ємністю 500 мл, споряджену термометром і електродами рН-метра та зворотнім холодильником заливають 115 мл води і загрузають 60,3 г (в перерахунку на 100%) 4-ацетамінобензенсульфінової кислоти. При перемішуванні повільно загрузають розчин їдкого натру до рН 5,4-6,0, при цьому сульфїнова кислота повністю переходить в розчин. В колбу загрузають 7,7 г ацетату натрію, при цьому рН середовища повинно бути 6,5-6,9. Додають 144 мл 60% водного розчину етиленхлоргідрину, нагрівають реакційну масу до кипіння і витримують протягом 4-х годин, підтримуючи рН в межах 6,5-6,9 додаванням розчину їдкого натру.

Після закінчення витримки реакційну масу охолоджують до 20°C. Суспензію, що виділилась при охолодженні, фільтрують через воронку Бюхнера і ретельно віджимають. Осад вигружають і сушать.

## Методика

### визначення концентрації сульфатної кислоти

#### *Реактиви:*

- Калій йоднокислий кислий;
- Метилловий червоний (індикатор);
- Вода дистильована;
- Гідроксид натрію, 0,5 н.

#### *Проведення аналізу*

Близько 5 г сульфатної кислоти зважують в бюксі або в піпетці Лунге-Рея з похибкою не більше 0,0002г, переносять в мірну колбу місткістю 250 мл, в яку попередньо налили 150 мл води. Розчин охолоджують до 20°C, доводять його об'єм до мітки і добре перемішують. Із колби відбирають піпеткою 25 мл розчину, поміщають в конічну колбу місткістю 250 мл і титрують розчином гідроксиду натрію в присутності метилового червоного до переходу червоного забарвлення в жовте.

Масову долю моногідрату в % (w) обчислюють за формулою:

$$w = \frac{V \cdot 0,02452 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25}$$

де: V - об'єм точно 0,5 н розчину гідрочсиду натрію, який витрачено на титрування, мл;

0,02452- кількість сульфатної кислоти, яка відповідає 1 мл точно 0,5н розчину гідроксиду натрію, г;

m - маса наважки сульфатної кислоти, г.

За результат аналізу приймають середнє арифметичне двох паралельних дослідів, допустиме розходження між якими не повинно перевершувати 0,3%.

### **Естерифікація і гідроліз**

В 2-х горлу колбу місткістю 250 мл заливають 55 мл моногідрату і охолоджують його до 10°C. На охолоджений моногідрат загрузають 45 г (в перерахунку на 100%) 4-β-оксіетилсульфонілацетаніліду, підтримуючи

температуру не вище 20°C. Після загрузки всього продукту реакційну масу нагрівають до 60 С і витримують при цій температурі протягом 6 годин. Після закінчення витримки реакційну масу охолоджують до 20°C. Вміст колби виливають в склянку місткістю 500 мл на 100 мл води і 100 г льоду. Реакційну масу розмішують і нагрівають до 45°C. При цій температурі дають витримку протягом 5 годин.

По закінченні гідролізу реакційну масу охолоджують до 5°C і фільтрують через воронку Бюхнера, осад промивають 100 мл заохолодженої води, ретельно віджимають і сушать.

Ми розглянули загальну методику синтезу напівпродуктів для синтезу активних барвників. Використовуючи вказану методику можна отримати цілу гаму ароматичних амінів, в молекулу яких введено активну вінілсульфонову групу. Виходячи з отриманих амінів розглянемо методики синтезу активних вінілсульфонових азобарвників.

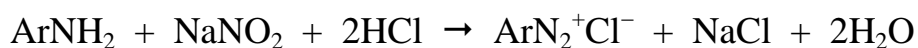
## Частина 2

### СИНТЕЗ АКТИВНИХ АЗОБАРВНИКІВ

Азобарвники отримують шляхом послідовного діазотування та азосполучення, які, як видно з назви класу барвників, містять азогрупу, що з'єднана не менш як з одним ароматичним фрагментом.

#### Діазотування

Під реакцією діазотування розуміють взаємодію ароматичного первинного аміну з нітритною кислотою в кислому середовищі, яка приводить до утворення діазогрупи.



Для різних амінів оптимальне значення рН діазотування коливається в досить широкому інтервалі. Так у випадку наявності електроноакцепторних груп діазотування ведуть при рН < 1,5, за наявності електронодонорних груп при рН 1-3, а у випадку утворення хінондіазидів навіть при рН 3,5-5. У нашому випадку на практиці використовується середовище з рН < 2. Необхідно відмітити, що використання більш кислого середовища не приводить до погіршення якості барвника, але призводить до зниження швидкості діазотування і непродуктивних витрат кислоти та лугу. Як правило, як мінеральну кислоту використовують концентровану хлоридну кислоту.

Важливим для проведення реакції діазотування є агрегатний стан аміну. Зрозуміло, що у випадку розчинів реакція діазотування йде краще. У випадку малорозчинних у кислому середовищі амінів використовується стадія подрібнення (диспергування) частинок продукту. Практично застосовуються процеси механічного подрібнення, переосадження через розчинення при нагріванні або при зміні рН середовища.

Відносно температури проведення реакції діазотування слід відмітити, що у більшості підручників говориться про ніби-то низьку стійкість діазосполук і рекомендується проводити діазотування при пониженій

температурі. Таке твердження ґрунтується на проведенні діазотування у промисловості, де виходячи з великих об'ємів реакційної маси сам процес і подальша витримка тривали багатьох годин. Однак, встановлено, що константи швидкості розкладу діазосполуки і реакції діазотування з ростом температури змінюється майже однаково. Тому останнім часом, особливо при використанні пульсаційних і неперервних технологій, реакцію діазотування проводять навіть при підвищеній температурі. Це дає змогу проводити реакцію діазотування не тільки у багато разів швидше, але і при більш високих концентраціях реакційної маси.

Концентрація реагентів на практиці має теж достатньо суттєве значення. Адже, з одного боку, використання сильнорозбавлених реакційних мас призводить до падіння потужності технологічного обладнання, а з другого, використання концентрованих мас призводить до погіршення розмішування.

Конкретний випадок діазотування розглянемо далі.

### **Азосполучення**

Під реакцією азосполучення розуміють реакцію електрофільного заміщення діазосполукою гідрогену або іншої рухомої групи поряд з атомом карбону, яка призводить до утворення азосполуки. Електрофільна сила діазоній-катиону відносно невисока. З розрахункових даних виходить, що позитивний заряд в значній ступені локалізовано на першому атомі нітрогену, тоді, як найбільший коефіцієнт на нижчій вільній молекулярній орбіталі належить другому атому нітрогену, що і визначає напрямок атаки по цьому місці. Зрозуміло, що активність діазоскладової буде підвищуватись за наявності електроноакцепторних груп і, навпаки, зменшуватись за наявності електронодонорних груп.

Речовина з якою реагує діазоскладова називається азоскладовою. Як правило, як азоскладову використовують сполуки з підвищеною електронною густиною на атомі карбону. В азосполучення вступають ароматичні аміни, феноли і СН-кислоти.

Важливими характеристиками реакції азосполучення є температура і агрегатний стан азоскладової. В більшості випадків азосполучення проводять при кімнатній або при незначному пониженні температури. Як і у випадку аміну при діазотуванні, як правило, намагаються досягти повного розчинення або максимального подрібнення частинок азоскладової.

Надзвичайно важливим для проведення реакції азосполучення є рН середовища. Адже, наприклад, ароматичні гідроксисполуки вступають у реакцію азосполучення в неіонізованому виді на кілька порядків гірше, ніж в іонізованому. Тому, з цієї точки зору, бажано, проводити реакцію азосполучення у лужному середовищі, при якому більшість нафтолів знаходиться в іонізованій формі. З іншого боку, діазоскладова реагує тільки в формі діазоній-катиону, тому бажане проведення реакції азосполучення у кислому середовищі. В лужному середовищі слід сподіватись утворення діазогідроксиду та діазотат-іону. Діазогідроксид найбільш нестабільна рівноважна форма діазосполук. Діазотат-іон у випадку утворення Z-форми поволі переходить в діазоній - катіон і отже, як наслідок, швидкість азосполучення різко падає.

У випадку активних вінілсульфонових барвників важливий ще один чинник. Адже сірчаноокислий естер при  $\text{pH} > 8$  починає активно гідролізувати до неактивної оксиформи, тобто замість бажаного активного утворюється кислотний барвник. Таким чином, ці три фактори обмежують область рН 4,0-8,0, при якій реакція йде ще досить швидко, діазоскладова практично не розкладається і зберігається активна група. Як видно з раніше приведенного списку ароматичних амінів з активною вінілсульфопоною, за активністю всі вони не перевищують сульфанілову кислоту. Використання малоактивних діазосполук приводить до того, що необхідно використовувати активні азоскладові. Азоскладові, до молекули якої входять сильні електроноакцепторні групи практично не використовуються.

Однією з важливих характеристик активних вінілсульфонових барвників є розчинність. Так, якщо розчинність кислотних барвників,

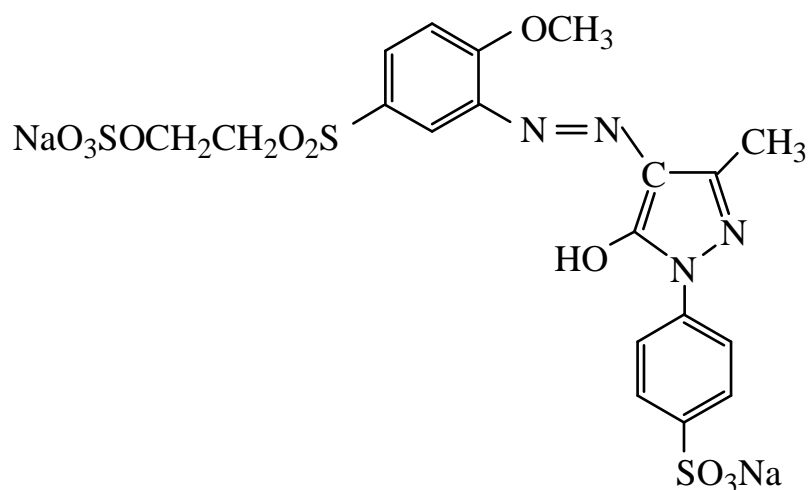
зазвичай, не перевищує 50 г/л, то для активних барвників не менше 100 г/л, а для деяких і понад 200 г/л. Щоб барвник мав таку розчинність, необхідно щоб до відносно невеликої молекули барвника входило не менш, як три сульфогрупи. Крім того використовуються спеціальні методи підвищення розчинності.

Таким чином, виходячи з 4-х основних промислових діазоскладових та двох десятків промислових азоскладових можна отримати досить широку гаму активних вінілсульфонових барвників.

Розглянемо приклади конкретного отримання активних барвників.

