

i tkanine, što znatno povisuje efekt pranja. Osjetljive tkanine se peru na kadi s vitlom ili na zvijezdi (v. sl. 14).

LIT.: W. Taussig, The screen printing, Manchester 1949. — R. Haller, Färberei und Zeugdruck, Wien 1951. — E. Knecht i Fothergill, The principles and practice of textile printing, London 1952. — R. Künz, Der Filmdruck auf Textilien, Stuttgart 1953. — M. Kraljčević, Kemijska tehnologija tekstilnih vlakana, Zagreb 1959. — K. Schmidt, Textildruck, Elberfeld 1961.

L. Gansel

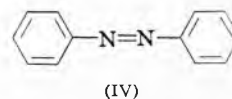
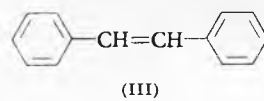
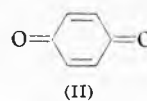
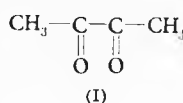
BOJILA, tvari koje apsorbiraju svjetlost u vidljivom dijelu spektra te su stoga obojene, a imaju sposobnost da bojadišu tekstilna vlakna ili druge materijale manje ili više trajno, ulazeći s bojadisanim materijalom u kemijsku vezu ili vežući se na nj stalnim fizičkim silama.

Boja i konstitucija. Neka je tvar obojena ako selektivno apsorbira vidljivo svjetlo, tj. ako elektromagnetsko zračenje stanovitih valnih dužina između 380 i 760 nm apsorbira, a propušta ili reflektira elektromagnetsko zračenje ostalih valnih dužina u tom dijelu spektra; to zračenje kad djeluje na mrežnicu čovječjeg oka izaziva osjet (kromatske) boje (v. *Boja*). Boja koju doživljava promatrač komplementarna je boji apsorbiranog svjetla, npr. ako tvar apsorbira modro svjetlo dužine vala 480 nm, ona (osvijetljena bijelim svjetlom) izgleda narančastožuta. Tvari čije molekule apsorbiraju fotone valnih dužina izvan područja vidljivog svjetla, bilo u ultraljubičastom (valna dužina ispod 380 nm) bilo u infracrvenom području (iznad 760 nm), izgledaju ljudskom oku bezbojne, ali se takva apsorpcija energije zračenja može mjeriti pogodnim instrumentima. Sposobnost neke molekule da apsorbira fotone energije zračenja zavisi od njene sposobnosti da pređe u pobuđeno stanje, tj. od mogućnosti da neki njen elektron pređe na molekularnu orbitalu višeg energetskog stanja nego što ga on zauzima u normalnom, nepobuđenom ili osnovnom stanju molekule. Pretpostavlja se da takav prelaz može uzrokovati samo foton čiji je sadržaj energije tačno jednak razlici između energije elektrona na pobuđenom i njegove energije na nepobuđenom energetskom nivou. Mogući su dakle samo prelazi elektrona za koje je $\lambda = hc/\Delta E$, gdje je λ valna dužina apsorbiranog fotona, h Planckova konstanta, c brzina svjetlosti, a ΔE razlika između energija elektrona u normalnoj i pobuđenoj orbitali.

