

Міністерство освіти і науки України
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Затверджено
на засіданні кафедри хімії
протокол №1 від 28.08.2019 р.

М.Б. Складанюк

**Методичні вказівки та інструкції
до виконання лабораторних робіт
з курсу
«Хімія проміжних продуктів і синтетичних барвників»**
для студентів спеціальності
102 «Хімія»

Івано-Франківськ, 2019

ВСТУП

Барвники — це інтенсивно забарвлені сполуки, які мають здатність інтенсивно поглинати і перетворювати світову енергію, тобто енергію електромагнітних випромінювань, у видимій і ближніх ультрафіолетовій та інфрачервоних областях спектру, та можуть передавати ці здібності іншим матеріалам. Залежно від характеру перетворювання поглинутої енергії ці органічні сполуки мають колір, люмінесценцію або здатність впливати на фотохімічні процеси [1-2].

Барвники застосовують для фарбування рослинних, білкових, синтетичних волокнистих матеріалів у вигляді волокон, пряжи, тканини, а також, хутра, шкіри, паперу, харчових продуктів, резини, пластмаси, дерева та ін. Деякі органічні барвники виявляють протизапальну дію і застосовуються у виробництві лікарських засобів [6].

Вибіркове поглинання світла речовиною, тобто певна специфічність взаємодії світла з речовиною, завжди викликало увагу дослідників. Ця проблема не розв'язана і в теперішній час, незважаючи на велику кількість робіт і на достатньо успішне розв'язання окремих часткових питань.

Правильне, хоча б якісне, усвідомлення процесів поглинання світла стало можливим тільки після розвитку електронної теорії будови атома та квантової хімії. Правда, в органічній хімії ряд цінних узагальнень відносно зв'язку між будовою і забарвленням був зроблений ще до появи електронної теорії.

Електронна і квантова теорії лише надали певний фізичний зміст деяким уявленням, а в окремих випадках указали принципи розрахунку положення максимуму спектра поглинання або зсуву цього поглинання при введенні замісників. Для обчислень смуг поглинання забарвлених хімічних сполук (виходячи з їх структурних формул) існують квантовомеханічні методи, які в багатьох випадках дають результати, які співпадають з експериментом[2-3].

Теорія кольоровості виникла у зв'язку з розвитком хімії синтетичних органічних барвників і необхідністю пояснення залежності кольору барвника від його хімічної будови. Наступним кроком було створення класифікації барвників за методами отримання, за хімічною будовою, за методами застосування [2-4].

Основними завданнями лабораторних робіт як форм навчальної роботи у вищих закладах освіти є такі:

- поєднати в єдине ціле лекційну форму занять із систематичною самостійною роботою слухачів із підручниками, навчальними посібниками та іншими літературними джерелами;
- для того, щоб провести на належному науковому і методичному рівні ту чи іншу лабораторну роботу, студентам слід прочитати і вивчити рекомендовану літературу, підготувати себе до роботи з приладами і установками, вивчити їхню будову, принцип дії, усвідомити мету роботи;
- сприяти формуванню у слухачів діалектико-матеріалістичного світогляду

В процесі цих робіт слухачі навчаються застосовувати теоретичні знання на практиці; готуються до подальшої науково-експериментальної діяльності та науково-дослідницької роботи.

В процесі виконання лабораторних робіт по курсу «Хімія проміжних продуктів і синтетичних барвників» студенти знайомляться з методами синтезу і властивостями синтетичних органічних барвників. Результатом виконання лабораторних робіт повинні бути зразки синтезованих барвників та оформлений лабораторний журнал.

Навчальне видання: методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу «Хімія проміжних продуктів і синтетичних барвників» для студентів спеціальності 102 «Хімія» сприятиме надбанням навиків синтезу органічних барвників, роботі в лабораторії з агресивними речовинами, розрахунку необхідної кількості сировини та оцінки виходу продуктів реакції.

ВИМОГИ ДО ОФОРМЛЕННЯ ЗВІТУ З ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ

Усі досліді виконуються студентами індивідуально. Результати дослідів потрібно подати у вигляді звіту. Звіт оформлюють на подвійному (розгорнутому) аркуші паперу із зошита або аркуші формату А 4. На титульній сторінці розташовують назву лабораторної роботи, указують прізвище, номер групи, дату виконання лабораторної роботи та керівника.

У звіті вказують мету роботи, дають перелік приладів, реактивів та посуду, що застосовуються при виконанні лабораторної роботи; складають схеми приладів та устаткування, на якому проводять експеримент; подають умови виконання роботи, описують результати дослідження та рівняння хімічних реакцій.

Детально описують механізми реакцій і дають відповідні пояснення, указують довготривалість тієї чи іншої стадії. Записи повинні бути акуратними, з широким інтервалом між рядками й полями. Рівняння для розрахунків величин, що визначаються в досліді, подають у загальному вигляді і з підставленими даними. Звіт закінчується висновками та відповідями на запитання, які були поставлені до кожного досліді та лабораторної роботи.

1. ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ПРОВЕДЕННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

Загальні положення

Роботи з хімічними речовинами дозволяється проводити тільки у витяжній шафі, з увімкненою вентиляцією. Забороняється залишати без нагляду прилади, що працюють, увімкнені електроприлади, газові пальники, а також залишати хімічні речовини в посуді без етикеток.

При роботі в лабораторному залі необхідно мати: халат, гумові рукавиці, захисні окуляри, фартух.

З метою попередження бурхливого закипання та викидання рідини, яка нагріта до кипіння, необхідно додавати в ємкість декілька капілярів, один кінець яких запаюють.

У лабораторії ні в якому разі не куштувати речовини на смак, визначати запах хімічних речовин з обережністю, не роблячи при цьому глибокого вдихання, направляючи до себе пари або газу, помахуючи рукою.

Забороняється приймати їжу в хімічній лабораторії.

Правила безпечної роботи з їдкими речовинами

До їдких речовин належать кислоти: сірчана, хлоридна, нітратна; твердий луг: їдкий натр, їдке калі, їх концентровані розчини, розчин аміаку, формальдегіду. Якщо їдка речовина попадає на шкіру, утворюється термічний опік.

Для приготуванні розчину сірчаної кислоти її необхідно приливати тонким струменем до води при постійному перемішуванні, щоб не було місцевого перегріву та викиду кислоти на людей.

Відпрацьовані кислоти та луги треба збирати в окремий посуд і після нейтралізації зливати в каналізацію.

Розчиняти луги треба додаванням до води невеликих шматків при постійному помішуванні. При розчиненні концентрованих кислот, змішуванні їх між собою та при змішуванні речовин, що супроводжується виділенням тепла, необхідно використовувати тільки тонкостінний хімічний

або порцеляновий посуд.

Правила безпечної роботи з електроприводами

Хімічна лабораторія за ступенем небезпеки ураження людей електричним струмом належить до приміщень підвищеної небезпеки, а нерідко – до дуже небезпечних. Небезпека обумовлена можливістю дії на електрообладнання хімічно активного середовища, а при роботі у витяжній шафі зростає можливість одночасного притискання до металевих корпусів електрообладнання, заземлених водопроводів та газових комунікацій. Напруга живлення обладнання в навчальній лабораторії 220 В.

У разі зникнення напруги обладнання необхідно вимкнути від електромережі.

Роботи повинні проводитись на справному електрообладнанні, з обов'язковим зануленням його корпусів. Забороняється використовувати електроплити з відкритою спіраллю, вмикати і вимикати електроприлади поблизу легкозаймистої рідини. Студент, який виявив несправність, що може бути небезпечною для людей, повинен доповісти викладачеві, який проводить лабораторні заняття [5-6].

Вимоги після закінчення роботи

Необхідно перевірити вимкнення газу, води, електропостачання, вимити використаний хімічний посуд, усі легкозаймісті рідини здати інженеру кафедри, перевірити герметичність закриття посуду з хімічними речовинами.

У приміщенні після закінчення роботи повинно бути чисто і на робочому місці не повинно бути зайвого обладнання.

Надання першої допомоги

При хімічних опіках необхідно одразу промити уражену ділянку водою та обробити 2 %-м розчином соди при опіках кислотою та 1–2,5 %-м розчином оцтової кислоти при опіках лугом. При теплових опіках шкіри уражене місце обробити етиловим спиртом і негайно звернутися до лікаря [7].

1. СИНТЕТИЧНІ НЕОРГАНІЧНІ БАРВНИКИ

Фарбувальні речовини використовують в різних галузях промисловості. Так, поліграфічна промисловість застосовує великі кількості сажі і кольорових пігментів для виготовлення друкарських і літографських фарб; гумова промисловість споживає в якості наповнювача гуми велику кількість цинкових і літопонних білил, а також і сажі, введення якої в гуму підвищує опір останньої до стирання і розриву. Віскозна промисловість застосовує діоксид титану як добавку до віскози для здобуття матового шовку.

За розчинністю в плівкоутворювачі фарбувальні речовини ділять на барвники і пігменти. Фарбувальні речовини, що розчиняються в плівкоутворювачі, називають **барвниками**, що не розчиняються – **пігментами**. Деякі фарбувальні речовини можуть бути пігментами з одними плівкоутворювачами і барвниками – з іншими. Так, деякі азобарвники у водних фарбах є пігментами, оскільки у воді не розчиняються, в масляних же середовищах вони є барвниками, оскільки добре розчиняються в жирах і вуглеводнях. Суспензію пігменту в плівкоутворювачі називають фарбою. При зменшенні розмірів часток пігменту посилюється його основний тон. Насиченість кольору із зменшенням розміру частинок пігменту також підвищується. Яскравість кольору у всіх випадках із зменшенням розміру частинок пігменту зростає. Оскільки колір пігментів залежить від величини частинок, а величина частинок залежить від дотримання строго певного режиму виробництва, то для здобуття пігментів постійного кольору необхідно суворо дотримуватись встановленого технологічного режиму виробництва.