## Робота №2

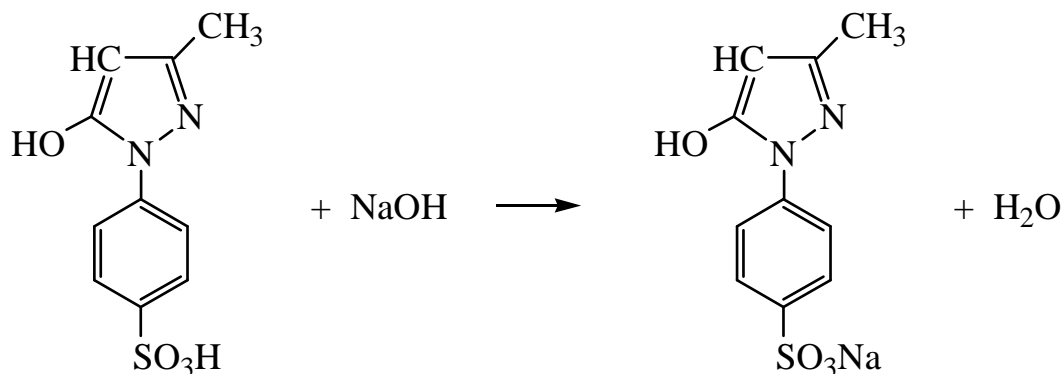
### Барвник активний жовтий 2ЧТ



М.м.=666,6 кг/моль

### *Хімізм і стадії процесу*

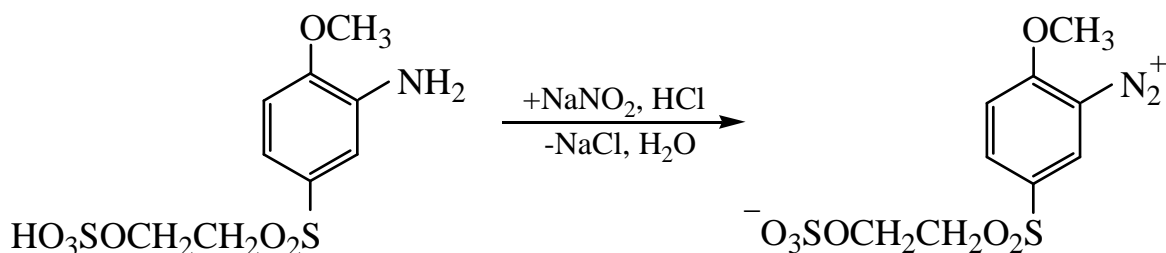
#### 2.1. Розчинення 1-(4-сульфофеніл)-3-метил-5-піразолону





У склянку, оснащену мішалкою і електродами для вимірювання рН середовища, загрузають 60 мл води і 10,6 г 1-(4 сульфофеніл)-3-метил-5-піразолону в перерахунку на 100%. Суспендують протягом 10 хвилин. Загрузають 20%-ний розчин гідроксиду натрію (100%-ного 2,3 г) до рН  $6,7 \pm 0,2$ . Масу розмішують протягом 30 хвилин. Паста повністю розчиняється. Вихід по стадії 100%.

## 2.2. Діазотування моносольфату 4- $\beta$ -оксіетилсульфоніл-2-аміноанізолю



Діазотування проводять у склянці, що оснащена мішалкою, ванною для охолодження, електродами для вимірювання рН середовища і редокс-потенціалу. Загрузають 50 мл води і 6,3 г сірчанокислого естеру 4- $\beta$ -оксіетилсульфоніл-2-аміноанізолю в перерахунку на 100%-ний. Масу розмішують протягом 30 хвилин і при необхідності охолоджують до температури не вище  $20^\circ\text{C}$ . Загрузають хлоридну кислоту (0,92 г - 100%-ної) до рН  $0,4 \pm 0,2$ . Загрузають 30% розчин нітриту натрію (1,42 г, в перерахунку на 100%-ний), до разового підвищення редокс-потенціалу на 150-200 мВ або появи чіткої синьої плями на йодкрохмальному папері. Температура при діазотуванні може підніматися до  $23\text{-}25^\circ\text{C}$ . рН середовища при цьому підвищується до 1,1-1,3. Якщо рН зростає більше ніж до 1,3, загрузають хлоридну кислоту до рН=1,1-1,3. При відсутності рН-метра надлишок хлоридної кислоти контролюють по індикаторному папері "Конго", котрий повинен забарвлюватися у синій колір при нанесенні краплі реакційної маси.

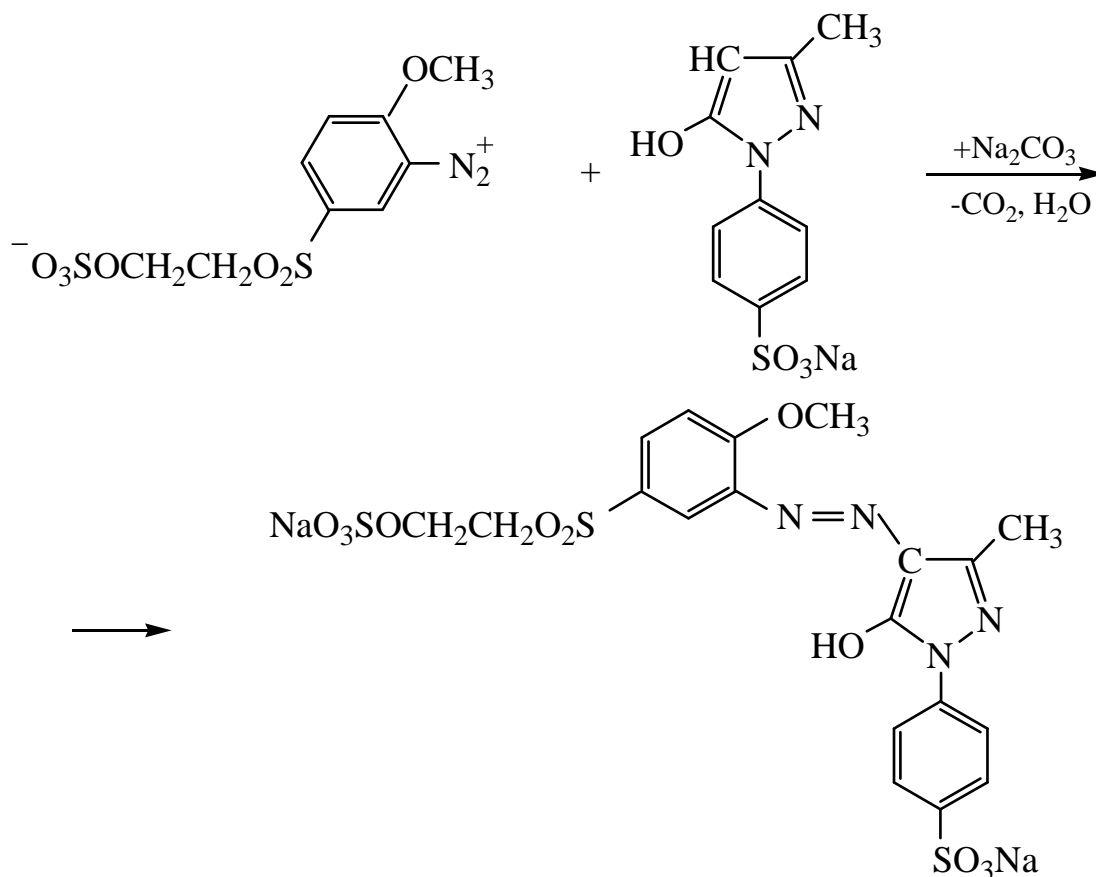
Надлишок нітритної кислоти контролюють по йодкрохмальному папері, котрий забарвлюється у темно-синій колір. Діазотування рахують закінченим тоді, коли редокс-потенціал не змінює різко свого значення протягом 5-10 хвилин, індикаторний папір "Конго" показує надлишок

хлоридної кислоти, а йодкрохмальний папір - невеликий надлишок нітритної кислоти. Масу розмішують 30 хвилин.

Надлишок нітритної кислоти знімають 10% розчином сульфамінової кислоти безпосередньо перед азосполученням.

Вихід по стадії 98%. Одержують 60-65 мл суспензії діазосполуки світло-сірого кольору.

### 2.3. Азосполучення



Азосполучення проводять у склянці, яка оснащена мішалкою, електродами, ванною для охолодження. У склянку загрузають 95% розчину 1-(4-сульфофеніл)-3-метил-5-піразолону. Реакційну масу охолоджують до температури 15-20°C та повільно загрузають діазорозчин протягом 5-10 хвилин. Одночасно в реакційну масу додають розчин кальцинованої соди до рН  $5,1 \pm 0,25$ . Після загрузки всього діазорозчину пробою на витік перевіряють кінець реакції азосполучення, тобто відсутність вільної діазосполуки. Якщо сполучення не закінчене додають розчин азоскладової, той що залишився, і знову перевіряють кінець реакції азосполучення.

Для проведення аналізу на закінчення реакції азосполучення на фільтрувальний папір наносять пробу реакційної маси і добиваються безбарвного витіку (якщо безбарвний витік досягнути не вдається – пробу реакційної маси попередньо наносять на маленьку грудочку кухонної солі і далі на фільтрувальний папір). По обидві сторони від плями реакційної маси наносять розчин Аш-кислоти і розчин *n*-нітробензендіазонію. Реакція азосполучення вважається проведеною успішно, якщо реакційна маса містить сліди азоскладової (зона контакту витіку реакційної маси і Аш-кислоти – безбарвна, зона контакту витіку реакційної маси і *n*-нітробензендіазонію – незначно забарвлена).

При позитивному аналізі реакційну масу розмішують протягом однієї години. Розчин барвника передають на очисне фільтрування.

Вихід по стадії 98%.

#### 2.4. Фільтрування розчину барвника

Фільтрацію проводять під вакуумом через фільтрувальний папір на воронці Бюхнера. Одержують 110-120 мл розчину барвника очищеного.

Вихід по стадії 98%.

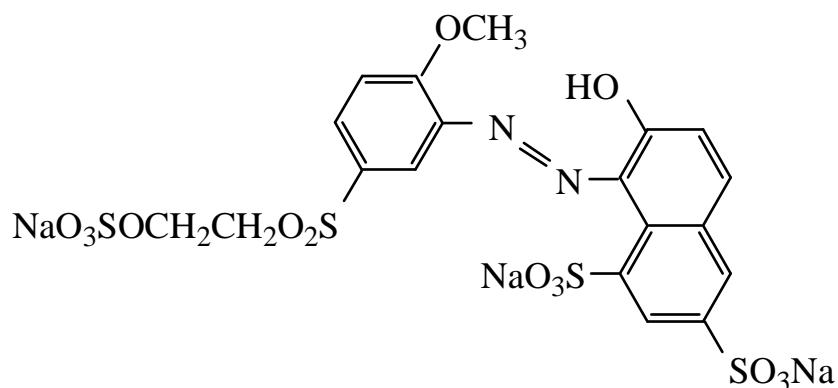
#### 2.5. Сушка розчину барвника

Розчин барвника висушують на водяній ванні у випарній чашці при температурі 95-97°C. Сухий барвник розтирають у ступці. Одержують ~30 г сухого барвника з вмістом основної речовини (за ванадометричним методом) 69,3%. Вихід по стадії сушки 86%.

Загальний вихід на загрузений сірчаноокислий естер 4- $\beta$  оксіетилсульфоніл-2-аміноанізолу – 81% .

### Робота №3

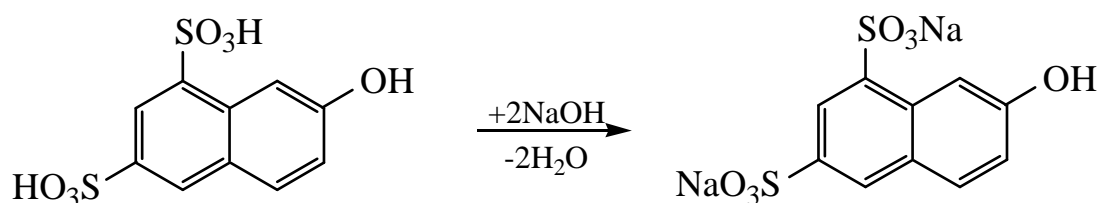
#### Барвник активний оранжевий ЖТ



$$M = 777,7 \text{ кг/моль}$$

#### *Хімізм і стадії процесу*

##### 3.1. Розчинення Г-солі



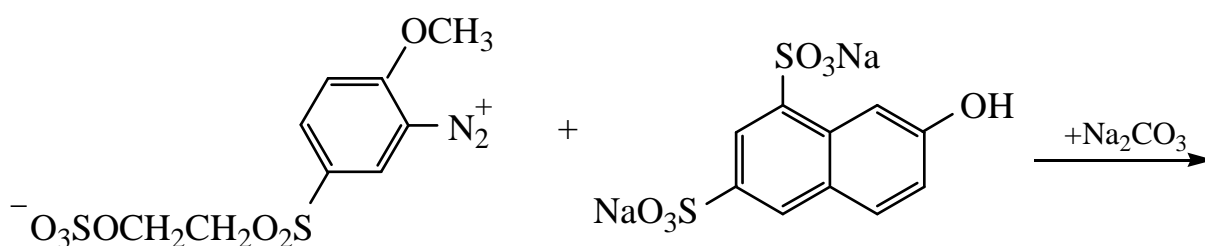
В склянку оснащену мішалкою, електродами і ванною для нагріву загрузають 70 мл води і 17,9 г Г-солі в перерахунку на 100%-у. Масу при розмішуванні нагрівають до температури  $60 \pm 5^\circ\text{C}$ . Загрузають розчин їдкою натрію до рН  $9,8 \pm 0,2$ . Розмішують протягом 30 хвилин. Паста розчиняється. Реакційну масу аналізують на вміст основної речовини.