Oni organski spojevi koji u svojim molekulama imaju samo σ -vezove sadržavaju čvrsto vezane elektrone. Energetski nivoi koji tim elektronima stoje na raspolaganju udaljeni su jedan od drugog, njihove razlike ΔE su velike te odgovaraju vrlo malim vrijednostima dužine vala λ . Zbog toga takve tvari apsorbiraju samo u dalekom ultravioletu (dužina vala ispod 150 nm). π -Elektroni su, općenito uzevši, slabije vezani i njima raspoloživi energetski nivoi manje su udaljeni jedan od drugog, pa se apsorpcija pomiče prema većim valnim dužinama, tj. prema vidljivom dijelu spektra. Ako molekula sadrži nekoliko dvostrukih veza, ta je pojava jače izražena, osobito ako su te dvostruke veze konjugirane. Tako etilen $H_2C=CH_2$ apsorbira zračenje valne dužine 175 nm, butadien $H_2C=CH-CH=CH_2$ zračenje valne dužine 220 nm, heksatrien $H_2C=CH-CH=CH-CH=CH_2$ zračenje valne dužine 258 nm itd. U ugljikovodicima s duljim konjugiranim lancem energetski nivoi π -elektrona su tako blizu jedan drugome da vrijednost razlike između njihovih energija odgovara valnim dužinama vidljivog svjetla, pa su takve tvari obojene. Tako npr. 1,8-difeniloktatrien-1,3,5,7 apsorbira svjetlo valne dužine 434 nm, te je žuto obojen. Odlučna pri tom je razlika između osnovnog (nepobuđenog) i prvog pobuđenog energetskog nivoa. Tvar koja apsorbira u vidljivom dijelu spektra mora imati bar jedan energetski nivo koji sadrži 40 ... 114 kcal/mol više energije od osnovnog. Kako i osnovno stanje i prvo pobuđeno stanje neke molekule svako za sebe sadrže različita stanja rotacijske i vibracijske energije, apsorpcija nije ograničena na određenu ostru valnu dužinu, nego je proširena na manje ili više široku apsorpcijsku vrpca.

Za nastajanje boje važna je i prisutnost hetero-atoma (N, O, S) u konjugiranom lancu. Tako npr. formaldehid, $CH_2=O$, apsorbira svjetlo sa $\lambda = 190$ nm, a i mnogo bliže vidljivom dijelu spektra, sa $\lambda \approx 300$ nm. Prva od ovih dviju vrpca apsorpcije odgovara vrijednosti od 175 nm za etilen, a potječe vjerojatno od prelaza jednog od valencijskih π -elektrona na viši energetski nivo. Druga vrpca smatra se da potječe od prelaza jednog labavijeg nevalencijskog p -elektrona kisikova atoma na viši energetski nivo.

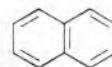
Kako su ovi elektroni u molekuli slabije vezani nego valencijski elektroni, treba za njihovo prelaženje na viši energetski nivo manje energije, što odgovara većoj valnoj dužini. Ovakvih nevalencijskih p -elektrona nema u etilen, pa on zato ni ne pokazuje odgovarajuću apsorpciju. Konjugacija $-C=O$ pomiče ovu vrpca koja zavisi od sekundarne apsorpcije prema većim valnim dužinama. Diacetil (I) apsorbira svjetlo sa $\lambda = 280$ nm (analogno apsorpciji kod 220 nm u butadienu) i između 400 i 460 nm. Kako se ova druga vrpca nalazi u modroljubičastom području, spoj je žut. Isto je tako žut i p -benzokinon (II) u kojem dva karbonila nisu neposredno jedan uz drugog, ali su ipak konjugirani. Prisutnost N-atoma u konjugiranim sistemima ima sličan utjecaj. Tako npr. stilben (III) ima vrpca apsorpcije kod 300 nm te je bezbojan, a azobenzen (IV) apsorbira kod 450 nm te je narančast.



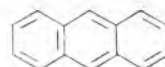
Povećano područje konjugacije također utječe na pomak područja apsorpcije prema većim valnim dužinama, kako se vidi u sljedećem nizu kondenziranih aromatskih cikličkih sistema:



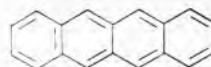
benzen
260 nm
bezbojan



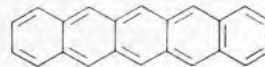
naftalen
280 nm
bezbojan



antracen
375 nm
bezbojan

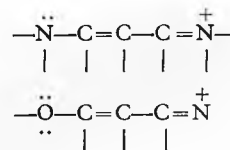
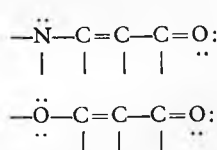


tetracen
450 nm
narančast

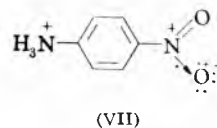
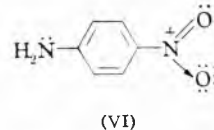
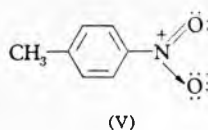


pentacen
575 nm
purpurnocrven

Područje se konjugacije proširuje i u slučaju kad se u nekom konjugiranom lancu nalaze dušikovi ili kisikovi atomi s usamljenim elektronskim parovima, tj. p -elektronima koji nisu ušli u valencijsku vezu, kao npr. u sistemima