Коли світло з одного середовища переходить в інше, то його шлях від межі, що розділяє обидва середовища, визначається показниками заломлення обох середовищ. Якщо показник заломлення середовища, в яке світло входить, дорівнює показнику заломлення середовища, з якого світло виходить, то швидкість світла на межі середовищ не змінюється, а тому не змінюється і напрям світла. В цьому випадку світло від поверхні середовища, в яке воно входить, не відбивається, а цілком проходить крізь середовище. Тому середовище здається прозорим. Так, наприклад, якщо опустити шматок скла в кедрове масло, то скло стає невидимим, оскільки показники заломлення скла і кедрового масла однакові, – світло, що падає з масла на

поверхню скла, не відбивається, а проходить в скло. Якщо ж світло переходить з середовища з меншим показником заломлення в середовище з більшим показником заломлення, то його швидкість, а отже, і напрям на межі, що розділяє обидва середовища, змінюються. В цьому випадку частина світла заломлюється і, змінивши свій напрям, входить в інше середовище, а частина світла відбивається від її поверхні. Внаслідок віддзеркалення частини світла від поверхні середовища, в яке воно входить, остання стає видимою. Так, наприклад, те ж саме скло на повітрі ясно видно, тому що показник заломлення скла (1,475) значно більший показника заломлення повітря (1,000). Так само відбуваються світлові явища у плівці фарби, що містить пігмент. Якщо показник заломлення барвника-пігмента, що знаходиться в плівці, дорівнює показнику заломлення плівкоутворювача, то він здається в плівці прозорим. Такі барвники-пігменти називають **лесуючими**. Якщо ж показник заломлення більший від показника заломлення плівкоутворювача, то частина світла, що дійшло до пігменту, відбивається від його поверхні, і пігмент здається в плівці непрозорим. Такі пігменти називають **криючими**. **Покривною здатністю, або покриваністю, пігментів** називають їх здатність при фарбуванні виробу закривати ґрунт, на який наносять фарбу, так, щоб ґрунт не просвічував крізь шар фарби. Якщо до наважки сухого пігменту додавати при розмішуванні по краплях оливи, то після додавання перших крапель оливи пігмент залишається сипким тілом; при подальшому додаванні масла утворюються окремі грудочки, і нарешті, після додавання однієї краплі вся маса пігменту перетворюється на пасту. Кількість масла в грамах, яка витрачається для виготовлення пасту зі 100 г пігменту, є специфічною для кожного пігменту і називається його **оливоємністю**. По суті оливоємність – це здатність часток пігменту утримувати на своїй поверхні певну кількість оливи. Виражається вона в грамах на 100 грам пігменту і коливається зазвичай від 40 до 100. Оливоємність є величиною, специфічною для кожного пігменту, але в деяких межах вона може коливатися залежно від його дисперсності. Величина оливоємності пігментів має велике практичне значення, оскільки більшість рослинних олій, що використовуються для виробництва фарб, є харчовими продуктами, і чим менший за оливоємністю пігмент, тим менше витрачається харчової олії на виготовлення фарби. Крім того, ціни на рослинні олії вищі за ціни на більшість пігментів, і тому чим

нижчою є оливоємність пігменту, тим нижча вартість виготовленої з нього фарби.

Колір деяких пігментів при дії на них світла більшою чи меншою мірою змінюється. Зміна кольору при освітленні спостерігається також і в органічних барвників. Проте характер зміни кольору в органічних барвників і пігментів не однаковий: в органічних барвників зміна кольору майже завжди супроводжується збільшенням вмісту білого кольору, тобто пониженням насиченості. При тривалій дії світла колір несвітлостійкого барвника може змінитися до сірого або білого. Така зміна кольору органічних фарбників відома під назвою вицвітання. Зміна кольору мінеральних пігментів протікає в іншому напрямі: більшість несвітлостійких пігментів при тривалому освітленні темніють.

За однією з класифікацій пігменти можна розділити за кольором на дві основні групи: **ахроматичні і хроматичні**. До групи ахроматичних пігментів входять пігменти білі, чорні і сірі різної міри світлості, в групу хроматичних – всі кольорові. Кожна з цих основних груп ділиться також за кольором на підгрупи. Ахроматичні пігменти підрозділяються на білі, чорні і сірі, а хроматичні – на дві підгрупи: жовті, помаранчеві, червоні і зелені, сині, фіолетові. Усередині цих підгруп пігменти розрізняються за хімічною ознакою – за **хромофором**, тобто за атомом або групою атомів, присутністю яких зумовлене забарвлення.

Таблиця 1

Класифікація фарбуючи пігментів за кольором

Ахроматичні пігменти			Хроматичні пігменти	
Білі	Чорні	Сірі	Жовті, помаранчеві, червоні	Зелені, сині, фіолетові
1. Цинкові білила. 2. Титанові білила. 3. Літопон і сульфопон. 4. Свинцеві	1. Сажі і черні	1.Цинковий пил. 2.Алюмінієва пудра	1. Крони – хромовокислі пігменти з хромофором CrO_4^{2-} (жовтий свинцевий крон, помаранчевий свинцевий крон, червоний свинцевий	1. Хромові пігменти з хромофором Cr^{3+} (оксид хрому, смарагдова зелень). 2. Кобальтові пігменти з хромофором Co^{2+} (зелений, синій, фіолетовий кобальт тощо).

білила. 5. Білі пігменти для водних розчинників (бланфікс, крейда, вапно)			крон, свинцево молібдатний крон, цинковий крон, стронціанова жовта тощо). 2. Кадмієві і ртутні пігменти – сульфідні і селенідні пігменти з хромофором S^{2-} і Se^{2-} (жовтий кадмій, помаранчевий кадмій, червоний кадмій, кіновар). 3. Ферумоксидні пігменти з хромофором Fe^{2+} і Fe^{3+} (жовті, червоні, коричневі і чорні оксиди феруму). 4. Оксиди свинцю з хромофором Pb^{2+} (глет, сурик, субокс).	3. Мідні пігменти з хромофором Cu^{2+} (мідянка, зелень Шееле, швейнфуртська зелень). 4. Марганцеві пігменти з хромофором Mn^{3+} , Mn^{5+} , Mn^{6+} . 5. Змішані зелені пігменти (свинцеві зелені, цинкові зелені). 6. Залізна блакить з хромофором $[Fe(CN)_6]^{4-}$. 7. Ультрамарин.
--	--	--	---	---

1.1. Найпоширеніші неорганічні барвники, властивості та застосування.

Смарагдова зелень (зелень Гіньє, вер Гіньє)



Пігмент яскраво-зеленого кольору, що представляє собою гідратований хром (III) оксид. Даному пігменту можна приписати формулу $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$, де $n = 12$, яка

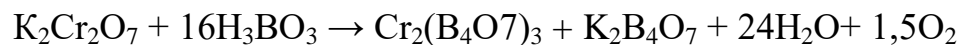
залежить від технології одержання. Переважна частина води в складі пігменту знаходиться у адсорбованому стані і може бути видалена нагріванням, а близько 1/3 частини води зв'язано більш міцно і при її видаленні пігмент руйнується. Так при нагріванні до 200°C вода видаляється частково, що позначається на кольорі пігменту у незначно, а при нагріванні до більш високих температур вивітрюється решта води і утворюється безводний хром (III) оксид оливково-зеленого кольору. Смарагдова зелень характеризується оливоємністю від 63 до 100%. При цьому утворюється фарба з прекрасним зеленим кольором, незамінна іншою фарбою, і має лесуючі властивості. Зелені хромові фарби, взагалі, мають значну міцність в усіх відношеннях: вони не змінюються під дією світла, сірководню, лугів, кислот і високої температури, а тому можуть бути застосовні у всіх способах живопису. Винятком не є і смарагдова зелень.

Смарагдова зелень відома з 1838 року (хоча є непідтверджені дані про її більш раннє застосування у живописі), коли її у великій кількості почали випускати паризькі виробники Панеттьє і Біне (Pannetier & Binet). Їм вдавалося тривалий час зберігати спосіб виробництва у секреті, аж поки хімік Шарль-Едуард Гіньє (Charles-Édouard Guignet) не подав заявку на патент з виготовлення смарагдової зелені у 1859 році. За однією з версій він винайшов альтернативний (або, можливо, перевідкрив той самий) спосіб одержання фарби, а за іншою – дізнався рецепт, застосувавши промисловий шпіонаж. З тих пір пігмент носить його ім'я, а спосіб одержання залишився практично без змін.

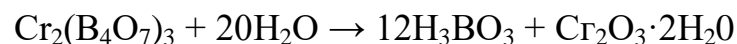
Гідратований оксид хрому або $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ може бути одержаний різними способами, при цьому, як правило, утворюється тільки аморфна речовина, що має колір від сіро-зеленого до фіолетового. Причини, що призводять до одержання різнокольорових модифікацій $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ за різних умов утворення остаточно не з'ясовані. Вважається, що високі пігментні властивості смарагдової зелені зумовлені особливим фізичним станом – ущільненням великих (1–10 мкм) частинок.