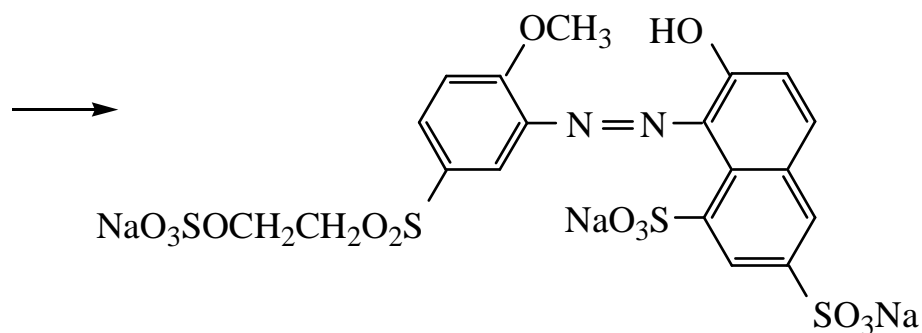
Вихід по стадії 100% .

##### 2. Діазотування сірчанокислого естеру 4-В оксіетилсульфоніл-2-аміноанізолу

Загрузки реагентів, хімізм і порядок проведення дивись барвник активний жовтий 2ЧТ.

##### 3.3. Азосполучення





В склянку, оснащену мішалкою, електродами, ванною і термометром, загрузають розчин Г-солі в кількості 95% від приготованої. Загрузають діазорозчин повільно протягом 5-10 хвилин. Одночасно загрузають 10%-ний розчин кальцинованої соди підтримуючи рН  $8,3 \pm 0,2$ . Після загрузки всього діазорозчину перевіряють кінець реакції азосполучення. При наявності вільної діазосполуки додають розчин азоскладової, перевіряючи рН середовища. Температура реакції азосполучення  $15-20^\circ\text{C}$ .

Повторно перевіряють кінець реакції азосполучення. При позитивному аналізі реакційну масу розмішують протягом однієї години. Розчин барвника передають на очисну фільтрацію.

Вихід по стадії 98% .

#### 3.4. Фільтрація розчину барвника

Фільтрування проводять під вакуумом через фільтрувальний папір на воронці Бюхнера. Одержують приблизно 100 мл розчину барвника.

Вихід по стадії 96% .

#### 3.5. Сушка розчину барвника

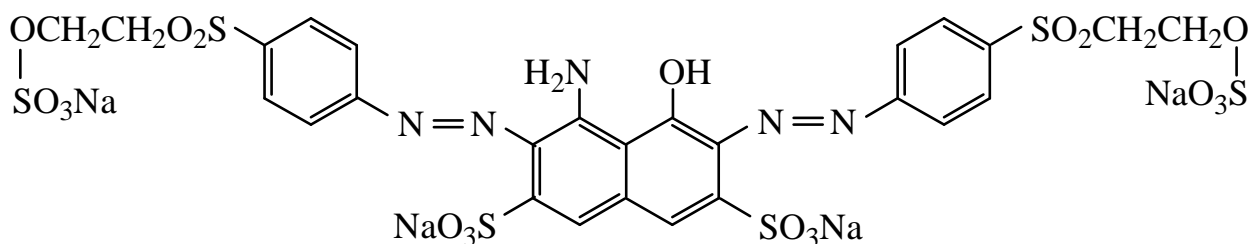
Розчин барвника висушують на водяній ванні у випарній чашці при температурі  $95-97^\circ\text{C}$ . Сухий барвник розтирають у ступці. Одержують  $\sim 17$  г сухого барвника з вмістом основної речовини 67% (за ванадометричним методом).

Вихід по стадії 86%.

Загальний вихід на загрузений сірчаноокислий естер 4- $\beta$ -оксіетилсульфоніл-2-аміноанізолу - 79,3%.

## Робота №4

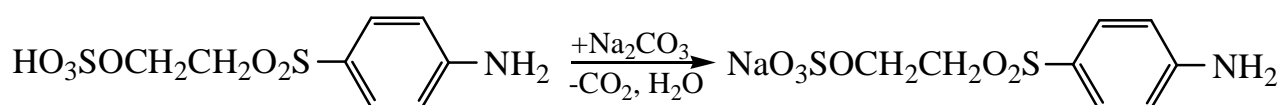
### Барвник активний чорний 4СТ



$$M = 1083,8 \text{ кг/моль}$$

### *Хімізм і стадії процесу*

#### 4.1. Розчинення моносольфату 4- $\beta$ -оксіетилсульфоніланіліну



В склянку, оснащену мішалкою, електродами для вимірювання рН, ванною для охолодження, загрузають 35 мл води і пасту моносольфату 4- $\beta$ -оксіетилсульфоніланіліну, в перерахунку на 100%-ний - 13,68 г. Перемішують приблизно одну годину до утворення однорідної суспензії.

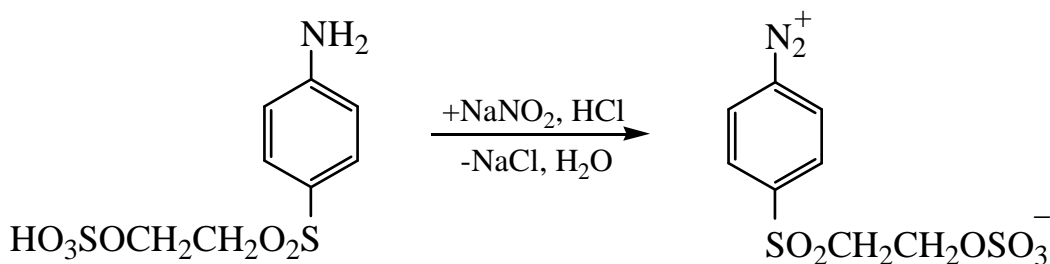
Поступово малими порціями загрузають 5,4 г крейди до рН  $2,2 \pm 0,2$ . Розчином кальцинованої соди доводять рН до  $3,7 \pm 0,3$ . Реакційну масу розмішують до повного розчинення не менше 30 хвилин. Температура реакційної маси при розчиненні  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Приблизно 85 мл розчину естеру подають на фільтрацію.

Вихід по стадії 99%.

#### 4.2. Очисна фільтрація розчину натрієвої солі моносольфату 4- $\beta$ -оксіетилсульфоніланіліну

Розчин натрієвої солі моносольфату 4- $\beta$ -оксіетилсульфоніланіліну фільтрують під вакуумом на воронці Бюхнера через фільтрувальний папір. Проба об'ємом  $\sim 85$  мл фільтрується приблизно п'ять хвилин. На фільтрувальному папері одержують шар шламу ( $\text{CaSO}_4$ ).

Вихід по стадії 82%.

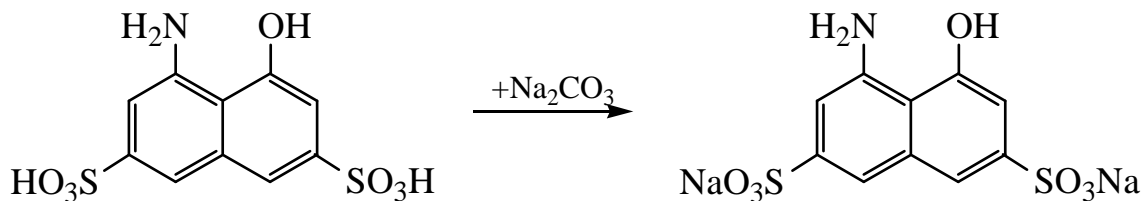
4.3. Діазотування моносольфату 4- $\beta$ -оксіетилсульфоніланіліну.

Діазотування проводять у склянці, яку оснащено мішалкою, електродами для вимірювання рН середовища і величини редокс-потенціалу, ванною для охолодження, термометром. Очищений розчин моносольфату 4- $\beta$ -оксіетилсульфоніланіліну заливають у склянку і охолоджують до температури  $12 \pm 2^\circ\text{C}$ . Загружають 3,64 г (100%-ної) хлоридної кислоти, при чому естер виділяється у вигляді дрібнодисперсного осаду. рН встановлюється  $0,6 \pm 0,2$ .

Загружають 30%-ний розчин нітриту натрію, в перерахунку на 100%-ий - 3,1 г. Першу порцію нітриту натрію грузять в кількості 95% від розрахункової. Наявність надлишку нітритної кислоти перевіряють по йодкрохмальному папері. Решту нітриту натрію приливають порціями через 3-5 хвилин до появи інтенсивного синього забарвлення при нанесенні проби реакційної маси на йодкрохмальний папір або різкого стрибка редокс-потенціалу на 150 мВ. Якщо при діазотуванні рН піднімається вище 1,3, то загружають хлоридну кислоту до рН  $1,1 \pm 0,2$ . Коли при загрузці останньої порції нітриту натрію величина редокс-потенціалу знижується менше ніж на 30 мВ, то процес діазотування рахують закінченим. Реакційну масу розмішують одну годину. Діазосполука не стійка, і її відразу передають на азосполучення. Надлишок нітритної кислоти знімають придачею сульфамінової кислоти безпосередньо перед азосполученням. Діазосполука є суспензією світло-сірого кольору.

Вихід по стадії 95%.

