

## О МЕХАНИЗМЕ ЛАКООБРАЗОВАНИЯ ПРИ АЛИЗАРИНОВОМ КРАШЕНИИ

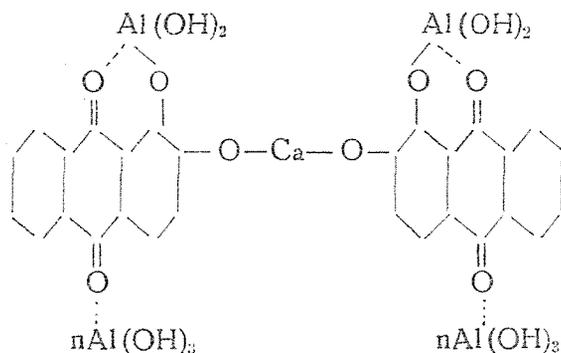
А. П. КУЛЕВ и Т. Н. ГОРИЗОНТОВА

Выяснению строения ализариновых лаков посвящено значительное количество работ, однако вопрос о механизме лакообразования до сего времени не получил еще достаточно полного освещения.

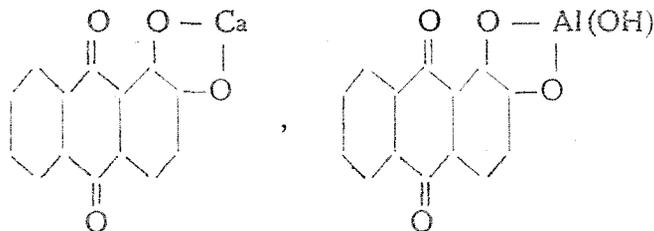
К наиболее интересным и до известной степени обоснованным экспериментально схемам строения алюминиево-кальциевого ализаринового лака относятся схемы Красновского, Галлера, Валько, Фирц-Давида и Рутисхаузера.

А. Красновский [1] считает, что молекула ализаринового лака не должна иметь ненасыщенных валентностей, отсутствием которых, по его мнению, объясняется высокая светопрочность и малая химическая активность лака.

При взаимодействии ализарина с солями кальция и гидроксидом алюминия первой фазой реакции автор считает адсорбцию ализарина и иона кальция на поверхности молекул гидроксидов алюминия, причем ализарин диссоциирует с образованием окрашенного ализарат-аниона. При нагревании наступает вторая фаза реакции, сопровождающаяся переходом системы в устойчивое химическое соединение, в котором два атома алюминия и один атом кальция заменяют водороды гидроксильных групп ализарина, а координационная ненасыщенность кислорода второй карбонильной группы диоксиантрахинона удовлетворяется присоединением молекул гидроксидов алюминия:



По Галлеру [2], промасленная ткань во время квасцовки даёт с гидратами окисей алюминия и кальция мыла, которые при взаимодействии с красителем образуют ализараты следующего строения:



Эти ализараты находятся в смеси на поверхности ткани. Последующая после крашения запарка способствует образованию комплексов алюминий-кальциевого ализарата, обладающего очень большой прочностью. Автор предполагает, что жирные кислоты не входят в состав комплекса, но играют чрезвычайно важную роль в процессе крашения, представляя собой дисперсионную среду, в которой идет образование ализаратов и комплексов.

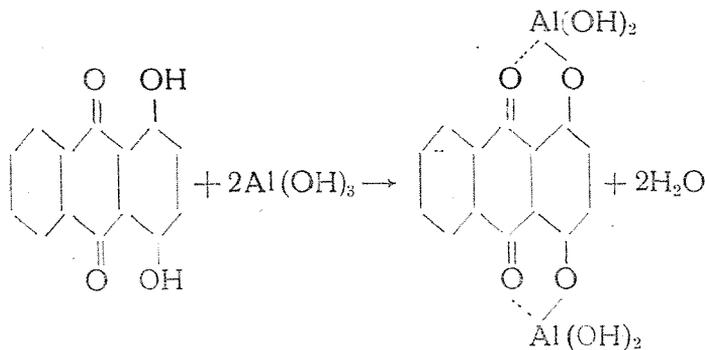
Валько [3] рассматривает процесс взаимодействия протравы с красителем как процесс коллоидохимический. Вначале, по его мнению, в результате взаимодействия красителя с протравой возникает нестойкий продукт присоединения, переходящий затем при нагревании в соль внутрикompлексного типа.