На практиці смарагдову зелень отримують зі сполук шестивалентного хрому ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) шляхом відновлення їх розчинів при високій температурі і тиску або їх прожарюванням в суміші з великим надлишком борної кислоти. Відновлення водних розчинів дихроматів проводять за допомогою органічних речовин – карбон

(II) оксиду, цукру, меляси і деяких інших при температурі 350-360°C і тиску 350 атм. При роботі з карбон (II) оксидом мали місце вибухи, у зв'язку з чим переважно застосовують цукор або мелясу. Найбільше значення для одержання смарагдової зелені має метод прожарювання суміші хромпіку з борною кислотою у співвідношенні 1:2,5 – 1:3,0 при 500- 600°C з подальшою обробкою отриманого плаву гарячою водою (власне, це і є способом Гіньє). Хімізм процесу утворення смарагдової зелені ще недостатньо вивчений. Зазвичай вважають, що при сплавленні калій дихромату з борною кислотою відбувається вивільнення хромової кислоти з $K_2Cr_2O_7$, перехід шестивалентного хрому в тривалентний і взаємодія його з борною кислотою, внаслідок чого утворюється борнокислий хром за наступною сумарною реакцією (приблизно):



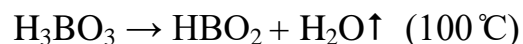
При кип'ятінні з водою борнокислий хром гідролізується з утворенням смарагдової зелені:



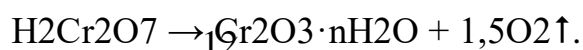
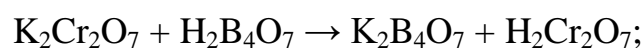
Проте таке пояснення процесу недостатньо обґрунтоване, оскільки відомо, що борнокислий хром як самостійна сполука не існує і що хром(III) оксид не розчиняється в борному ангідриді. Нарешті, незрозуміло, чому гідроліз борнокислого хрому призводить до утворення гідрату з настільки специфічними властивостями.

Правильнішим є припущення, що смарагдова зелень утворюється не внаслідок гідролізу борнокислого хрому, а в процесі прожарювання.

При нагріванні спочатку борна кислота розкладається з утворенням стійкої до нагрівання тетраборатної кислоти:

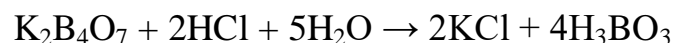


Утворена тетраборатна кислота витісняє дихроматну кислоту, яка розкладається з утворенням гідратованого хром (III) оксиду, а присутність тетраборатної кислоти не дозволяє Cr_2O_3 втратити усю воду.



Температурний режим реакцій знаходиться у інтервалі 500 – 700°C. При більш

низьких температурах реакції відбуваються надто повільно, а при більш високих відбувається повна дегідратація хром (III) оксиду – смарагдова зелень не утворюється. Одержаний плав містить тетраборат калію, бору (III) оксид і смарагдову зелень, що адсорбує значну кількість калій тетраборату і бор (III) оксиду. При обробці плаву гарячою водою відбувається вимивання тетраборату, утворення борної кислоти з оксиду і насичення смарагдової зелені адсорбційно зв'язаною водою. Температура від 600 до 700°C мало впливає на ступінь перетворення дихромату у смарагдову зелень, а маса борної кислоти впливає суттєво – чим більша маса кислоти в порівнянні з масою дихромату, тим ступінь перетворення більший: при співвідношенні 1:1 він не перевищує 50%, при співвідношенні 1:2 – до 80%, при 1:3 – до 97%, при 1:5 – 99%. Таким чином, масове співвідношення хромпик-борна кислота 1:2 є мінімально допустимим, а 1:3 – максимальним, оскільки подальше збільшення його на вихід продукту майже не впливає, а значить є економічно не вигідним. Час прожарювання тривалістю близько 1 години є достатнім для здійснення процесу. Після обробки плаву водою (кип'ятіння протягом години), осад відфільтровують, а фільтрат обробляють хлоридною кислотою:



Значна кількість утвореної борної кислоти при охолодженні випадає в осад і її повертають у виробництво, оскільки вона коштує досить дорого. Осад смарагдової зелені промивають гарячою водою і сушать. Потім розмелюють і сепарують для розділення на фракції за розміром частинок.

Кобальт фіолетовий темний (кобальту ортофосфат)



Темно-фіолетовий кобальт є безводним фосфатом кобальту складу $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$.

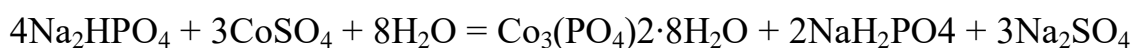
Його було відкрито в 1859 році. Цей пігмент володіє всіма перевагами кращих кобальтових фарб і застосовується у всіх способах живопису, не виключаючи живопису по порцеляні і склу, а також у виробництві пластмас. Він має красивий темно-фіолетовий колір і стійкий по відношенню до високих температур, атмосферних впливів і світла; розчиняється в кислотах і розкладається лугами, а в суміші з жовтим і червоним кадмієм – чорніє. Темно фіолетовий кобальт відноситься до напівлесуючих пігментів, має середню укривну здатність і застосовується в невеликих кількостях виключно для виробництва масляних художніх фарб. Для акварельних фарб він мало придатний, оскільки при тривалому знаходженні у воді поглинає деяку її кількість, переходячи частково в сполуку $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ бузкового кольору. З маслом змішується добре, бере його до 120 % і висихає повільно.

Темно-фіолетовий кобальт отримують прожарюванням при $900-1100^\circ$ восьмиводного кобальт (II) фосфату, який одержують, в свою чергу, взаємодією якої-небудь солі кобальту з фосфатом натрію, наприклад:



На практиці для виробництва темно-фіолетового кобальту вважають за краще застосовувати двозаміщений фосфат натрію, оскільки при цьому після прожарення утворюється пігмент більш чистого фіолетового кольору. При вживанні тризаміщеного фосфату натрію утворюється пігмент з синюватим відтінком, що, ймовірно, пояснюється осадженням деякої кількості кобальту у вигляді $\text{Co}(\text{OH})_2$ або подібних сполук внаслідок підвищеного рН розчину.

Осадження восьмиводного фосфату кобальту на практиці здійснюють, зливаючи при $50-60^\circ$ розчини сульфату кобальту і двозаміщеного фосфату натрію (концентрація обох 200-250 г/л).

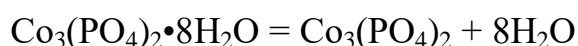


На 1 вагову частину $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ витрачається 1,7 вагових частин $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, що відповідає майже двократному надлишку $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ для більш повного осадження кобальту. Кращі результати виходять при додаванні сульфату кобальту до фосфату натрію. При цьому спочатку утворюється бузковий осад, який при розмішуванні переходить в кристалічний рожевий осад, що легко

відстоюється. Осад водного фосфату кобальту інколи набрякає і перетворюється на драглисту масу, яка не піддається розмішуванню. При додаванні води і кип'ятінні така драглиста маса перетворюється на пластівчастий осад, що важко відстоюється. Це явище спостерігається зазвичай при слабкому розмішуванні розчинів, що зливають.

Кристалічний осад, що легко осідає, є, скоріш за все, восьмиводною сіллю $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, набряклий драглистий осад – багатоводною сіллю. Осад восьмиводного фосфату кобальту промивають декантацією або на фільтрі до видалення водорозчинних солей – Na_2SO_4 і NaH_2PO_4 . Після промивання осад сушать, розмелюють і прожарюють.

Прожарювання проводять в муфельних печах при $800\text{--}1000^\circ\text{C}$. При цьому відбувається зневоднення фосфату кобальту і утворення фіолетового пігменту:



Тривалість прожарювання залежить від температури. Так, однакові результати виходять якщо прожарювання вести протягом 3 годин при 800°C або 1,5 годин при 1000°C . Більше підвищення температури шкідливе, оскільки при цьому фосфат кобальту плавиться, перетворюючись при охолодженні в дуже тверду масу, яку ледве вдається вивантажити з печі. Оптимальною температурою прожарювання слід вважати 900°C . Якщо при цьому маса дещо сплавляється, її слід після охолодження піддати грубому помелу і прожарити повторно при 900°C протягом короткого часу. Після прожарювання продукт розмелюють, а потім промивають киплячою водою шляхом декантації, на нутч-фільтрах або центрифугах. Промивання проводиться для видалення з прожареної маси слідів водорозчинних солей. Після промивання отриманий пігмент фільтрують, сушать і піддають тонкому помелу з сепарацією.

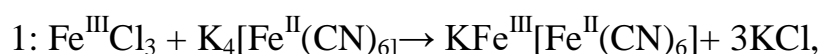
Берлінська лазур (залізна блакить, прусський синій, паризька блакить, прусська блакить, гамбурзька синь, нейблау, мілорі) синій пігмент, суміш гексаціанофератів(II) від $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ до $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Близький до нього за складом і властивостями схожий пігмент - турнбулева синь $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.



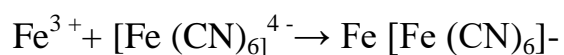
Точна дата отримання берлінської лазури невідома. Згідно з найбільш поширеною версією, вона була отримана на початку вісімнадцятого століття (деякі джерела називають дату - 1704) в Берліні фарбувальником Дізбахом (Diesbach). Інтенсивний яскраво-синій колір сполуки і місце отримання дали початок назві. З сучасної точки зору, отримання берлінської лазури полягало в осадженні гексаціаноферрата заліза (II) шляхом додавання до жовтої кров'яної солі солей заліза (II) (наприклад, залізного купоросу) і подальшого окислення до гексаціаноферрата заліза (III). Можна було обійтися і без окиснення, якщо відразу додавати до жовтої кров'яної солі солі заліза (III).