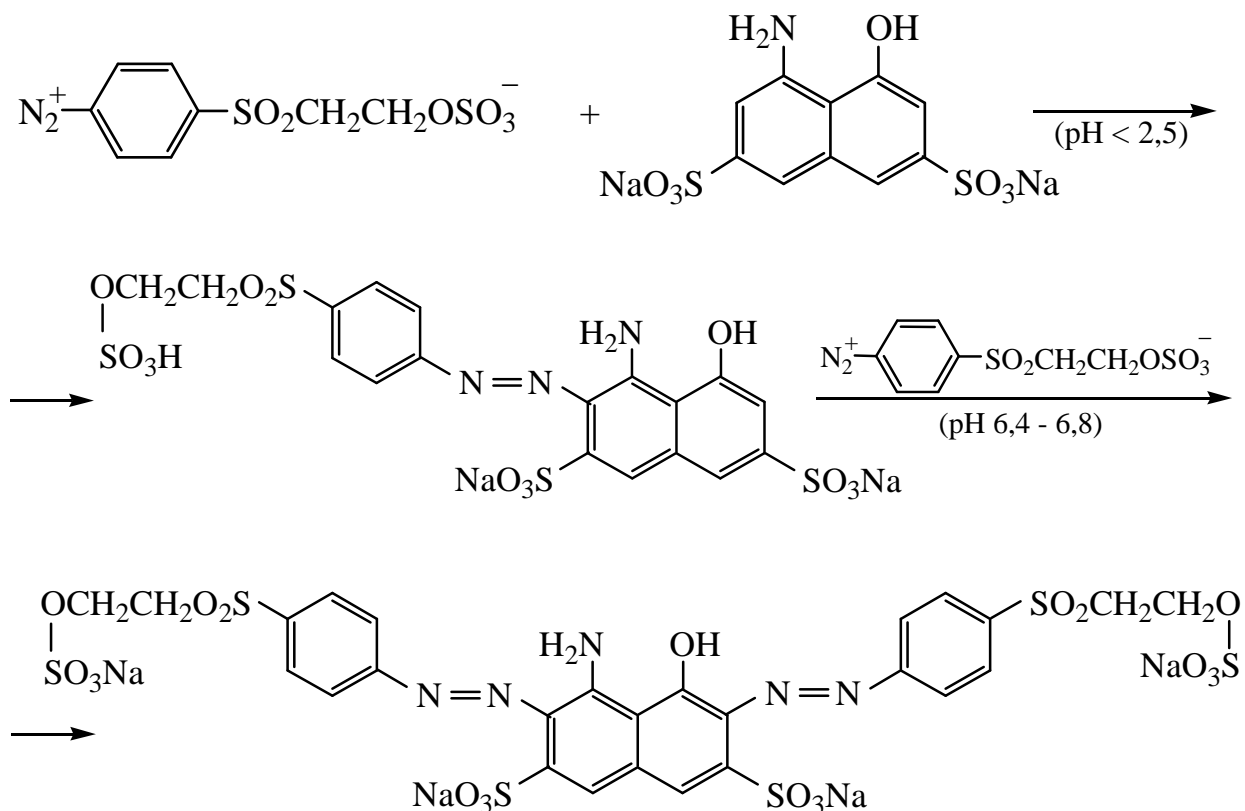
## 4.4. Приготування розчину динатрієвої солі Аш-кислоти



У склянку, оснащену мішалкою, електродами і ванною для охолодження загрузають 10 мл води, 6,4 г (100%-ої) Аш-кислоти. Розмішують до утворення однорідної суспензії. Розчином кальцинованої соди доводять рН до 6,0÷6,5. Для уточнення загрузки розчин аналізують і подають на азосполучення.

Вихід по стадії 100% .

## 4.5. Азосполучення



Сполучення проводять в склянку, оснащеної лопатною мішалкою, електродами і ванною для охолодження. Загрузають суспензію діазосполуки. Приливають повільно порціями 90% від розрахункової кількості розчину динатрієвої солі Аш-кислоти. Через 5-10 хвилин беруть пробу на кінець першого азосполучення, тобто на присутність вільної діазосполуки. При наявності діазосполуки додають розчин динатрієвої солі



Аш-кислоти. Порційну загрузку азоскладової компоненти закінчують при відсутності діазосполуки в пробі реакційної маси. При першому азосполученні реакційна маса дуже густа. Необхідне інтенсивне перемішування.

В склянку загрузають розчин кальцинованої соди до рН  $6,6 \pm 0,2$ . Колір реакційної маси з темно-червоного змінюється на чорний. Як піногасник, при необхідності, використовують сульфовану касторову олію. Реакційну масу розмішують протягом 30 хвилин. Загрузають фосфатну кислоту до рН  $5,5 \pm 0,2$ . Одержують близько 180 мл розчину барвника.

Вихід по стадії 93% .

#### 4.6. Концентрування розчину барвника

Концентрування розчину барвника проводять випарюванням на водяній ванні у мірному стакані до однієї третини від початкового об'єму. Одержують близько 60 мл готового барвника.

Вихід по стадії 93,7% .

#### 4.7. Очисна фільтрація

Очисну фільтрацію барвника проводять під вакуумом, через фільтрувальний папір на воронці Бюхнера.

Вихід по стадії 97,5% .

Загальний вихід на загрузений естер 66% .

### Методика

#### визначення кінця реакції першого азосполучення

У пробірку поміщають 2-3 краплі реакційної маси і додають 4-5 крапель 5%-го розчину гідрогенкарбонату натрію. При цьому реакційна маса забарвлюється в синій колір. Це буде суміш №1.

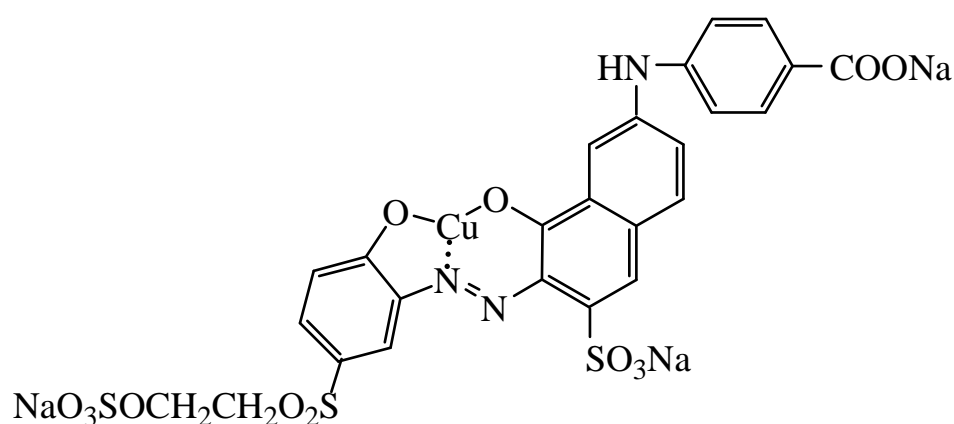
Для визначення надлишку діазосполуки 1-2 краплі суміші №1 переносять у другу пробірку. Додають 4-5 крапель 0,5 н розчину хлоридної кислоти і 1-2 г КСІ. Зволожену сіль наносять на фільтрувальний папір. Одержують безбарвний витік, який обробляють 1%-ним содовим розчином

Аш-кислоти. Поява малинового забарвлення свідчить про наявність діазосполуки в реакційній масі.

Азобарвники, котрі мають оксигрупи в *орто*-положенні до азогрупи, можуть утворювати комплекси з металами. При металізації барвників найчастіше використовують солі купруму, хрому або феруму. Металізація призводить до підвищення світлостійкості барвників на 1-2 бали.

### Робота №5

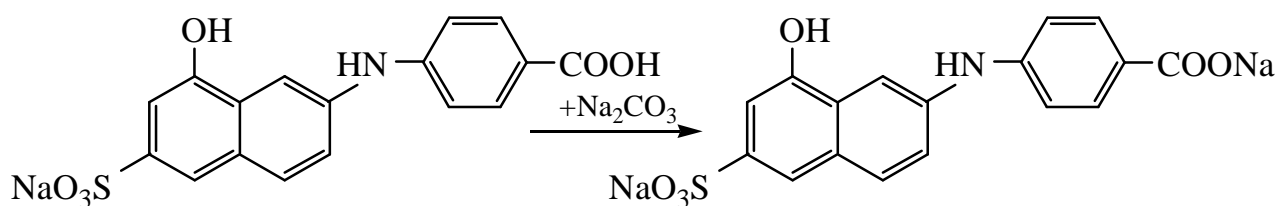
#### Барвник активний червоно-коричневий 2ЧТ



$$M = 882 \text{ кг/моль}$$

#### *Хімізм і стадії процесу*

##### 5.1. Розчинення моноватрієвої солі 4-карбоксифеніл-γ-кислоти

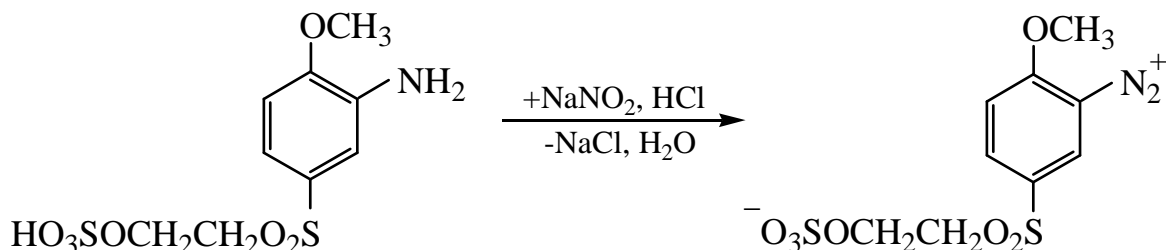


У склянку, оснащену мішалкою для перемішування, електродами для вимірювання рН середовища і ванною для нагріву, загрузають 5,6 г (100%-ної) моноватрієвої солі 4-карбоксифеніл-γ-кислоти і 35 мл води. Розмішують протягом 30 хвилин при температурі  $62 \pm 3^\circ\text{C}$  до одержання однорідної суспензії. Розчином кальцинованої соди доводять рН середовища до  $6,7 \pm 0,3$ . Перемішують ще 10 хвилин. Охолоджують до температури  $18 \pm 3^\circ\text{C}$ . Розчин

аналізують на вміст 4-карбоксіфеніл-γ-кислоти для уточнення загрузок на азосполучення.

Вихід по стадії 100% .

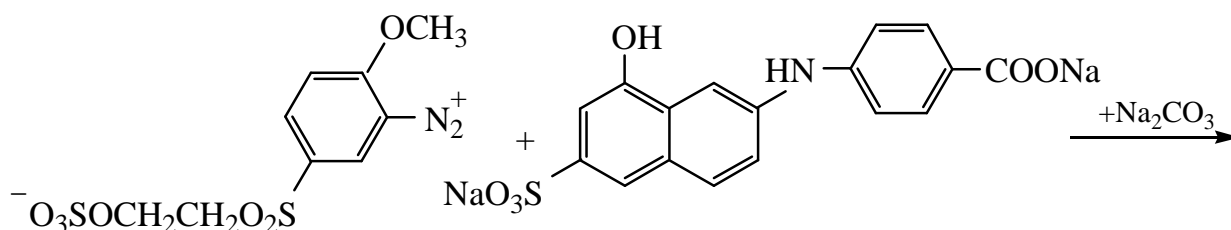
### 5.2. Діазотування моносольфату 4-β-оксіетилсульфоніл-2-аміноанізоли

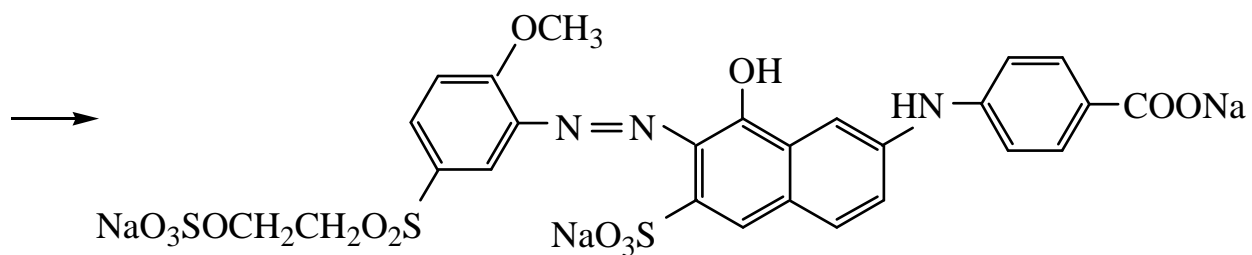


У склянку, оснащену мішалкою і електродами для вимірювання рН середовища і величини редокс-потенціалу, загрузають 35 мл води і 4,36 г (100%-го) моносольфату 4-β-оксіетилсульфоніл-2-аміноанізоли. Розмішують до одержання дрібнодисперсної однорідної суспензії. Перед діазотуванням температура суспензії не повинна перевищувати 20°C. До отриманої суспензії загрузають хлоридну кислоту до рН середовища 0,4÷0,7, після чого загрузають 30% розчин нітриту натрію (в перерахунку на 100%-ний - 0,98 г) до різкого збільшення редокс-потенціалу (на 150-250 мВ). Реакційну масу розмішують 3-5 хвилин, якщо значення редокс-потенціалу знижується не більше ніж на 30 мВ, то процес діазотування закінчують. Наявність надлишку нітритної кислоти перевіряють по йодкрохмальному паперу. Розмішують протягом 30 хвилин. Невеликий надлишок нітритної кислоти знімають 10%-ним розчином сульфамінової кислоти безпосередньо перед реакцією азосполучення.