Фирц-Давид и М. Рутисхаузер [4], изучая условия образования ализаринового лака в воде и пиридине, установили, что лак представляет собой комплекс из ализарина, кальция и алюминия. К этому комплексу, по мнению авторов, могут присоединяться вода и пиридин. В чистом виде получены черная модификация комплекса с двумя молекулами воды и красная — с пятью.

Разнообразие схем строения ализаринового лака свидетельствует о том, что вопрос о действительной структуре его до сих пор остается еще открытым. Для полного и всестороннего изучения этого вопроса требуется дальнейшее исследование с привлечением различных методов, в том числе и физико-химических. Использованный нами [5] для определения реакционной способности оксиантрахинонов потенциометрический метод может оказать здесь большую услугу, так как позволяет проследить динамику лакообразования в процессе крашения хлопчатобумажной ткани.

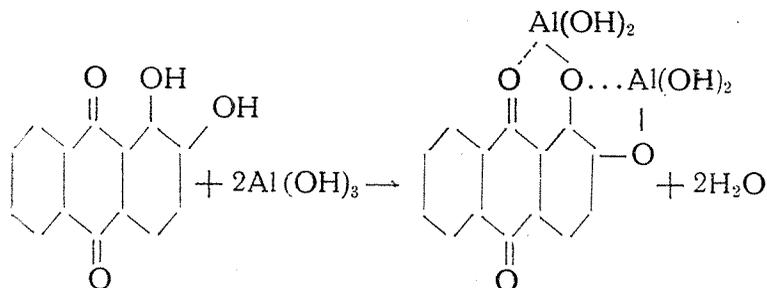
При погружении протравленной ткани в красильную ванну возникает э.д.с., достигающая для хинизарина 341 мв, ализарина 340 мв и ксантопурпурина 273 мв [5].

Кривая изменения э.д.с. при крашении хинизарином идет плавно с одним максимумом через 50 минут с момента погружения ткани в раствор. Очень сходную картину дал в тех же условиях ализарин. Иной характер имеет кривая изменения э.д.с. при крашении ксантопурпурином. В отличие от всех других оксипроизводных антрахинона здесь наблюдается появление двух максимумов — через 15 и 50 минут с начала опыта. Если учесть, что электродвижущая сила возникает в результате взаимодействия алюминиевой протравы с гидроксильными группами диоксиантрахинонов и, вероятно, связана с комплексообразующей способностью этих соединений, можно представить себе следующий порядок реакции. Хинизарин, имеющий гидроксильные группы в положении 1, 4, реагирует с гидроокисью алюминия с образованием внутрикompлексного соединения симметрического строения:

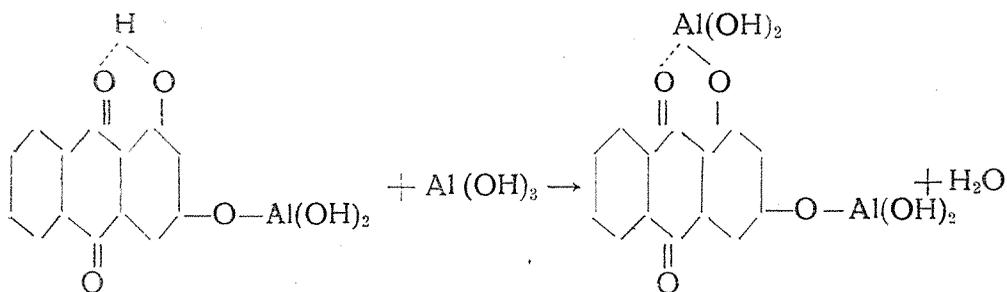
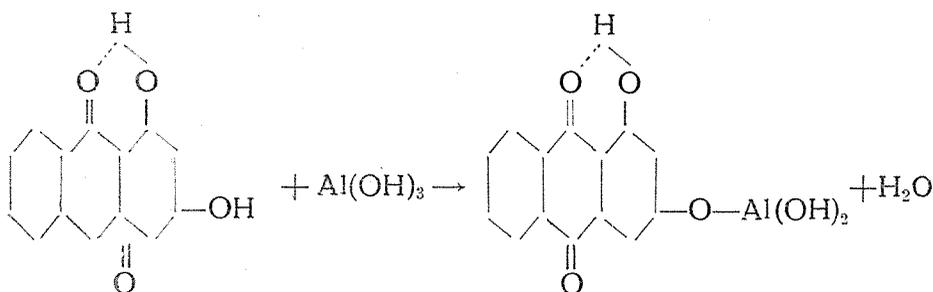


Обе гидроксильные группы хинизарина равноценны и должны реагировать одновременно с одинаковой скоростью.

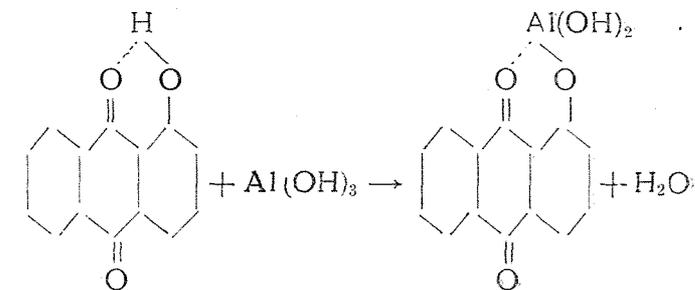
У ализарина гидроксильные группы расположены рядом, но и здесь они участвуют в образовании двух новых циклов, содержащих остатки  $\text{Al}(\text{OH})_3$ :



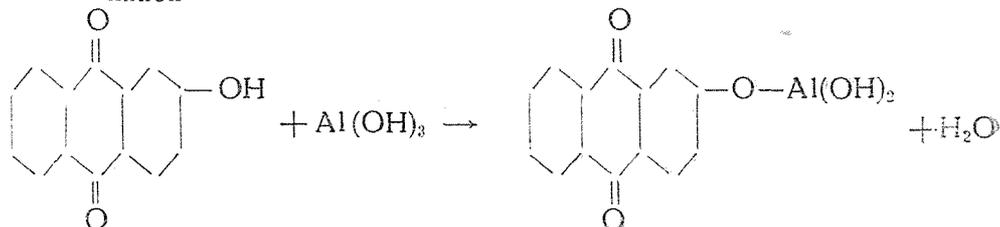
Ксантопурпурин может давать только однокольчатое внутрикомплексное соединение, так как у него второй гидроксил (в положении 3) удален от карбонильных групп и первого гидроксила. С гидроксидом алюминия в первую очередь, надо думать, реагирует тот гидроксил, который не имеет соседних комплексообразующих групп, т. е. гидроксил в положении 3; подвижность же водорода гидроксильной группы, стоящей в  $\alpha$ -положении, должна быть меньше вследствие замыкания цикла за счет водородной связи:



Обе реакции идут с неодинаковой скоростью, что и находит себе отражение в появлении двух максимумов на кривой изменения э.д.с. Разница в реакционной способности гидроксильных групп в зависимости от их положения подтверждается и опытами с  $\alpha$ - и  $\beta$ -оксиантрахинонами. Первый из них дает максимальную величину э.д.с. только через 60 минут, в то время как для второго она достигается уже через 30 минут, т. е. вдвое быстрее. Как и в предыдущих случаях, это явление связано с особенностями строения оксипроизводных антрахинона:

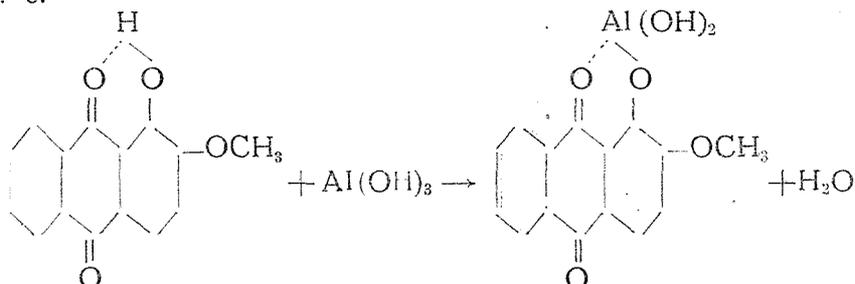


$\alpha$ -оксиантрахинон

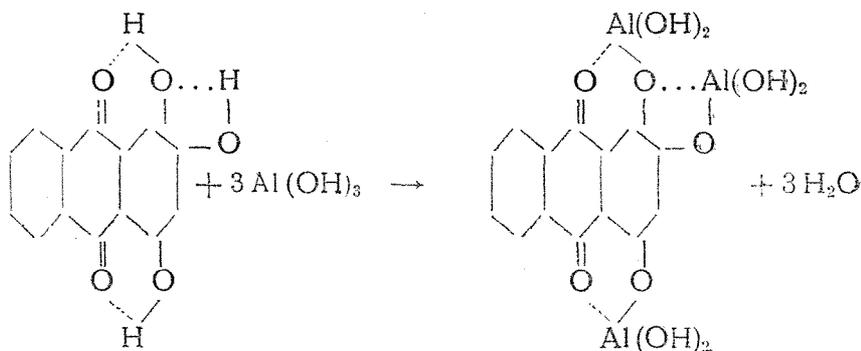


$\beta$ -оксиантрахинон.

$\beta$ -метилловый эфир ализарина, у которого свободной остается только одна гидроксильная группа, должен реагировать по типу  $\alpha$ -оксиантрахинона, т. е.



Действительно, максимум э.д.с. достигается здесь также через 60 минут. Так как э.д.с. возникает в результате взаимодействия гидроксили алюминия с гидроксильными группами красителя, величина ее должна находиться в зависимости от числа этих групп. Естественно поэтому, что пурпурин, имеющий три гидроксила, проявил наибольшую активность из всех испытанных нами оксипроизводных антрахинона. Все гидроксильные группы пурпурина, вероятно, вступают в реакцию одновременно, чем и обуславливается появление одного максимума э.д.с. через 30 минут с начала опыта.

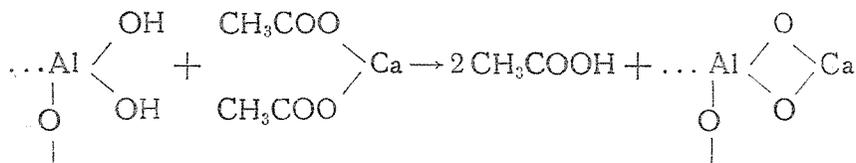


Характер изменения э.д.с. при погружении окрашенных образцов ткани в закрепительную ванну позволяет высказать следующие соображения о роли солей кальция в ализариновом крашении. Если в образовании ализарата кальция, как это следует из данных Красновского, участвует  $\beta$ -оксигруппа, то соединения, не имеющие этой группы, например,  $\alpha$ -оксиантрахинон,  $\beta$ -метиловый эфир ализарина и хинизарин, должны сильно отличаться по величине э.д.с. от тех оксипроизводных, у которых она имеется. В действительности же наблюдается такой порядок изменения э.д.с.:

Т а б л и ц а 1

Наименование красителя	Макс. э.д.с. в мв	Время достижения макс. э.д.с. в мин.	Примечание
1. $\alpha$ -оксиантрахинон	325	30	Во всех опытах применялся раствор кальция (0,001M).
2. $\beta$ -метиловый эфир ализарина	327	30	
3. Ализарин	331	30	
4. Хинизарин	332	30	
5. Пурпурин	346	30	
6. Ксантопурпурин	353	60	
7. $\beta$ -оксиантрохинон	345	60	

Отсюда видно что, кроме ксантопурпурина и  $\beta$ -оксиантрахинона, все остальные соединения в указанных условиях дали максимум э.д.с. через один и тот же промежуток времени, т. е. через 30 минут. К этому нужно добавить отсутствие сколько-нибудь существенной разницы в поведении ализарина и хинизарина, для которых максимальные величины э.д.с. лежат в пределах ошибки опыта ( $\pm 1$  мв). На основании этих данных мы приходим к выводу, что соединения, способные к замыканию колец с участием алюминия, реагируют с ацетатом кальция по следующей схеме:



Таким образом, сложные алюминаты такого типа должны давать оксипроизводные антрахинона, имеющие благоприятное для образования внутрикомплексных соединений расположение гидроксильных групп. Например, для ализарина и хинизарина реакции в закрепительной ванне на холоду идут в таком направлении (стр. 188).

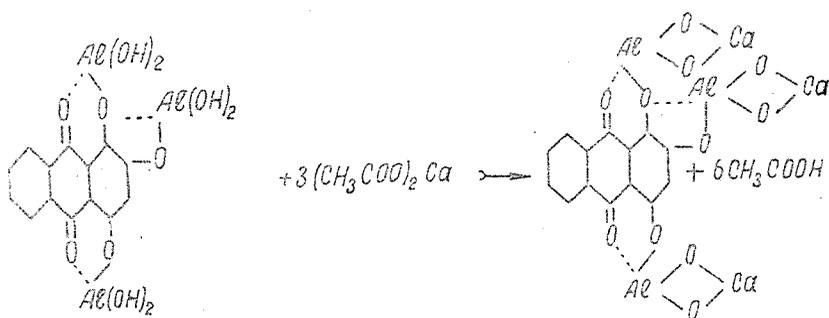
Алюминаты  $\alpha$ -оксиантрахинона и  $\beta$ -метилового эфира ализарина, имеющие по одному остатку  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , в один и тот же промежуток времени дают почти одинаковые максимумы э.д.с. Следует отметить, что выкраски с  $\beta$ -метиловым эфиром заметно углубляют свой цвет в растворе ацетата кальция, что указывает на наличие реакции с этой солью и в отсутствии свободной гидроксильной группы в  $\beta$ -положении (см. схему строения ализаринового лака А. Красновского).

Следовательно, для оксипроизводных с одинаковым числом гидроксильных групп, участвующих в образовании внутренних комплексов, имеет место реакция одного и того же порядка, чем и объясняется отмеченное выше сходство в поведении этих соединений. Ксантопурпурин и  $\beta$ -оксиантрохинон существенно отличаются по строению от всех других испытанных нами

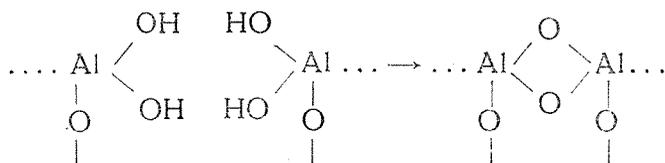


затем уже происходит связывание кольцевых систем с помощью кальция. У ксантопурпурина, кроме того, происходит взаимодействие ацетата кальция с другим остатком гидрокси алюминия, входящим в состав внутреннего комплекса. Возможность указанных превращений подтверждается появлением на ткани розовой окраски, характерной для описанной в литературе кальциевой соли  $\beta$ -оксмантрахиона приведенного выше строения.