Інші тривіальні назви цієї сполуки ("залізна блакить", "пруський синій", "паризька блакить", "пруська блакить", "гамбурзька синь") також завдячують і походженню і красивому синьому кольору цієї сполуки. Назва "турнбулева синь" походить від назви шотландської фірми "Артур і Турнбуль", яка в кінці вісімнадцятого століття виробляла фарби. Метод приготування тримався в секреті до моменту публікації способу виробництва англійцем Вудвордом в 1724 р.

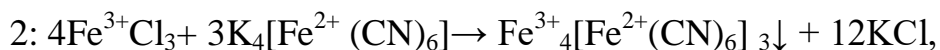
Берлінську блакить можна отримати, додаючи до розчинів гексаціаноферрата (II) калію (жовтої кров'яної солі) солі тривалентного заліза. При цьому залежно від умов проведення, реакція може йти за рівняннями:



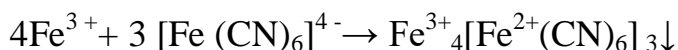
або, в йонній формі



Добутий гексаціаноферрат (II) калію-заліза (III) розчинний, тому носить назву "розчинна берлінська блакить".

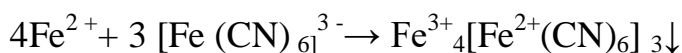


або, в іонній формі

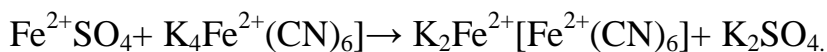


Утворений нерозчинний (розчинність $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л) осад гексаціаноферрата (II) заліза (III) носить назву "нерозчинна берлінська блакить".

Ще один спосіб полягає в додаванні до розчинів гексаціаноферрата (III) калію (червоної кров'яної солі) солей двовалентного заліза. Реакція йде також з утворенням розчинної і нерозчинної форми за рівнянням (в іонній формі):



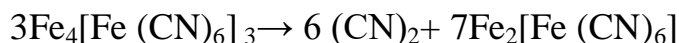
При старовинному методі отримання берлінської лазурі, коли змішували розчини жовтої кров'яної солі і залізного купоросу, реакція йшла по рівнянню:



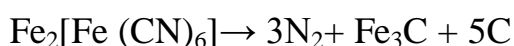
Одержаний білий осад гексаціаноферрата (II) калію-заліза (II) швидко окислюється киснем повітря до гексаціаноферрата (II) калію-заліза (III), тобто берлінської блакиті.

Термічне розкладання берлінської лазурі йде за схемами:

при 200°C :



при 560°C :



Застосовується як синій пігмент з торговою назвою "мілорі".

Колір залізної лазурі змінюється від темно-синього до ясно-синього в міру збільшення вмісту калію. Інтенсивний яскраво-синій колір берлінської лазурі зумовлений, ймовірно, одночасною наявністю заліза в різних ступенях окиснення, так як наявність у сполуках одного елемента в різних ступенях окислення часто дає поява або посилення кольоровості.

Темна блакить жорстка, важко змочується і диспергується і, спливаючи, дає дзеркальне відображення жовто-червоних променів (бронзують). Укривистість темної залізної лазурі 20 г/м, світлої 10 г/м. Оливоємність 40 - 60 г/100г.

Залізна лазур у воді не розчинна, неотруйна, має високу фарбуючу здатність,

світлостійкість і атмосферостійкість. Стійка до нагрівання до 180 ° С. Володіє стійкістю до кислот, але легко розкладається навіть найслабшими лугами.

Залізна блакить, завдяки хорошій покривності і красивому синьому кольору знаходить широке застосування в якості пігменту для виготовлення фарб і емалей. Також її застосовують у виробництві друкарських фарб, синьої копірки, підфарбовування безбарвних полімерів типу поліетилену.

Застосування залізної лазурі обмежене її нестійкістю по відношенню до лугів, під дією яких вона розкладається з виділенням гідроксиду заліза $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Вона не може використовуватися в композиційних матеріалах, що мають у своєму складі лужні компоненти, і для забарвлення вапняної штукатурки. У таких матеріалах в якості синього пігменту, як правило використовують органічний блакитний фталоціановий пігмент.

ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБІТ

Лабораторна робота 1.1.

Смарагдова зелень



Мета: синтезувати неорганічний пігмент смарагдова зелень та визначити його оливоємність.

Реактиви: калій дихромат, борна кислота, оліфа.

Обладнання: сушильна шафа, муфельна піч, електропіч, вакуумний насос, воронка Бюхнера, чашки Петрі, склянки, фарфорова ступка з товкачиком, фарфоровий тигель, скляна паличка, терези

Тривалість 3 – 4 год.

Виконання роботи

1. Одержання шихти: зважують певну масу калій дихромату (1,5–2,5 г) і насипають її у фарфоровий тигель з високими стінками. В тигель наливають дистильованої води, об'єм якої перевищує масу дихромату у 1,5 – 2 рази. Тигель ставлять на електропіч і нагрівають при перемішуванні до повного розчинення калій дихромату. В разі необхідності додають іще 0,5–1 cm^3 води.

Потім відважують наважку борної кислоти, маса якої в 2,5 – 3 рази більша за масу калій дихромату, і всипають її у тигель з гарячим розчином калій дихромату. Суміш ретельно перемішують скляною паличкою до однорідного кашкоподібного стану.

2. Прожарювання шихти: Тигель з шихтою ставлять у муфельну піч. Прожарюють шихту при температурі 600–650°C протягом 40 – 60 хв.

Шихта дуже сильно розпушується і може витікати через стінки тигля – слід контролювати нагрівання, що запобігти втраті шихти.

Після закінчення прожарювання тигель з плавом дістають із печі і охолоджують.

3. Розклад і промивання плаву: тигель з охолодженим плавом поміщають у склянку з 70 – 100 см³ дистильованої води, що кипить, і кип'ятять протягом 30 – 60 хв., час від часу перемішуючи. У іншу склянку наливають 100 – 150см³ води і нагрівають майже до кипіння. Осад ретельно вимивають з тигля і фільтрують на лійці Бюхнера. Осад промивають гарячою водою на фільтрі.

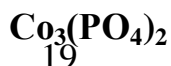
4. Сушка і розмелювання пігменту: пігмент на фільтрі переносять у чашку Петрі і ставлять у сушильну шафу. Сушать пігмент протягом кількох годин при температурі 70 – 80°C. При вищій температурі може відбуватись часткова втрата води пігментом. Висушений пігмент розтирають у ступці. Розтертий пігмент переносять у попередньо зважену склянку, зважують склянку з пігментом (визначаючи таким чином його масу), і додають по краплинах олію (або оліфу) постійно перемішуючи, доки не утвориться однорідна суспензія. Після цього одержану фарбу зважують іще раз. За різницею мас сухого пігменту і фарби визначають масу доданої олії.

Оливоємність обчислюють за формулою:

$$M = \frac{m_{\text{олії}}}{m_{\text{пігменту}}} \cdot 100\%$$

Лабораторна робота 1.1.2.

Кобальт фіолетовий темний



19

Мета: синтезувати неорганічний пігмент кобальт фіолетовий та визначити його

оливоємність.

Реактиви кобальт (II) сульфат гептагідрат (або кобальт (II) нітрат), динатрій гідрогенфосфат, оліфа.

Обладнання: сушильна шафа, муфельна піч, електропіч, вакуумний насос, воронка Бюхнера, чашки Петрі, склянки, фарфорова ступка з товкачиком, фарфоровий тигель, скляна паличка, терези

Тривалість 2 – 3 год.

Виконання роботи

Готують розчини реагентів. Для цього зважують певну масу кобальт (II) сульфату гептагідрату (2,5–4г) і обчислюють об'єм води, в якому слід розчинити дану порцію солі щоб одержати розчин з концентрацією CoSO_4 близько 200г/л.

Потім відважують наважку $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, маса якої в 1,7 рази більша за масу кобальт сульфату, і також обчислюють об'єм води в якому слід розчинити дану порцію солі, щоб одержати розчин Na_2HPO_4 концентрацією 200г/л. Після цього відміряють необхідні об'єми води і вливають їх у склянки. Склянки ставлять на електропіч і висипають в них відповідні солі.

Розчини нагрівають до 60°C при постійному перемішуванні. Склянку з розчином натрій гідрогенфосфату ставлять на магнітну мішалку і вмикають її. Потім в цю склянку вливають розчин кобальт сульфату і перемішують протягом 15 хв. Після цього дають осад трохи відстоятись і обережно зливають маточний розчин через фільтр на воронці Бюхнера. Осад у склянці промивають декантацією: до осаду додають порцію теплої дистильованої води (близько 40 мл), вмикають на 1–2 хвилини мішалку, а потім, давши осад відстоятись, зливають його через той же фільтр на воронці Бюхнера. Операцію повторюють 4–5 разів. За останнім разом осад з дистильованою водою кількісно переносять на фільтр.

Відфільтрований осад поміщають у сушильну шафу при температурі $110\text{--}120^\circ\text{C}$ на декілька годин. Висушений осад розтирають у ступці до стану дрібного порошку і поміщають у фарфоровий тигель. Тигель з осадом ставляють у муфельну піч, де прожарюють при 900°C протягом 1–1,5 годин. Прожарений осад знову дуже ретельно розтирають у ступці.

Розтертий пігмент переносять у попередньо зважену склянку, зважують

склянку з пігментом (визначаючи таким чином його масу), і додають по краплинах олію (або оліфу) постійно перемішуючи, доки не утвориться однорідна суспензія. Після цього одержану фарбу зважують іще раз. За різницею мас сухого пігменту і фарби визначають масу доданої олії.

Оливоємність обчислюють за формулою:

$$M = \frac{m_{\text{олії}}}{m_{\text{пігменту}}} \cdot 100\%$$

Лабораторна робота 1.1.3.