Вихід по стадії 98% .

### 5.3. Азосполучення



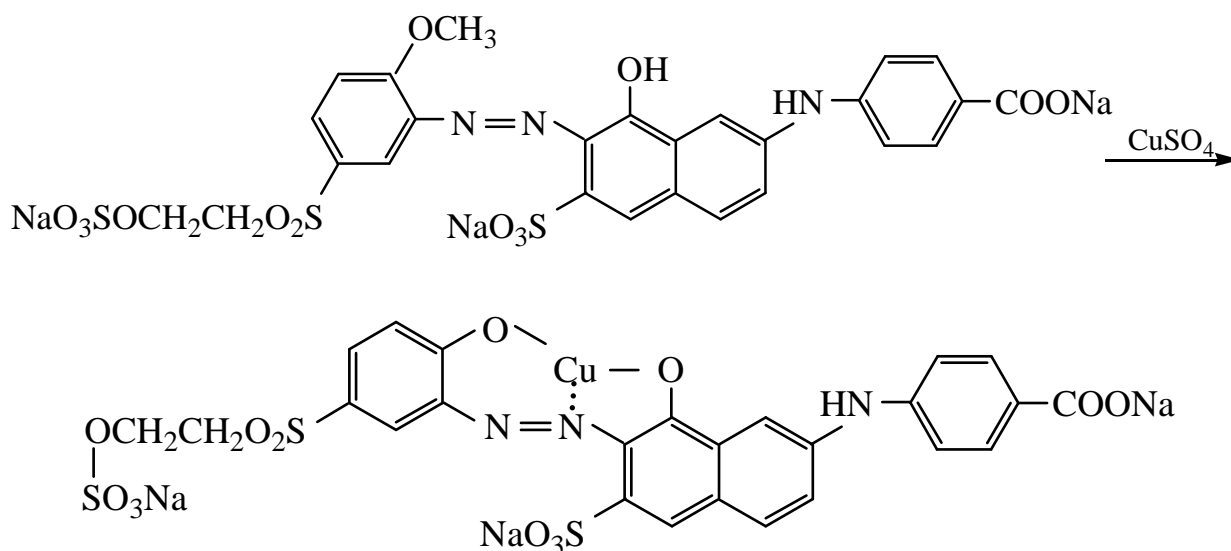


У склянку, оснащenu мішалкою, електродами для вимірювання рН і ванною для охолодження, загрузають розчин азоскладової - динатрієвої солі 4-карбоксіфеніл-γ-кислоти. Охолоджують до температури не вище 15°C. До реакційної маси повільно протягом 5÷10 хвилин загрузають діазорозчин. Одночасно розчином кальцинованої соди підтримують рН 6,3±0,25. Температуру реакційної маси при азосполученні підтримують не вище 25°C. Реакційна маса піниться. Як піногасник використовують сульфовану касторову олію. Після закінчення загрузки діазорозчину перевіряють кінець реакції азосполучення (на присутність вільної діазосполуки).

Одержують приблизно 100 мл розчину барвника. Приблизно 1 мл розчину залишають як свідок для ТШХ.

Вихід по стадії 98% .

#### 5.4. Оміднення



Реакцію металізації проводять в колбі, оснащеній мішалкою, термометром, зворотним холодильником і ванною для нагріву. У колбу загрузають розчин моноазобарвника, одержаного на стадії азосполучення,

0,8 г (100%-ної) оцтової кислоти, 2,44 г оцетату натрію. Реакційну масу нагрівають до температури 90-95°C. Загружають розчин мідного купоросу, що містить 3,72 г (100%-го)  $\text{CuSO}_4$ . Продовжують нагрів реакційної маси до температури 102-103°C. При цьому реакційна маса інтенсивно закипає. Кипятіння ведуть при перемішуванні протягом 3÷5 годин. рН встановлюється  $4,1 \pm 0,2$ . Після трьох годин витримки беруть пробу на кінець реакції металізації (визначають спектрофотометрично або методом тонкошарової хроматографії). Повторно аналізують через годину. При позитивному аналізі на кінець реакції гарячий розчин барвника при температурі 80-95°C фільтрують під вакуумом на воронці Бюхнера. Одержують приблизно 140-150 мл розчину барвника.

Вихід по стадії 98% .

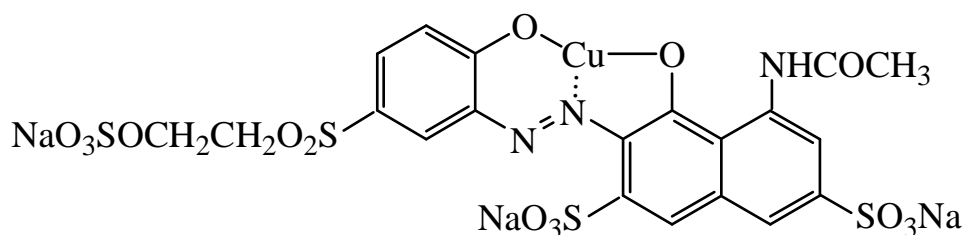
#### 5.5. Сушка розчину барвника

Розчин барвника висушують у випарній чашці на водяній ванні при температурі 95-97°C. Барвник розтирають. Одержують 17 г сухого барвника з вмістом основної речовини 51% (за ванадометричним визначенням).

Вихід 86% . Загальний вихід по загруженному моносольфату 4- $\beta$ -оксіетилсульфоніл-2-аміноанізолу 80%.

### Робота №6

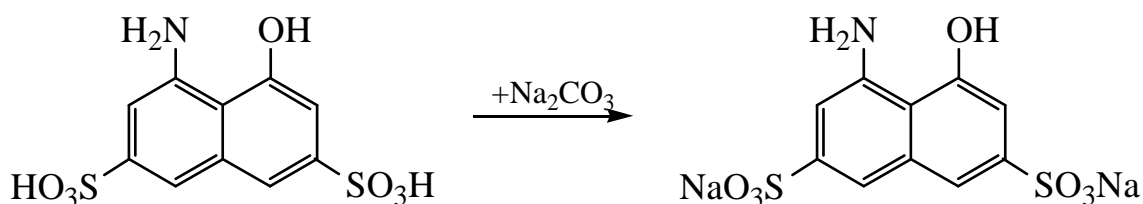
#### Барвник активний червоно-фіолетовий 2ЧТ



$$M = 884 \text{ кг/моль}$$

## Хімізм і стадії процесу

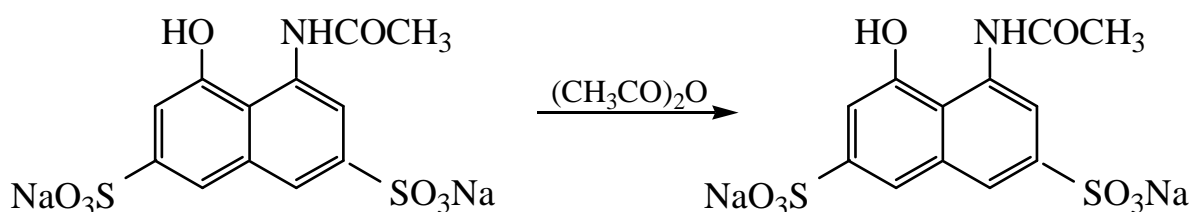
### 6.1. Розчинення Аш-кислоти



У склянку, оснащену мішалкою, електродами, загрузають 5 мл води і 5 г (100%-ної) мононатрієвої солі Аш-кислоти. Розмішують до утворення однорідної суспензії. Загрузають розчин кальцинованої соди до рН  $7,1 \pm 0,2$ . Масу розмішують 10-15 хвилин. При цьому Аш-кислота переходить у розчин (забарвлення змінюється з брудно-червоного у темно-коричневе). Процес ведуть при кімнатній температурі. Розчин Аш-кислоти аналізують для уточнення загрузок. Розчин зберігають не більше 12 годин.

Вихід по стадії 100%.

### 6.2. Одержання ацетил-Аш-кислоти



У колбу, оснащену мішалкою, зворотним холодильником, ванною для нагріву і охолодження, термометром і електродами, загрузають свіжоприготовлений розчин динатрієвої солі Аш-кислоти (близько 30 мл). При перемішуванні, бажано під шар розчину, загрузають оцтовий ангідрид, що містить 3 г основної речовини. Оцтовий ангідрид годиться для роботи з вмістом основної речовини не менше 97%. Грузять його з розрахунку 2 г-моль на 1 г-моль динатрієвої солі Аш-кислоти.

Після загрузки оцтового ангідриду реакційну масу нагрівають до температури 35-40°C. При цій температурі розмішують 1 годину. Реакційну масу аналізують на повноту ацетилювання. Процес рахують закінченим, якщо кількість непроацетильованої Аш-кислоти не перевищує 2% від

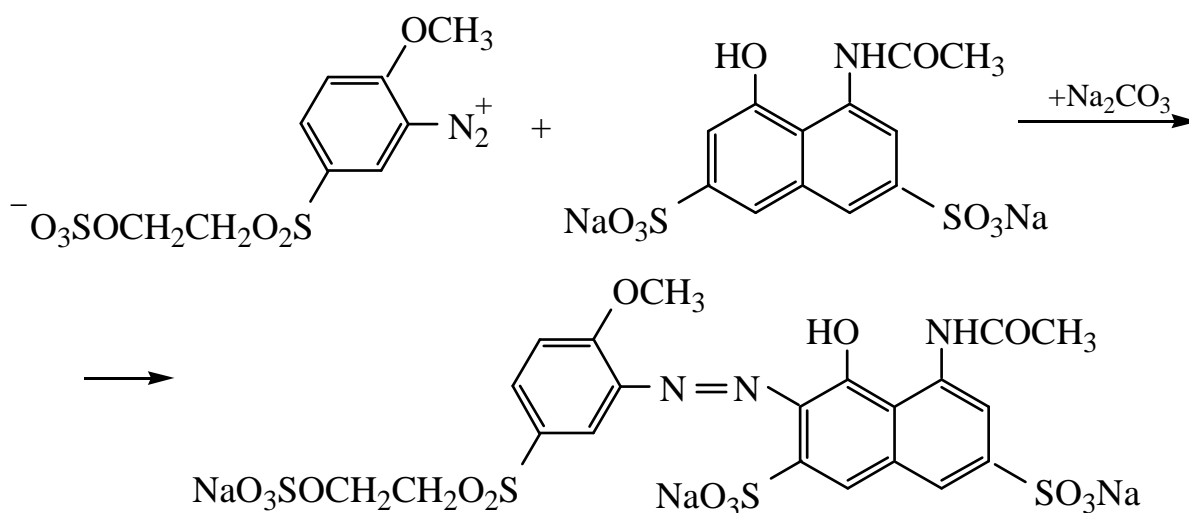
загруженої. Якщо ця кількість більша 2%, то загрузають оцтовий ангідрид з розрахунку на кількість непроацетильованої Аш-кислоти. Дають витримку одну годину і повторюють аналіз. При позитивному аналізі у реакційну масу приливають розчин кальцинованої соди до рН  $8 \pm 0,2$  і підігрівають до температури  $90-95^\circ\text{C}$ . Витримують одну годину при цій температурі і перемішуванні. Після витримки масу охолоджують до температури  $40-50^\circ\text{C}$ . Одержують  $\sim 40$  мл розчину ацетил-Аш-кислоти.

Вихід по стадії 98,5% .

### 6.3. Діазотування моносольфату 4- $\beta$ -оксіетилсульфоніл- 2-аміноанізолу

Загрузки, хімізм і порядок проведення процесу дивись барвник активний червоно-коричневий 2ЧТ.