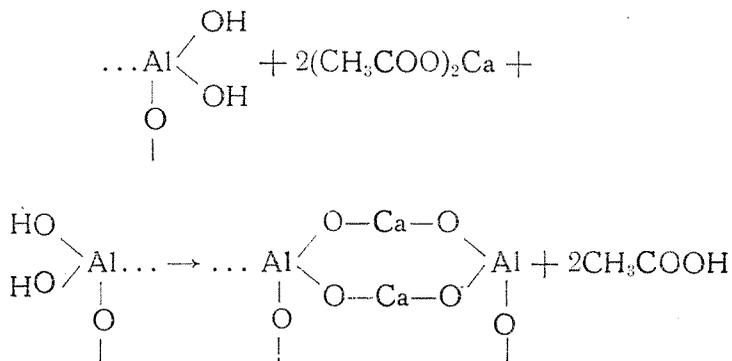
Пурпурин, сочетающий в себе структурные особенности ализарина и хинизарина, реагирует по той же схеме, что и эти последние:



Углубление цвета выкрасок, особенно при нагревании, связано с дальнейшим усложнением молекулы красителя. Так как переход к более глубокому тону наблюдается и в отсутствие ионов кальция в растворе, например, при длительном кипячении образцов окрашенной ткани в дистиллированной воде, связывание отдельных молекул в более сложный агрегат может осуществляться за счет гидроксильных групп остатков гидрокси алюминия:

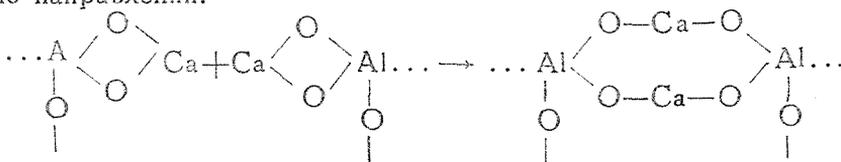


В присутствии солей кальция реакция сопровождается образованием связи с участием металла:



При запаривании окрашенной ткани, являющимся необходимой операцией при ализариновом крашении, не исключена возможность разрыва и перегруппировки связей, в результате чего промежуточные продукты реакции,

например, упомянутые выше сложные алюминаты кальция, взаимодействуют в том же направлении:



Таким образом, отдельные молекулы внутрикомплексных солей прочно связываются между собой промежуточными звеньями и образуют многокольчатую систему, т. е. ализариновый лак. Повидимому, краситель в окончательном виде представляет собой не индивидуальное соединение, а смесь продуктов конденсации различной степени сложности, чем и объясняется большое расхождение в аналитических данных, приводимых различными авторами для одного и того же ализаринового лака.

## Выводы

1. По характеру изменения э.д.с., возникающей при погружении прокрашенной ткани в раствор красителя и окрашенной ткани в раствор ацетата кальция, можно судить о динамике процесса лакообразования. С гидроокисью алюминия реагируют все гидроксильные группы оксипроизводного антрахинона независимо от их положения в молекуле.

2. При обработке окрашенной ткани в закрепительной ванне происходит взаимодействие между ацетатом кальция и остатком гидроокиси алюминия, входящим в состав внутреннего комплекса, причем отдельные молекулы связываются между собой промежуточными звеньями из кислорода и металла.

3. Реакция лакообразования представляет собой многоступенчатый процесс, сопровождающийся постепенным усложнением молекулы, а сам лак состоит из смеси продуктов конденсации различной степени сложности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Красновский А. Промышленность органической химии, 10, 597, 1938.
2. Galler. *Helv. Chim acta*, 30, 844, 1938.
3. Валько Э. Коллоиднохимические основы текстильной технологии, ч. II. Москва, 471, 478, 1940.
4. Fierz—David, M. *Rutishauser Helv. Chim acta*, 23, 1298, 1940.
5. Кулёв А. и Горизонтова Т. Труды ЗСФАН СССР, вып. 4, 3, 1950.