Берлінська лазур

$\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ до $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

Мета: синтезувати неорганічний пігмент берлінська лазур та визначити його оливоємність.

Реактиви 1М розчин хлориду заліза (III), жовта кров'яна сіль, соляна кислота.

Обладнання: Сушильна шафа, вакуумний насос, воронка Бюхнера, чашки Петрі, склянки, терези

Тривалість 2 – 3 год.

Виконання роботи

Готують 100 мл 1М розчину хлориду заліза (III) і 75 мл розчину жовтої кров'яної солі.

Отриманий розчин хлориду заліза переливають в стакан і нагрівають до 60-70 °С, додавши трохи соляної кислоти, щоб при нагріванні не випадав осад гідроксиду заліза (III).

В іншій склянці нагрівають до такої ж температури розчин жовтої кров'яної солі.

У третій склянці ємністю 300 мл нагрівають 50 мл води.

Потім обидва розчини зливають тонкими струменями в склянку з чистою водою при ретельному перемішуванні.

Після того як розчини злиті, їх потрібно перемішувати протягом 10 хвилин, а потім залишити на 1,5 год.

Коли пігмент осяде, розчин зливають, фільтрують і промивають осад.

Висушувати берлінську лазур необхідно при температурі не вище 100°C.

2. СИНТЕТИЧНІ ОРГАНІЧНІ БАРВНИКИ

Разом з тим, барвники поділяють на натуральні і синтетичні. Натуральні барвники добувають різними способами з рослинних і тваринних джерел. Іноді барвники піддають хімічній модифікації для поліпшення технологічних і споживчих властивостей. Ряд барвників отримують не тільки виділенням з природної сировини, але і синтетичним шляхом. Наприклад, натуральному барвнику β -каротину, виділеному з моркви, відповідає синтетичний барвник β -каротин, отриманий мікробіологічними або хімічним шляхом. За хімічною структурою барвники природного походження переважно відносяться до флавоноїдів (антоціани, флавони, флавоноли) і каротиноїдів. Крім того, в природі поширені хлорофіл, рибофлавін, кармін та ін.

Різноманіття барвників, що випускається промисловістю, викликало необхідність їх класифікації.

Існують дві системи класифікації синтетичних органічних барвників: хімічна і технічна.

Для фахівців, що мають справу із застосуванням барвників (фарбуванням), зручніше користуватися технічною класифікацією.

За технічною класифікацією азобарвники діляться на кілька класів, з яких найбільш важливими є наступні:

I. Водорозчинні барвники:

1. Кислотні барвники. До цього виду належать водорозчинні солі органічних кислот. В водних розчинах кислотні барвники дисоціюють з утворенням забарвленого аніона. Катіоном, як правило, виступає іон натрію, значно рідше, калію або амонію. Органічною кислотою виступають азопохідні сульфокислот, рідше, карбонових кислот. Володіють спорідненістю до волокна, яке має амфотерний характер (білкові і синтетичні поліамідні), здатні зафарбовувати його з водних розчинів в кислому середовищі. Барвник фіксується на волокні за рахунок утворення солі з аміногрупою.

A. Прямі барвники. До цього класу належать кислотні барвники, які додатково володіють субстантивністю (спорідненістю) до целюлозного волокна (бавовна, льон, синтетичні волокна на основі целюлози: віскоза, мідноаміачні волокна та інші)

та здатні зафарбовувати такі волокна з водного розчину, краще в присутності неорганічної солі. Барвник фіксується на волокні за рахунок утворення водневих зв'язків і сил Ван-дер-ваальса.

Б. Протравні барвники. До цього класу належать кислотні барвники, які містять групи, що здатні легко утворювати комплекси з металами безпосередньо при фарбуванні. Можуть зафарбовувати попередньо оброблені солями металів целюлозні тканини (протравні для бавовни) і білкові волокна (хромові барвники). Барвник фіксується на волокні за рахунок координаційного зв'язку барвник-метал-волокно, хромові додатково за рахунок іонних сил.

В. Активні барвники. До цього класу належать барвники, що містять активні групи, за рахунок яких утворюються ковалентні зв'язки молекули барвника з волокном. В залежності від характеру активної групи здатні зафарбовувати целюлозні, білкові та деякі синтетичні волокна. Барвник фіксується на волокні за рахунок утворення ковалентних зв'язків. В залежності від температури фарбування розрізняють барвники холодного, теплого та гарячого фарбування.

Г. Аніонні барвники. До цього класу належать кислотні і прямі барвники, які найбільш придатні для фарбування шкіри. Фактично даний клас барвників не представляє окрему групу, а виділяється для зручності споживачів.

2. Основні барвники. До цього класу належать водорозчинні солі органічних основ. В водних розчинах дисоціюють з утворенням забарвленого катіону. Компенсуючим агентом, зазвичай, виступають хлорид-, гідрогенсульфат- і оксалат-аніони. Здатні зафарбовувати волокна, які мають амфотерний або кислий (ацетатні, синтетичні поліефірні, поліакрилонітрильні) характер. Барвник фіксується на волокні за рахунок утворення іонних зв'язків. Барвники найбільш придатні для фарбування поліакрилонітрильних волокон виділені в окрему групу під назвою катіонних. Здатні зафарбовувати целюлозні волокна по танідній протраві.

3. Розчинні похідні водонерозчинних барвників. До цього класу належать отримані певними методами розчинні похідні нерозчинних барвників. Розчинні форми мають всі характеристики водорозчинних барвників (кислотних, прямих, основних), але після нанесення на волокно під дією певних чинників втрачають

групи, що тимчасово надавали їм розчинності, і перетворюються в водонерозчинні вихідні барвники. Барвник утримується на волокні внаслідок його нерозчинності.

II. Барвники нерозчинні у воді

1. Дисперсні барвники. До цього класу належать нерозчинні або малорозчинні барвники здатні зафарбовувати гідрофобні волокна з водних дисперсій. Процес фарбування полягає в розчиненні барвника у волокні з утворенням твердих розчинів.

2. Пігменти та лаки. До цього класу належать нерозчинні у воді барвники (пігменти) або нерозчинні похідні водорозчинних барвників (лаки). Здатні зафарбовувати тканини при пігментному друці (фарбування нанесенням пасти барвника і зв'язуючого агента). Використовуються для фарбування гуми, паперу, пластмас і олівців.

3. Водонерозчинні барвники, які утворюються безпосередньо на волокні. Випускаються у вигляді напівпродуктів, які здатні вступати між собою в реакцію під дією певних чинників і утворювати барвники безпосередньо на волокні (т.з. холодне або льодове фарбування).

III. Барвники розчинні в органічних розчинниках (ацетоні, спирті, жирі).

До цього виду належать барвники, які легко розчиняються у відповідному органічному середовищі. Використовуються для фарбування вуглеводів (бензин, масло), воску, пластмас, гуми, синтетичних волокон з їх розплавів.

На основі технічної класифікації була розроблена раціональна номенклатура барвників. У найменуванні барвника перше слово вказувало на приналежність до певної групи: Кислотний, Прямий, Протравний (Хромовий), Активний, Основний (Катіонний), Пігмент, Лак, Дисперсний, Ацетонорозчинний, Спирторозчинний, Жиророзчинний. Друге слово у назві барвника вказувало на його колір: жовтий, оранжевий, червоний, рубіновий, бордо, фіолетовий, голубий, синій, зелений, коричневий, сірий, чорний і т.д. Додатково до другого слова міг бути додаток, який уточнював характеристику кольору: чисто-, темно-, яскраво-, світло-, глибоко-. Після назви кольору в деяких випадках могли додаватися слова, що вказували на певні властивості барвника: стійкий, світлостійкий. Для уточнення забарвлення вводилися позначення буквами, які вказували на відтінок кольору барвника: О -

основний відтінок, Ж - жовтий, Ч - червоний, С - синій, З - зелений. В деяких випадках, особливо у старій літературі, часто вживаються похідні від німецьких вказівки на відтінок барвника: Г - жовтий, Р - червоний, Б - синій. При збільшенні відхилення від основного кольору вводилися цифрові позначення 2, 4, 5 і т.д., які вказували на ступінь відхилення. Іноді в назву барвника входили слова, що вказували на його застосування: для хутра, для шкіри, для шовку, для чорнила.

Хімічна класифікація об'єднує барвники в окремі класи за подібністю будови молекул, методам отримання та хімічними властивостями. Хімічна класифікація зручна при вивченні хімії і технології отримання барвників.

Вперше залежність між їх будовою та кольором дослідили К. Ліберман і К. Гребе (1869). О. Вітт припустив в 1876 р. так звану хромофорну теорію, відповідно до якої за колір органічних сполук відповідають групи атомів, які містять кратні зв'язки, наприклад $N=N$, $N=O$. Ці групи були названі хромофорами (від грец. *chroma* — колір і *phorós* який несе). Р. Нієцький та англ. хімік Г. Армстронг відзначили (1888) виключну роль хіноїдних хромофорів. Значний вплив на колір органічних речовин, відповідно до хромофорної теорії, мали групи: OH , SH , NH_2 , C_6H_5O та ін., названі ауксохромами (від грец. *auxo* — збільшую). В.А. Ізмаїльський прийшов в 1915 р. до висновку, що істина будова барвників описується не класичною структурною формулою, а відповідає деякому проміжному стану, названому пізніше мезомерним. Для цього стану характерна делокалізація зв'язків і зарядів атомів в молекулі. Особливо легко така делокалізація відбувається в молекулах, що містять систему спряжених зв'язків в комбінації з розташованими на її кінцях електронодонорними та електроноакцепторними групами. Ця комбінація, характерна практично для усіх типів барвників, обумовлює як легкість поляризації молекул (внаслідок зміщення π -електронів по ланцюгу спряження), так і переходу молекул у збуджений стан. Перше визначає інтенсивність поглинання світла, друге — глибину забарвлення речовини.