### 6.4. Азосполучення



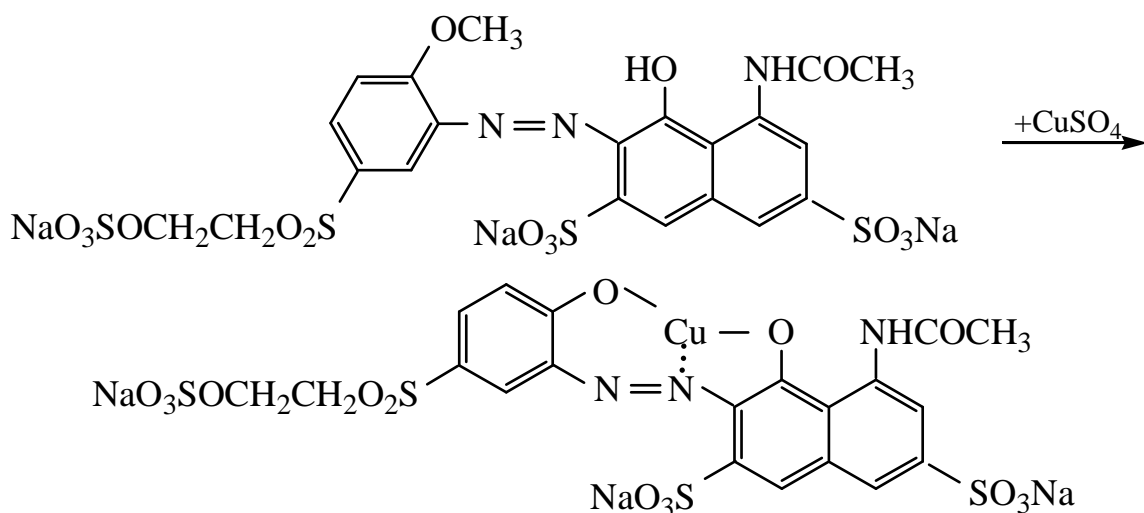
Азосполучення проводять у склянці, яку оснащено мішалкою, електродами, ванною для охолодження. В склянку загрузають розчин ацетил-Аш-кислоти в кількості 95% від одержаної. Охолоджують до температури не вище  $15^\circ\text{C}$ . Загрузають діазорозчин порціями протягом 15-10 хвилин, одночасно підтримуючи рН реакційної маси загрузкою кальцинованої соди в межах  $\text{pH}=5,7 \pm 0,25$ . По закінченні загрузки діазорозчину перевіряють кінець реакції азосполучення (на присутність вільної діазосполуки). У випадку присутності вільної діазосполуки додають ацетил-Аш-кислоти, що залишилася невикористаною. Перевіряють рН

середовища. Якщо реакція азосполучення закінчена, реакційну масу розмішують протягом 20-30 хвилин.

Одержують близько 100 мл розчину червоного кольору. Приблизно 1 мл розчину залишають як свідок для ТШХ.

Вихід на стадії 98%.

#### 6.5. Оміднення



Процес оміднення проводять в колбі, оснащій мішалкою, зворотнім холодильником, ванною для нагріву. В колбу загрузають розчин барвника з попередньої стадії. При включеній мішалці загрузають оцтову кислоту (0,4 г у перерахунку на 100%-ну) і розчин оцтовокислого натрію, що містить 2,4 г основної речовини. Реакційну масу нагривають до температури 90-95°C. При досягненні цієї температури загрузають розчин мідного купоросу, що містить 3,7 г 100%-го продукту. Продовжують нагрів реакційної маси до температури 102-103°C. За цієї температури реакційна маса інтенсивно кипить. Витримують в цьому режимі 3-5 годин.

Першу пробу на кінець оміднення беруть через три години. Аналізують методом тонкошарової хроматографії на присутність моноазобарвника. Повторну пробу беруть через годину, рН реакційної маси 3,8÷4,1. При позитивному аналізі реакційну масу охолоджують до температури 80-95°C і подають на фільтрацію.

Вихід по стадії 96% .



### 6.6. Фільтрація розчину барвника

Фільтрування проводять під вакуумом через фільтрувальний папір на воронці Бюхнера при температурі розчину 80-95°C.

Одержують біля 130 мл розчину барвника.

Вихід по стадії 98% .

### 6.7. Сушка барвника

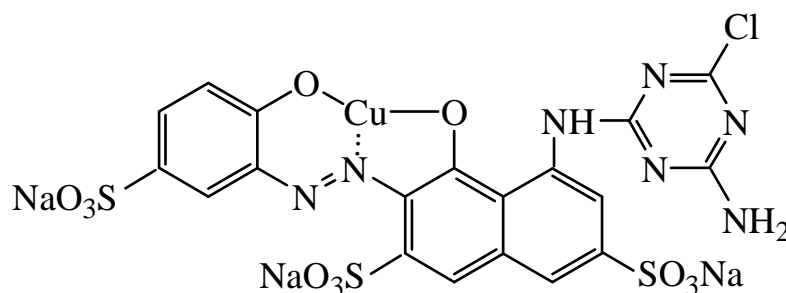
Розчин барвника висушують у випарній чашці на водяній ванні при температурі 95-97°C. Сухий барвник розтирають у керамічній ступці.

Одержують 18,7 г з вмістом основної речовини 47% (за ванадометричним методом).

Вихід по стадії 86,2%. Загальний вихід на загрузжений естер 77%.

## Робота №7

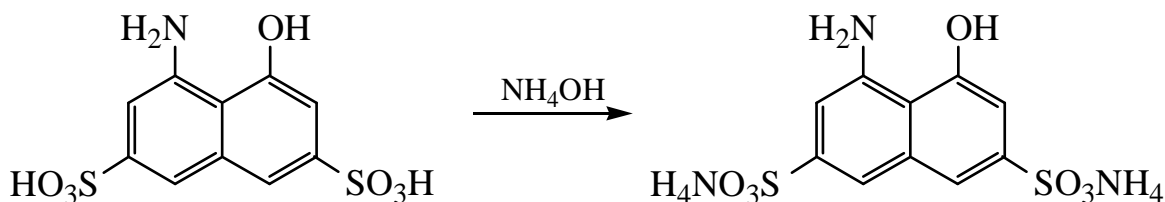
### Барвник активний фіолетовий 4Ч



М.м.=666,6 кг/моль

### *Хімізм і стадії процесу*

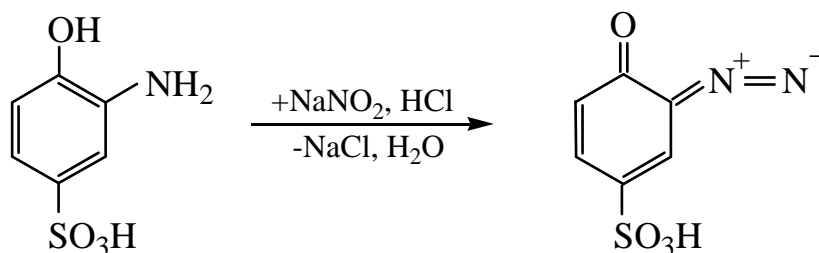
#### 7.1. Розчинення Аш-кислоти



У склянку, оснащену мішалкою і електродами для вимірювання рН середовища, загрузають 85 мл води і 10,2 г Аш-кислоти в перерахунку на 100%. Суспендують протягом 10 хвилин і приливають розчин концентрованого  $\text{NH}_4\text{OH}$  до повного розчинення (рН  $8,0 \pm 0,2$ ). Масу

розмішують протягом 30 хвилин. Паста повністю розчиняється. Вихід по стадії 100%.

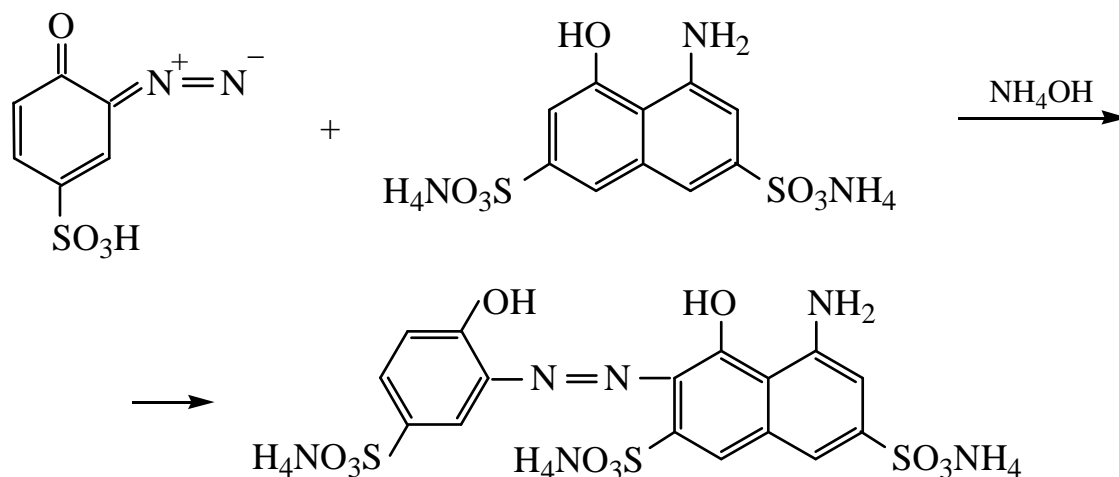
### 7.2. Діазотування 3-аміно-4-гідроксибензен-4-сульфонатної кислоти



Діазотування проводять у склянці, що оснащена мішалкою, ванною для охолодження, електродами для вимірювання рН середовища і редокс-потенціалу. Загружають 120 мл води і 6 г 3-аміно-4-гідроксибензенсульфонатної кислоти в перерахунку на 100%-ну. Масу розмішують протягом 30 хвилин до повного розчинення. Загружають 6 мл концентрованої хлоридної кислоти і реакційну масу охолоджують до 15-20°C. Загружають по краплях 10 мл 20% розчин нітриту натрію так, щоб температура не перевищувала 15-20°C до разового підвищення редокс-потенціалу на 150-200 мВ або появи чіткої синьої плями на йодкрохмальному папері. Масу розмішують протягом 1 години, контролюючи надлишок нітритної кислоти по йодкрохмальному папері, котрий забарвлюється у темно-синій колір. Діазотування рахують закінченим тоді, коли редокс-потенціал не змінює різко свого значення протягом 5-10 хвилин, індикаторний папір "Конго" показує надлишок хлоридної кислоти, а йодкрохмальний папір - невеликий надлишок нітритної кислоти. Надлишок нітритної кислоти знімають 10% розчином сульфамінової кислоти (~1,5 мл) безпосередньо перед азосполученням.

Вихід по стадії 98%.

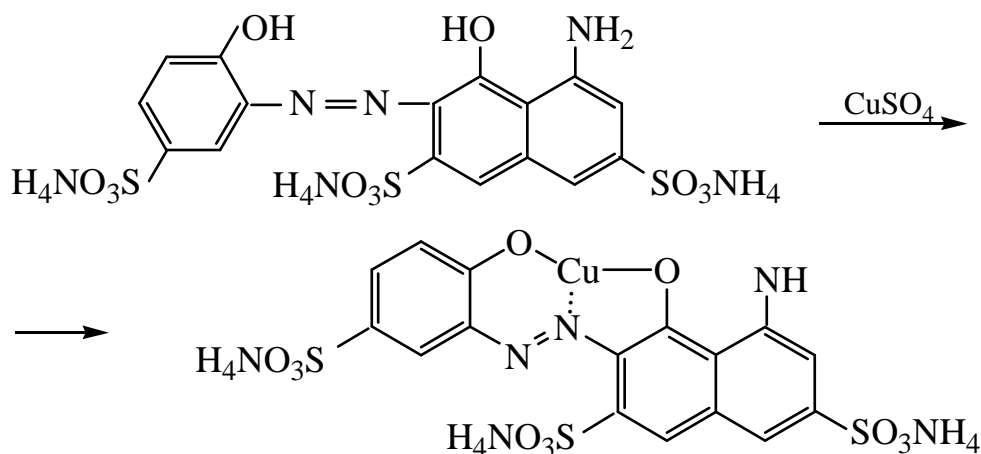
## 7.3. Азосполучення



Азосполучення проводять у склянці, яка оснащена мішалкою, електродами, ванною для охолодження. У склянку загрузають розчин Аш-кислоти, охолоджують до температури  $2-3^\circ\text{C}$  та повільно загрузають діазорозчин протягом 10-15 хвилин. Одночасно в реакційну масу додають розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $\sim 10$  мл), підтримуючи рН  $8,0 \pm 0,2$ . Після загрузки всього діазорозчину дають витримку 20 хвилин і пробою на витік перевіряють кінець реакції азосполучення, тобто відсутність вільної діазосполуки у висоленій пробі реакційної маси.