Відчуття кольору виникає внаслідок впливу на зоровий нерв електромагнітного випромінювання з частотами ν в межах $3.8 \cdot 10^{14}$ - $7.6 \cdot 10^{14}$ Гц, тобто з довжинами хвиль $\lambda = 380 \div 760$ нм (т. зв. видима частина спектра). Сумарна дія електромагнітного випромінювання в усьому вказаному інтервалі викликає відчуття білого кольору,

відсутність певного інтервалу довжин хвиль – забарвленого.

2.1 Азобарвники

Одним з важливих класів органічних синтетичних барвників є азобарвники, який складає більше 50% всього світового виробництва. Азобарвники володіють високою фарбуючою здатністю, їх легко отримувати на установках широкого профілю з дешевої легкодоступної сировини, вони охоплюють практично всю кольорову гаму і забезпечують отримання стійкого забарвлення.

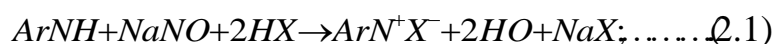
Хромофорна система азобарвників має у своєму складі ланцюг спряжених подвійних зв'язків, що включають одну або декілька азогруп:



Атоми азоту азогрупи $-N=N-$ мають неподілені пари електронів, участь яких в ланцюгу спряження призводить до значного поглиблення кольору.

Клас азобарвників численний, до нього відносять: основні і катіонні азобарвники, кислотні, прямі, дисперсні азобарвники, азокпигменти, активні і протравні, компоненти для утворення нерозчинних азобарвників на волокні. В залежності від кількості азогрупи, азобарвники діляться на моно-, біс- і поліазобарвники.

Більш привабливий спосіб отримання азобарвників, з точки зору промислового застосування, це послідовне проведення реакцій діазотування (2.1) і сполучення (2.2):



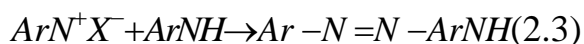
Діазотування ароматичних амінів

Діазотування — це реакція взаємодії первинних ароматичних амінів з азотистою кислотою в присутні сильної мінеральної кислоти, з утворенням солей діазонію. На практиці замість азотистої кислоти використовують її сіль (частіше натрію) і надлишок мінеральної кислоти. Амін, який діазотується, називають діазоскладовою.

Для діазотування кожного аміну відповідає оптимальне значення рН, за відповідною

закономірністю: чим нижче основність аміну, тим кисліше середовище. Таким чином, аміни високої основності (анілін та його гомологи, нафтиламіни та ін.) діазотують при $pH = 1-3$, а аміни слабкої основності (ді- і тринітроанілін, аміноантрахінони та ін.) при $pH > 1$.

Вірно підібране значення pH середовища дозволяє пригнічувати ряд побічних реакцій, наприклад: азосполучення утвореної солі діазонію з початковим аміном (2.3), утворення діазоаміносполуки (2.4).



Таким чином, кількість мінеральної кислоти, яку використовують для діазотування, зазвичай складає від 2.4 до 3 моль на 1 моль аміну.

Діазосполуки мають низьку термостійкість, тому температуру реакційної маси підтримують в межах $0-5^\circ C$, і лише у випадку відносно стійких солей діазонію реакцію проводять при $20-25^\circ C$ та вище.

Необхідно мати на увазі, що світло теж сприяє руйнуванню діазосполук, тому реакційну масу слід охороняти від прямих сонячних променів.

На практиці діазотування частіш за все проводять у водному середовищі, тому для успішного протікання реакції дуже важливою умовою є розчинність діазоскладової у воді, а в разі поганої розчинності – здатність утворювати дрібні дисперсні осади.

В зв'язку з цим в залежності від природи вихідного аміну і його розчинності розрізняють два порядки проведення діазотування: прямий і зворотній.

Прямий порядок передбачає додавання розчину нітриту натрію до кислого розчину або суспензії діазоскладової.

В разі слаборозчинних сполук (зазвичай це аміносульфокислоти бензольного або нафталінового рядів) готують суспензію вихідного аміну наступним чином: сполуки розчиняють в слабому содовому розчині і отриману суміш додають до розчину мінеральної кислоти. Високодисперсний осад діазоскладової, що утворився, досить легко вступає в реакцію.

В разі дуже низької розчинності аміносурьфокислоти – застосовують зворотній порядок діазотування. Для цього готують лужний розчин діазоскладової і нітриту натрію, який додають до надлишку мінеральної кислоти. Вільна аміносурьфокислота, що виділяється при цьому, відразу вступає в реакцію.

Важливе значення при проведенні реакції діазотування, має контроль протікання реакції. Реакційна маса протягом усього процесу повинна мати кислу реакцію. Необхідно строго контролювати температуру проведення процесу. Кінець діазотування визначають по індикаторному йод- крохмальному папірцю. Навіть невеликий надлишок нітриту натрію дає інтенсивний синьо-фіолетовий колір на індикаторі. Закінчення реакції визначають за відсутністю вихідного аміну, методом відновлення і подальшого діазотування з послідуочим сполученням.

Виділення азобарвників

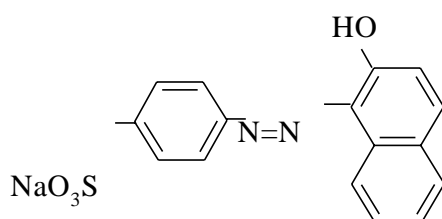
Метод виділення азобарвників залежить від його властивостей. Наприклад, оксіазобарвники, за малим виключенням, практично нерозчинні у воді і содовому розчині, тому легко виділяються з реакційної суміші в процес синтезу. Аміноазобарвники, мають основний характер і утворюють з мінеральними кислотами, які присутні в реакційній масі розчинні солі. Такі барвники виділяють або висалюванням сіллю цієї ж мінеральної кислоти, або осадженням лугом.

Азобарвники, що мають у своєму складі сурьфогрупи, виділяють дією хлориду натрію. Ефект відбувається за рахунок утворення солі сурьфокислоти меншої розчинності та здатності електроліту до висалювання.

ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Лабораторна робота 2.1.1

Кислотний помаранчевий



Мета роботи: отримання азобарвника кислотного помаранчевого.

Реактиви: сурьфанілова кислота; кальцинована сода; соляна кислота; 20%-ий

розчин нітриту натрію; 2-нафтол; 5 %-ий розчин їдкого натру; поваренасіль.

Обладнання: тригорла круглодонна колба (300 мл), склянка (200 мл), фарфорова склянка (500 мл), воронка Бюхнера.

Тривалість: 5-6 годин.

Виконання роботи:

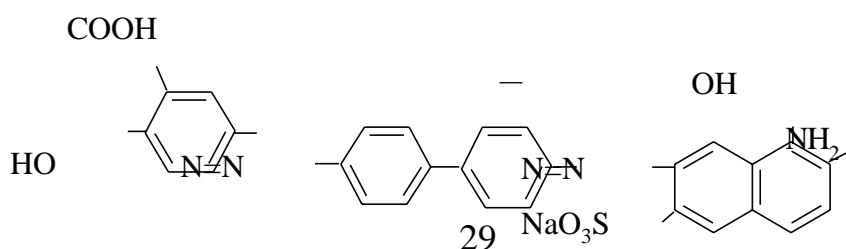
Діазотування. У склянці при кипінні готують розчин 0,05 моль сульфанілової кислоти, 3 г кальцинованої соди, 50 мл води. До розчину при енергійному перемішуванні додають 15 мл концентрованої соляної кислоти і охолоджують до 20°C, потім додаванням криги знижують температуру до 0 °C і діазотують 20 %-им розчином нітриту натрію кількістю 0.05 моль.

Під час діазотування температура реакційної суміші не повинна бути вище 10-15°C. Діазосполука частково виділяється у вигляді білих кристалів. Кінець діазотування визначають за допомогою йод-крохмального папірця.

Сполучення. 0,05 моль 2-нафтола розчиняють у 40 мл 5 %-го розчину їдкого натрію. До приготовленого розчину додають розчин 12,5 г кальцинованої соди в 100 мл води, суміш повинна бути прозорою. Реакційну масу переносять у фарфорову склянку, охолоджують кригою до 0°C і при перемішуванні поступово додають суспензію діазосульфанілової кислоти. Температурний режим при сполученні 5°C. Утворюється барвник помаранчевого кольору. Суміш витримують при перемішуванні протягом однієї години, переносять в колбу, нагрівають до повного розчинення осаду, фільтрують і з гарячого розчину висалюють барвник при додаванні 50 г повареної солі. Суміш охолоджують до 50°C і фільтрують, барвник сушать при температурі 100 °C.

Лабораторна робота 2.1.2

Прямий коричневий КХ



Мета роботи: отримання азобарвника прямого коричневого КХ.

Реактиви: бензидин; саліцилова кислота; кальцинована сода; анілін; концентрована соляна кислота; нітрит натрію; поварена сіль.

Обладнання: тригорла круглодонна колба (200 мл), оснащена мішалкою і термометром, крапельною воронкою, склянка (250 мл), фарфорова склянка (500 мл), воронка Бюхнера, колба Бунзена.

Тривалість: 4-5 годин.

Виконання роботи:

Діазотування: Розчин 0.025 моль бензидину, 40 мл води, 6 мл концентрованої соляної кислоти нагрівають до 70 °С до повного розчинення бензидинхлорогідрату. Готовий розчин охолоджують до 30-40 °С і додають 2 мл концентрованої сірчаної кислоти, 4 г повареної солі. Суміш охолоджують до 10-12°С і по краплям при розмішуванні додають

0.051 моль нітриту натрію, який заздалегідь розчиняють в 20 мл води. Температура під час діазотування бензидину 16-18 °С, після додавання нітриту натрію реакційну масу перемішують 30 хвилин і визначають кінець реакції за допомогою йод-крохмального папірця. Біс-діазодифеніл повинен бути в розчині, середовище кисле; повинен бути залишок азотистої кислоти. Ці умови виконуються якщо темно-блакитне забарвлення папірця не щезне протягом 10 хвилин.

Сполучення. У фарфоровій склянці розчиняють 0,027 моль саліцилової кислоти, 40млводи, 8гкальцинованоїсоди. Окремо в склянці розчиняють 0,023 моль гамма-кислоти (2,8-амінонафтол-6-сульфо кислота) у 50 мл води і 6,5 г кальцинованої соди.

Розчин діазосполуки обережно нейтралізують содою до слабкої кислої реакції, охолоджують до 3-5°С і відразу додають розчин саліцилової кислоти при температурі 15°С. Реакційну масу перемішують 30-40 хвилин і визначають кінець реакції сполучення за відсутністю біс-діазодифенілу. Проба на витік на фільтрувальному папері з лужним розчином Аш-кислоти не повинна давати блакитного забарвлення. Відразу після першого сполучення додають розчин гамма-кислоти і перемішують 3 години. Під час другого сполучення в реакційній масі повинно бути надлишок гамма-кислоти (проба на фільтрувальний папір з розчином *m*-нітродіазобензолу забарвлюється у коричнево-помаранчевий колір). По закінченню

сполучення масу нагрівають до 80 °С і висалюють барвник повареною сіллю (15 % від загального об'єму рідини), фільтрують, сушать при 50-60 °С.

2.2 Антрахінонові барвники

Антрахінонові барвники є важливим класом синтетичних органічних барвників.

Хромофорна система антрахінонових барвників має два електронодонорні (ЕД) замісники, ароматичні залишки, які пов'язані двома карбонільними групами – електроноакцепторами (ЕА), що роз'єднують спряження системи. Введення ЕД-замісника в будь яке положення молекули антрахінону призводить до взаємодії між ним та однією з карбонільних груп. ЕД-замісник в α -положенні утворює більш довгий ланцюг спряження (чотири ланки), ніж у β -положенні (триланки).

Серед антрахінонових барвників за технічною класифікацією зустрічаються:

- протравні барвники;
- кислотні барвники;
- барвники для ацетатного шовку;
- кубові антрахінонові барвники.

За хімічною будовою антрахінонові барвники поділяють на:

- оксиантрахінонові (алізаринові) барвники;
- аміноантрахінонові барвники;
- ациламіноантрахінонові барвники;
- антриміди.

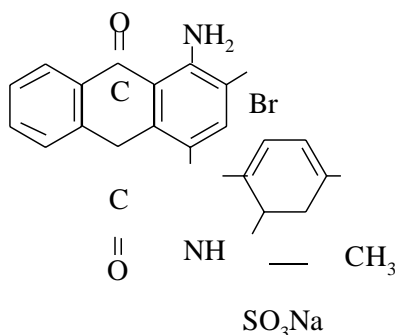
Антрахінонові барвники мають високу міцність до будь-яких видів обробок, тому мають широкий спектр застосування, тобто для забарвлення тваринних і синтетичних поліамідних волокон.

Кислотні антрахінонові барвники мають, що найменш, одну сульфогрупу як в ядрі антрахінону так і в бензольних ядрах ариламинозамісників, яка обумовлює розчинність у воді.

Основним методом отримання антрахінонових барвників є заміна галогену або гідроксигрупи на ариламиногрупу. Для розчинних барвників далі сульфують олеумом (5-15%).

Лабораторна робота 2.2.1

Кислотний чисто-блакитний антрахіноновий



Мета роботи: отримання антрахінонового барвника розчинного у воді, що містить сульфогрупу у бензольному ядрі ариламіногрупи.

Реактиви: 4-толуїдин; 1-аміно-2,4-дібромантрахінон; кальцинована сода; оцтовокислий натрій (без води); соляна кислота концентрована; олеум (10- 15 %); спирт; поварена сіль.

Обладнання: тригорла круглодонна колба (200 мл), оснащена мішалкою і термометром, склянка (250 мл), склянка (200 мл), воронка Бюхнера, колба Бунзена.

Тривалість: 6-7 годин.

Виконання роботи:

По-перше, отримують основу барвника. У колбі суміш 3 г оцтовокислого натрію, 0.56 моль 4-толуїдіна нагрівають при перемішуванні до 140 °С і невеликими порціями додають 0.025 моль 1-аміно-2,4-дібромантрахінону протягом 10-15 хвилин. Реакційну суміш продовжують нагрівати до 185- 195 °С і витримують при цій температурі 5 годин. Реакція вважається закінченою, якщо розчин 1-2 краплі реакційної суміші і 5 мл діхлоретану (хлороформу) змінить колір від попередньої проби. По закінченню реакції реакційну суміш охолоджують до 70 °С, додають спирт, перемішують 15- 20 хвилин. Основу барвника фільтрують, осад промивають спиртом і в склянці змішують з 30 мл соляної кислоти (10-15 %), знов фільтрують, промивають осад водою і сушать при 60-80 °С. Виходить 8-10 г барвника.

Сульфування основи барвника. В колбу завантажують 40 г олеуму (10-

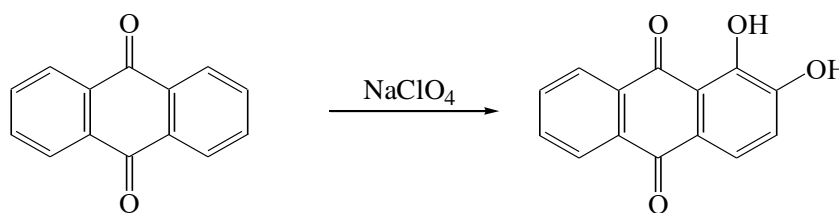
15 %), вмикають мішалку і поступово додають основу барвника при температурі 20-25 °С. Реакційну масу витримують при перемішуванні і кімнатній температурі 1-2 години до тих пір поки проба 1-2 краплі реакційної маси буде розчинятися у 10 мл води.

По закінченні реакції сульфому виливають у розчин 100 мл холодної води, 0.5 мл розчину бісульфіту натрію, 10 г повареної солі і добре перемішують при температурі не більш 40 °С протягом години.

Отриманий барвник відфільтровують, промивають 20-30 мл 3 % розчину повареної солі, осад віджимають і сушать при 60-70 °С.

Лабораторна робота 2.2.2

Алізарин



Мета роботи: отримання антрохінованого барвника алізарин

Реактиви: $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7,5 г), їдкий калі (75 г), антрахінон (25 г), вапняна вода, хлоридна кислота (конц.), NaOH (10 %-ий розчин), H_2SO_4 (розбавлена 1:1).

Обладнання: хімічна склянка на 250 мл; магнітна мішалка; мірний циліндр; фільтрувальний папір; йодкрохмальний папір, тіло обертання, технічні ваги, лійка Бюхнера.

Тривалість: 4-5 годин

Виконання роботи:

У фарфоровому стакані ємністю 250 мл змішують 25 мл води, 7,5 г $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 75 г КОН і 25 г антрахінону. Суміш нагрівають на масляній бані протягом двох годин за температури 200 °С. Одержаний плав охолоджують і розчиняють у 100 – 150 мл теплої води і через 15 хв. продувають повітря,

після чого додають надлишок вапняної води до припинення випадання осаду. Кальцій алізаринат, що виділився відсмоктують на лійки Бюхнера. Осад суспендують у воді і розкладають його, нагріваючи з надлишком HCl. Гарячий розчин фільтрують і осад розчиняють у 10 %-ому розчині NaOH. Розчин фільтрують, фільтрат нагрівають до кипіння і осаджують алізарин, додаючи гарячу розведenu H₂SO₄ (1:1) до сильноокислої реакції. Суміш кип'ятять протягом години, фільтрують і промивають гарячою водою до видалення SO₄²⁻. Алізарин сушать на повітрі і за 300 °С сублімують між годинниковими скельцями.

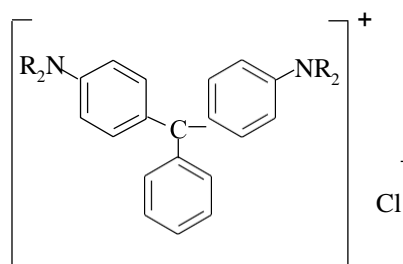
Алізарин – кристалічна речовина, коричнево-жовтого кольору, Т пл. 289 – 290 °С, легко розчинний у спирті, ефірі. Розчинний у льодяній оцтовій кислоті, бензолі, сірковуглеці та метиловому спирті. Розчинність у воді при 100 °С – 0,034. Розчини у лугах мають сине-фіолетове забарвлення. Алізарин – протравний барвник. З алюмінієвою протравою він дає яскраво-червоне забарвлення, з оловяною – фіолетово-червоне. З іонами цих металів алізарин утворює халатні сполуки за рахунок C=O і груп OH, що знаходяться у α-положенні.