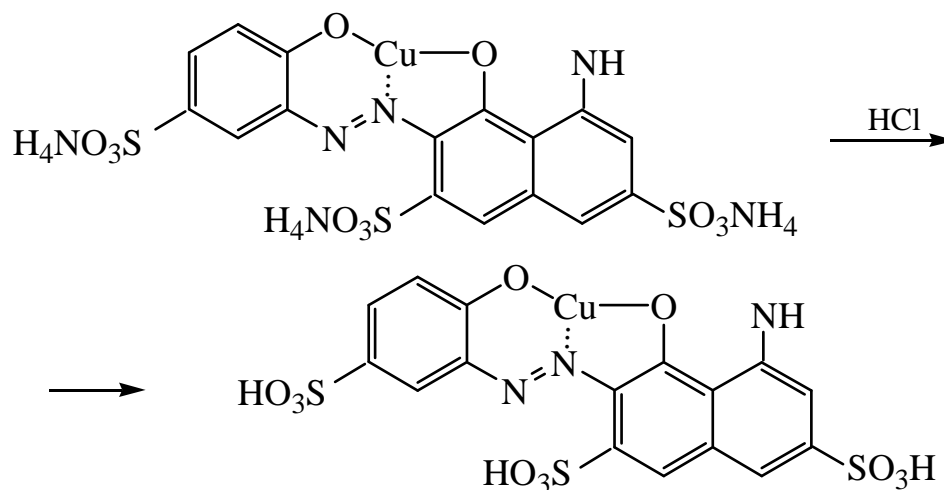
Вихід по стадії 98%. Отримують розчин темно-фіолетового кольору.

## 7.4. Оміднення



До реакційної маси після азосполучення при перемішуванні і температурі  $15-20^\circ\text{C}$  додають розчин мідного купоросу (7,2 г  $\text{CuSO}_4$  в 30 мл води). Реакційну масу витримують при кімнатній температурі протягом 1,5 годин.

## 7.5. Виділення барвника



Перевіряють рН реакційної маси і при необхідності доводять рН середовища додаванням концентрованої хлоридної кислоти до рН 3-3,5. До підкисленої реакційної маси невеликими порціями додають 40 г кухонної солі. Реакційну масу витримують при періодичному перемішуванні 1-у годину і перевіряють повноту виділення (витік на фільтрувальному папері повинен бути слабо зафарбований). При необхідності додають невелику кількість кухонної солі.

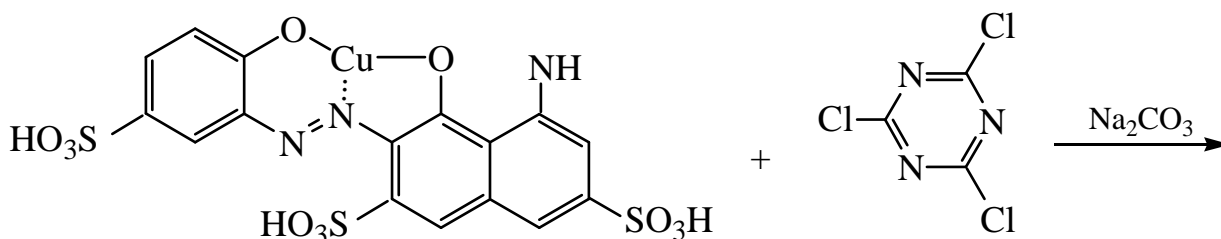
## 7.6. Фільтрація розчину барвника

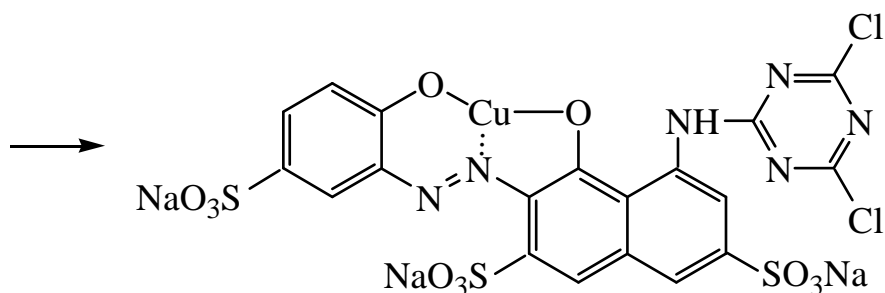
Фільтрування проводять під вакуумом через фільтрувальний папір на воронці Бюхнера ретельно віджимаючи пасту.

Одержують ~20-25 г пасти.

Вихід по стадії 98%. Вихід з розрахунку на 3-аміно-4-гідроксибензенсульфонатну кислоту складає 63%.

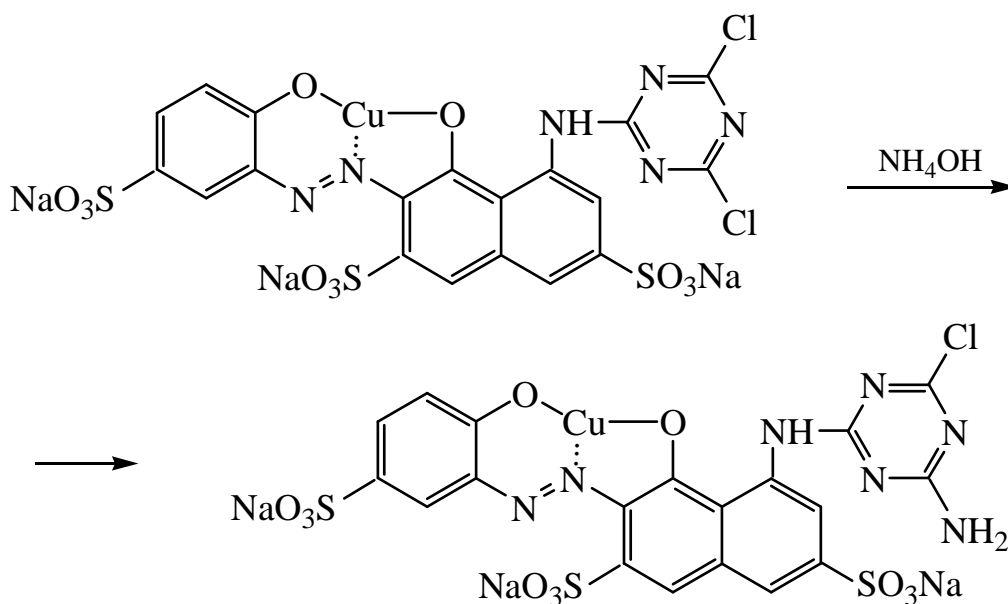
## 7.7. Конденсація з ціанурхлоридом





У круглодонну тригорлу колбу на 500 мл, яка оснащена мішалкою, термометром, крапельною лійкою і ванною для охолодження, вносять пасту барвника після фільтрування і 140 мл води. Масу перемішують і перевіряють пробу на витік повноту розчинення (витік не повинен давати нерозчинного залишку в центрі плями) і рН середовища (~6). При необхідності регулюють рН. Розчин охолоджують на льодяній ванні до 0-2°C, додають 0,5 мл ОС-20 (або іншу неіоногенну поверхнево-активну речовину) і обережно завантажують 3,8 г ціанурхлориду. Надалі поступово з крапельної лійки додають 10 мл 10%-ного розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , підтримуючи рН в межах 6-7. Після закінчення придачі розчину соди реакційну масу витримують 2 години. Отримують розчин інтенсивно фіолетового забарвлення.

#### 7.8. Часткове амінування хлорціанурхлоридного похідного і виділення готового барвника



До розчину барвника при розмішування додають ~8 мл концентрованого  $\text{NH}_4\text{OH}$  до рН 9, нагрівають до 40-45°C і витримують при цій температурі 2 години. Реакційну масу охолоджують до 15-20°C і при

премішування додають ~6,5 мл концентрованої хлоридної кислоти до рН 6-7. Додають невеликими порціями 40 г кухонної солі, дають витримку і перевіряють повноту виділення.

#### 7.9. Фільтрування розчину барвника

Фільтрацію проводять під вакуумом через фільтрувальний папір на воронці Бюхнера. Одержують ~20 г пасти барвника.

Вихід по стадії 98%.

#### 7.10. Сушка пасти барвника

Пасту барвника сушать на повітрі або в сушильній шафі при температурі не вище 80°C. Сухий барвник розтирають у ступці. Одержують ~9 г сухого барвника.

Загальний вихід з розрахунку на 3-аміно-4-гідроксибензенсульфонатну кислоту  $\approx 40\%$  .

### Частина 3

## **ЗАСТОСУВАННЯ І ВИПРОБУВАННЯ АКТИВНИХ БАРВНИКІВ**

Як було сказано вище, активні барвники використовуються для забарвлення бавовняних і віскозних волокон. В залежності від того, за яким призначенням буде використовуватися забарвлене волокно, до барвника ставляться вимоги: яскравість, стійкість до мокрих обробок, до світла, до поту. Перш, ніж випробувати барвник, його необхідно нанести на волокно.

Фарбування волокна проводять згідно нормативних документів (ГОСТ 7925-75 "Методи порівняльного фарбування натуральних і віскозних волокон"), в яких охарактеризовані основні методи фарбування волокон. Конкретно для кожної марки барвника способи фарбування викладені в технічних умовах.

Концентрацію і відтінок барвника оцінюють візуально, порівнюючи забарвлення на волокні, зроблене одночасно і в однакових умовах наявним барвником і стандартним зразком барвника на бавовняній тканині плюсовочно-запарним методом, або фарбуванням бавовняної тканини або віскози з ванни великого модуля. Під модулем ванни розуміють відношення маси зразків, що підлягають фарбуванню, в грамах, до об'єму фарбуючого розчину в мілілітрах.

### **Робота №8**

#### **Методика**

#### **фарбування волокна з ванни великого модуля**

##### **1. Приготування розчину барвників**

1 г барвника, який аналізують, і таку ж кількість стандартного зразка зважують з точністю до 0,0002 г і поміщають у фарфорові або скляні склянки місткістю 600 мл. У кожну склянку додають по 10-15 мл холодної дистильованої води і розмішують скляною паличкою до однорідної маси. Додають по 300 мл води з температурою 80-90°C. Розчини обережно зливають, кожен в окрему мірну колбу місткістю 500 мл. Якщо на дні

склянки залишається нерозчинений барвник, то додають 50 мл води з температурою 80-90°C і переносять розчин у ту ж саму колбу. Барвник, що залишився по стінках склянки, змивають водою і приєднують до основного розчину. Колби з розчинами охолоджують під струменем холодної води до температури 20°C. Об'єми розчинів барвників доводять дистильованою водою до мітки і добре перемішують.

## 2. Приготування ванни для фарбування і процес фарбування

Для фарбування в окремі склянки з нержавіючої сталі (можна фарфорові або скляні) місткістю 500 мл вносять по 55 мл, 50 мл, 45 мл кожного розчину. Далі процес фарбування для різних марок барвників дещо відрізняється.