2.3 Арилметанові барвники

Арилметанові барвники можна розглядати як похідні метану, у яких центральний атом вуглецю входить в єдиний спряжений ланцюг хромофорної системи

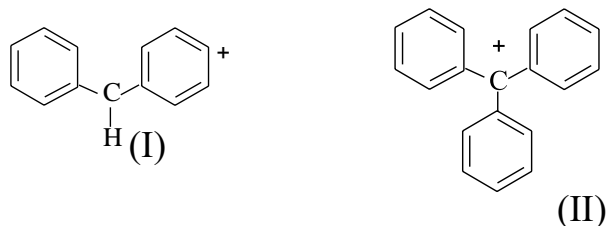


Арилметанові барвники мають будову солі, аніоном якої, частіше є іон хлору, а катіоном решта частина молекули:

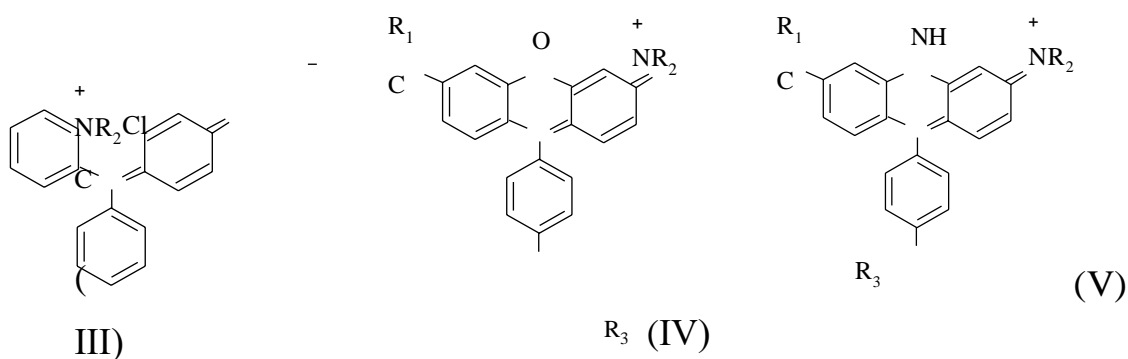


Колір арилметанових барвників ³⁴ обумовлений спектром поглинання

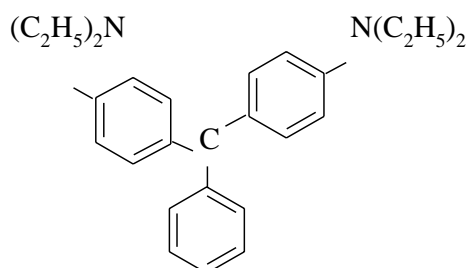
катіону ряду діарилметану (I) або триарилметану(II):



В катіонах типу (I) та (II) центральний атом вуглецю знаходиться в sp^2 -гібридному стані, що призводить до делокалізації позитивного заряду. В хімії барвників прийнято умовне зображення арилметанових барвників за допомогою можливих граничних хіноїдних структур, що вносять найбільший внесок в резонанс, наприклад структура (III). Окрім, так званих, власне арилметанових барвників розрізняють ще ксантенові (IV) і акридинові (V), молекула яких ускладнена введенням міст-груп між o - і o' - положеннями двох будь-яких арильних залишків.



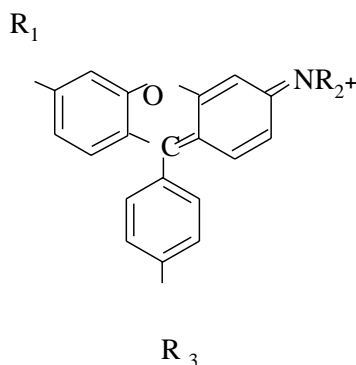
Арилметанові барвники мають яскраві відтінки, але малу стійкість до світла, лужним агентам (мило, сода), їх застосовують для забарвлення тваринних волокон безпосередньо, а бавовну по протраві. Завдяки яскравості відтінків арилметанові барвники широко використовуються в поліграфічній промисловості. Деякі триарилметанові барвники виявляють антисептичну дію, наприклад основний яскраво-зелений, що використовують для виготовлення спиртового розчину медичного препарату під назвою «Діамантовий зелений»:



Загальний метод синтезу триарилметанових барвників полягає в конденсації вторинних і третинних жирно-ароматичних амінів з ароматичними альдегідами, кетонами або формальдегідом в присутності речовин, що сприяють реакції конденсації, таких як HCl, H₂SO₄, FeCl₂, ZnCl₂, POCl₃.

Лабораторна робота 2.3.1

Парафуксін



Мета роботи: отримання триарилметанового барвника.

Реактиви: 4-толуїдин; солянокислий анілін; нітробензол; хлорне залізо;

кальцинована сода; соляна кислота; хлористий натрій.

Обладнання: тригорла круглодонна колба (150 мл), оснащена мішалкою і термометром, круглодонна колба (500 мл), склянка (200 мл), воронка Бюхнера, колба Бунзена.

Тривалість: 5-6 годин.

Виконання роботи:

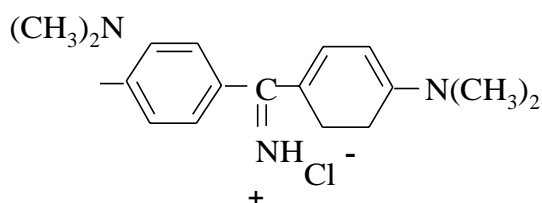
Суміш 0.2 моль солянокислого аніліну, 0.1 моль 4-толуїдину, 0.13 моль нітробензолу. 3 г хлорного заліза підігрівають при перемішуванні до температури 180-190 °С 3-4 години, поки проба не буде застигати у крихку нитку.

По закінченню процесу реакційну масу охолоджують до 100 °С і переносять у колбу, додають 100 мл гарячої води, нейтралізують содою до лужної реакції на лакмус (приблизно 10-12 г) і за допомогою водяної пари відганяють залишки нітробензолу і аміну. Отриману основу барвника охолоджують, одфільтровують і промивають невеликою кількістю води.

Основу переводять в барвник при кип'ятінні в 500 мл розчину соляної кислоти (1 %). Із розчину готовий барвник висалюють додаванням хлористого натрію до безкольорової проби на витік на фільтрувальному папері. Барвник фільтрують і сушать при температурі 35-40 °С. Вихід: 7-8 г.

Лабораторна робота 2.3.2

Аурамін



Мета роботи: отримання діарилметанового барвника.

Реактиви: кетон Міхлера (N,N'-тетраметил-4,4'-діамінодіфенілкетон); резорцин; нітробензол; хлористий амоній; кальцинована сода; хлористий

цинк; поварена сіль.

Обладнання: залізний котелок (100 мл), оснащений мішалкою, гільзою для термометра і обігрівом у масляній лазні, фарфорова склянка (200 мл), круглодонна колба (1 л), воронка Бюхнера, колба Бунзена.

Тривалість: 2-3 години.

Виконання роботи:

У підігрій до 160-170 °С котелок завантажують 0.05 моль кетону Міхлера, 14 г хлористого амонію, 10 г безводного хлористого цинку. Суміш нагрівають при перемішуванні до 190-200 °С і витримують 1 годину, поки що проба не буде розчинятись у гарячій воді.

По закінченню сплавлення отриманий плав вивантажують на залізний лист, охолоджують, далі розтирають у ступці.

Порошок плаву завантажують у фарфорову склянку, додають 100 мл холодної води, перемішують 20 хвилин, потім відфільтровують від неорганічних домішок.

Осад завантажують у колбу додають 500 мл води і нагрівають до температури 70-80 °С та фільтрують. Аурамін висалюють з отриманого фільтрату сіллю, доводячи її концентрацію в розчині до 10-15 %. Отриманий барвник відфільтровують, сушать при температурі 60 °С. Вихід: 6-7 г.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Введение в химию и технологию органических красителей: Учебник / Б. И. Степанов. – М.: Химия, 1984. – 592с.
2. Химия и технология красителей. Цветность соединений: учеб. Пособие для бакалаврата и магистратуры / А.Я. Желтков, В.П. Перевалов. – М.: Издательство Юрайт, 2018. – 347с.
3. Технологія та застосування лікувально-косметичних засобів: навчальний посібник / О.В. Федорова, Н.Л. Заярнюк, Р.О. Петріна, Н.Є. Стадницька, Ю.В. Ковтун, І.Г. Пересадько, О.Г. Башура, В.П. Новіков // - Львів: Видавництво «Тріада плюс», 2011. – 200с.
4. Техніка лабораторних робіт: Навчально-методичний посібник / Гирина Н. П., Ковальчук І. С., Шляніна А. В. – К., 2017. – 72с.
5. Особливості дотримання техніки безпеки при роботі в біохімічній та

хімічній лабораторіях: навч. посібник для студентів та викладачів вузів / К. В. Александрова, В. М. Швець, М. В. Дячков, Д. А. Васильєв. - Запоріжжя: [ЗДМУ], 2017. – 76с.

6. Безпека життєдіяльності: Навчальний посібник / Зацарний В. В., Зацарна О. В., Землянська О. В., Праховнік Н. А. – Київ, НТУУ «КПІ», 2016.– 78 с.

7. Хімія барвників: навчальний посібник / П.І. Ягодинець, О.В. Скрипська, Ю.М. Андрійчук. – Чернівці: Рута, 2009. – 100с.

8. Методические указания к лабораторным работам по курсу «Химия и технология красителей» / И. Б. Немченко, А. И. Слачинская. – Х.: ХПИ, 1992. – 52с.

9. Николенко Л. Н. Лабораторный практикум по промежуточным продуктам и красителям / Л. Н. Николенко. – М.: Гос. изд-во Высшая школа, 1961. – 284 с.

10. Указатель препаративних синтезів органічних сполук / Лернер И. М., Гонор А. А., Львів, 2001.