*Для барвника активного жовтого 2ЧТ.* У кожну з приготовлених склянок додають відповідно по 30 мл, 35 мл, 40 мл дистильованої води, по 50 мл розчину кухонної солі (70 г/л) і по 15 мл тринатрійфосфату (10 г/л). Модуль ванни 1:30. У кожну склянку поміщають зразки бавовняної тканини вагою по 5 г, зважені з точністю до 0,01 г, попередньо замочені в дистильованій воді кімнатної температури і злегка віджаті. Склянки накривають і поміщають у нагріту до 40°C ванну приладу у спеціальні гнізда. Склянки оснащені мішалками. (За відсутності приладу склянки поміщають у кристалізатор з теплою водою (температуру 40°C контролюють термометром, а за необхідності додаємо гарячу воду) і періодично помішуємо).

Фарбування проводять при температурі 40°C протягом 100 хвилин.

*Для барвника активного оранжевого ЖТ.* У кожну з приготовлених склянок додають по 41,6 мл, 46,6 мл, 51,6 мл дистильованої води, по 50 мл розчину кухонної солі (70 г/л), 3,4 мл розчину кальцінованої соди (5 г/л) і 0,15 мл розчину їдкого натру (1 г/л). Модуль ванни 1:30. В кожну склянку поміщають зразки бавовняної тканини вагою по 5 г приготовленої, як і в попередньому випадку. Стакани закривають і поміщають у нагріту до 60°C ванну приладу.

Фарбування ведуть при 60°C протягом 100 хвилин.



*Для барвника активного чорного 4СТ.* У кожен з приготовлених склянок додають відповідно 15 мл, 20 мл, 25 мл дистильованої води і по 50 мл розчину кухонної солі (70 г/л), по 30 мл розчину тринатрійфосфату (20 г/л). Модуль ванни 1:30. В кожен склянку поміщають зразки бавовняної тканини вагою по 5 г, приготовлені, як у випадку барвника активного жовтого 2КТ. Фарбування ведуть при температурі 40°C протягом 100 хвилин.

*Для барвника активного червоно-коричневого 2ЧТ.* У склянки місткістю 250 мл вносять по 55 мл, 50 мл, 45 мл кожного розчину барвників і відповідно по 15,20,25 мл дистильованої води. Склянки поміщають у ванну, нагрівають розчини до 40°C і поміщають зразки тканини вагою 5 г, зважені з точністю до 0,01 г, попередньо замочені в теплій (35-40°C) дистильованій воді і злегка віджаті. Через 10 хвилин після початку фарбування у склянки додають по 25 мл розчину кухонної солі (200 г/л). Нагрівають протягом 10 хвилин до температури 60°C, додають ще по 25 мл розчину кухонної солі. Фарбують при цій температурі протягом 10 хвилин. Потім двома порціями з інтервалом в 10 хвилин додають по 15 мл розчину кальцинованої соди (100 г/л) і фарбують ще протягом 60 хвилин. Модуль ванни 1:30.

*Для барвника активного червоно-фіолетового 2ЧТ.* Процес приготування фарбувальної ванни і процес фарбування ідентичний як у випадку барвника червоно-коричневого 2ЧТ.

Після закінчення процесу фарбування зразки добре промивають в холодній проточній воді. Потім обробляють протягом 5 хвилин розчином олеїнового мила (7,5 г/л) або розчином препарату ОП-10 (2 г/л) при кипінні і при модулі ванни 1:30. Далі зразки промивають теплою, потім холодною водою. Віджимають і сушать. Висушені зразки порівнюють між собою у відповідних концентраціях досліджуваного барвника і стандартного. При візуальній оцінці допустиме відхилення в концентрації +5%.

Плюсовочно-запарний метод фарбування дещо складніший, так як потребує спеціального обладнання.

Існує ще метод друкування активними барвниками на волокні по графарету.

## Робота №9

### Методика

#### визначення розчинності барвників

#### 1. Побудова калібрувального графіка

0,2 г барвника, зваженого з точністю до 0,0002 поміщають в мірну колбу місткістю 1 л, розчиняють в дистильованій воді, нагрітій до 70°C. Охолоджують до 20°C, доливають до мітки дистильовану воду і добре перемішують. Потім відповідним розведенням з цього розчину готують 4-5 розчинів різної концентрації, вибираючи ступінь розбавлення таким чином, щоб оптична густина розчинів була в межах від 0,3 до 0,8. Заміряють оптичну густина розбавлених розчинів барвника на фотоелектрокалориметрі будь-якої марки і будують калібрувальний графік, відкладаючи на осі ординат величини оптичної густини, а на осі абсцис відповідні значення концентрації барвника в г/л.

Довжина хвилі світлофільтрів:

активний жовтий 2ЧТ	410 нм
активний оранжевий ЖТ	490 нм
активний червоно-фіолетовий 2ЧТ	590 нм
активний червоно-коричневий 2ЧТ	485 нм

Довжина кювет:

активний жовтий 2ЧТ	10 мм
активний оранжевий ЖТ	10 мм
активний червоно-фіолетовий 2ЧТ	20 мм
активний червоно-коричневий 2ЧТ	30 мм

Якщо немає світлофільтра з вказаним максимумом пропускання, беруть світлофільтр при якому величина оптичної густини буде більшою. Вимірювання починають через 15-20 хвилин після включення приладу.

## 2. Проведення досліджень

Для барвників активного жовтого 2ЧТ і активного оранжевого ЖТ. У склянку, місткістю 250 см<sup>3</sup> поміщають 11 г барвника активного жовтого 2ЧТ (для оранжевого ЖТ 10 г) зваженого з точністю до 0,01 г. Приливають поступово 100 мл дистильованої води, підігрітої до 70°C. Спочатку воду при перемішуванні додають до повного змочування барвника і утворення однорідної маси, а потім до повного розчинення. Розчин охолоджують до 20°C і витримують при вказаній температурі і періодичному перемішуванні протягом 15 хвилин. Допускається механічне перемішування при допомозі магнітної або скляної мішалки.

Для барвників активного червоно-фіолетового 2ЧТ і активного червоно-коричневого 2ЧТ. Активного червоно-фіолетового 2ЧТ зважують 9 г, активного червоно-коричневого - 10 г. Барвники поміщають у склянки, місткістю 150 см<sup>3</sup> і розчиняють як у попередньому випадку.

Одержані розчини фільтрують на воронці Бюхнера, використовуючи паперовий фільтр "біла стрічка", закладений у воронку у вигляді "корзинки". Після закінчення фільтрування розчин кількісно переносять у мірну колбу, місткістю 1000 см<sup>3</sup>, об'єм розчину доводять дистильованою водою до мітки і ретельно перемішують. По 2 см<sup>3</sup> одержаних розчинів за допомогою піпетки переносять у мірну колбу, місткістю 1000 см<sup>3</sup>, об'єм розчину дистильованою водою доводять до мітки і добре перемішують. На фотоелектрокалориметрі заміряють оптичну густину одержаних розчинів, використовуючи цей же світлофільтр і цю ж кювету, котрі були вибрані для побудови калібрувального графіка.

Розчинність барвника в г/дм (Р) вираховують по формулі:

$$P = C \cdot K$$

де: С - концентрація барвника знайдена по калібрувальному графіку, г/дм;

К - кратність розведення розчину, одержаного після фільтрування.

Розчинність барвників:

активний жовтий 2ЧТ

100 г/ дм

активний оранжевий ЖТ	90 г/дм
активний червоно-фіолетовий 2ЧТ	90 г/дм
активний червоно-коричневий 2ЧТ	80 г/дм

Активний чорний 4СТ випускається у вигляді рідини з вмістом основної речовини 24% (за ванадометричним методом).

## **Робота №10**

### Методика

#### визначення вмісту нерозчинних у воді домішок

Близько 4 г барвника зважують з точністю до 0,01 г, поміщають у склянку місткістю 1 л і розчиняють при перемішуванні скляною паличкою в 750 мл дистильованої води, нагрітої до кипіння. Гарячий розчин при температурі 90-95°C фільтрують під вакуумом через фільтруючий тигель, висушений при 95-100°C до постійної маси. Осад на фільтрі промивають нагрітою до кипіння водою до одержання безбарвного фільтрату і від'ємної реакції на іони  $\text{SO}_4^{2-}$  і  $\text{Cl}^-$ . Фільтр з осадом сушать при 95-100°C до постійної маси.

Зважування проводять з точністю до 0,0002 г. Перед кожним зважуванням фільтр з осадом охолоджують в ексікаторі протягом однакового відрізка часу.

Допускається гарячий розчин барвника фільтрувати на воронці Бюхнера діаметром 8-10 см під вакуумом через беззольний фільтр "біла стрічка", попередньо промитий 100 мл нагрітої до кипіння води і висушений в бюксі при 95-100°C до постійної маси. Діаметр фільтра повинен бути на 3-4 см більший за діаметр воронки. Фільтр вкладають у воронку у вигляді "корзинки". При фільтруванні розчину під цей фільтр підкладають другий, котрий не сушать і не зважують. Осад на фільтрі промивають, як вказано вище. Промитий осад з фільтром поміщають в бюкс і сушать при 95-100°C до постійної маси.

Масову частку нерозчинних у воді домішок ( $w$ ) у відсотках визначають за формулою:

$$w = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100}{m}$$

де:  $m_2$  - маса фільтруючого тигля або маса бюкса і фільтра з висушеним осадом, г;

$m_1$  - маса фільтруючого тигля або маса бюкса і фільтра, г;

$m$  - маса барвника, г.

Є барвники, котрі в гарячій воді утворюють розчини, що погано фільтруються. Їх рекомендується спочатку затерти в склянці скляною паличкою з 5-10 мл холодної дистильованої води, а потім додавати воду нагріту до кипіння. Фільтрувати розчини треба на воронці з обігрівом при 90°C.

Результатом досліджень вважають середнє арифметичне двох паралельних дослідів. Розходження між дослідями повинні не перевищувати 0,05%. Вміст нерозчинних у воді домішок для активних барвників повинен не перевищувати 0,5%.

## **ПИТАННЯ ДЛЯ КОНТРОЛЮ**

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. пер. с англ., т. 1, 2-М., 1956-1958.
2. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. пер. с англ., т. 3-5-М., 1974-1977
3. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. 2 изд.-М., 1977.
4. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей.- М.: Мир, 1987.
5. Аналитическая химия синтетических красителей. Под редакцией К.Венкатарамана. 1977.
6. Николенко Л.Н. Лабораторный практикум по промежуточным продуктам красителям.- М.: Вьющая школа, 1961.
7. Органические реакции. Сборник 3. - М.: Издательство иностранной литературы, 1951.
8. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертин Д. Идентификация органических соединений.- М.: Мир, 1983
9. Губен-Вейль. Метод органической химии.-М., 1976.
10. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей: Пер. с англ.– М.: Химия, 1987.–59с.
11. Цоллингер Г. Химия азокрасителей: Пер. с нем. – Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1960. –363 с.
12. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. – М.: Химия, 1984. – 589 с.
13. Коровицына И. К. Ароматические diaзосоединения.– Л.: Химия, 1985.– 251с.
14. Курц А.Л., Грандберг К. И., Сагинова Л. Г. Нитро- и diaзосоединения.– М.: Химия, 1998. - 329 с.

15.Фирц-Давид П. Э., Бланже Л. Основные процессы синтеза красителей. -Издати́нлит, 1957. –360 с.

16.Саундерс К. Ароматические диазосоединения и их техническое применение: Пер. с англ.- Ред. хим. л-ры ГОНТИ-НКТП, М.: - 1938. – 252 с.

17.Коган И. М. Химия красителей. – М.: Госхимиздат, 1956. – 369 с.

18. Порай-Кошиц Б. А. Азокрасители. – Л.: Химия, 1972. – 160 с.

19. Михеев В. В. Химия красителей и крашения.–Казань.: КГТУ, 1998. 108 с.

20. Уайлі Дж. Аналитическая химия синтетических красителей: Пер. с англ.– Л.: Химия, 1979.–150 с.