Tako je npr. p -nitrotoluen (V) vrlo slabo svijetložuto obojen, dok je p -nitranilin (VI) narančastožut, a njegov kation (VII) svijetlo-



žut. Boja se produbljuje (tj. apsorpcijska se vrpca pomiče prema većim valnim dužinama) kad je usamljeni elektronski par olabavljen prisutnošću negativnog naboja. Stoga je npr. p -nitrofenol

obojen slabo svijetložuto, a njegov anion izrazito narančastocrveno:



Da bi p -elektroni takvih dušikovih ili kisikovih atoma mogli intenzivnije djelovati na produbljivanje boje, potrebno je da na drugom kraju konjugiranog lanca bude neki elektronegativni atom koji teži da privuče elektrone, kao npr. $=O$: ili $=N^+<$ vezani

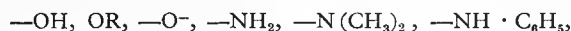
dvostrukom vezom na konjugirani lanac, preko kojeg se privlačno djelovanje prenosi. Osim veličine područja na kojem se nalaze konjugirani π -elektroni u molekuli, prisutnosti nevalencijskih p -elektrona i prisutnosti elektronegativnih atoma, obojenost može uvjetovati i račvanje konjugacije, odnosno hiperkonjugacija. Tako je npr. najjednostavniji obojeni ugljikovodik fulven, u kojem račvanje konjugiranog lanca uzrokuje apsorpciju svjetla mnogo većih valnih dužina nego što bi se očekivalo prema apsorpcijama butadiena, heksatriena ili ciklopentadiena. Ovo se račvanje naziva i unakrsna konjugacija: njena prisutnost često dovodi do produbljivanja boje. Smatra se

da je to tako npr. s indigom (v. formulu na str. 106). Djelovanje se hiperkonjugacije na obojenost očituje u činjenici da se metiliranjem amino-grupa nekog bojila dobivaju dublje obojeni produkti. Uzrok je tome što σ -veze CH_3 -grupa imaju stanoviti π -karakter, pa se donekle konjugiraju s ostalim π -elektronima, a to dovodi do toga da metilirani produkti apsorbiraju svjetlo većih valnih dužina.

Ranije teorije. Jednu od najranijih teorija o vezi između konstitucije i boje iznio je 1878 O. Witt. On je utvrdio da obojeni organski spojevi sadrže stanovite nezasićene grupacije, koje je nazvao

kromoforima ($>C=C<$, $>C=O$, $-N^+=O$, $-CH=N-$,

$-N=N-$, $>C=S$, $-N=O$). Početkom ovog stoljeća istaknuta je i važnost kinonoidne grupe. Kasnije se spoznalo da molekula nekog organskog spoja, da bi on bio obojen, mora sadržavati određen broj kromofora povezanih međusobno tako da su im dvostruki vezovi konjugirani. Supstance koje u molekulama sadrže kromofore nazivane su *kromogenima*. One ne moraju nužno biti obojene. Witt je pokazao da neke grupacije koje mogu tvoriti soli (kao npr. $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-OH$, gdje je R alkilni ili arilni ostatak) ne mogu same po sebi uvjetovati obojenost, ali mogu izazvati obojenost nekog bezbojnog kromogena ili produbiti obojenost nekog obojenog spoja. Ove su grupe nazvane *auksokromima*. Pozitivno djelovanje na dubinu obojenosti naziva se *batokromijom*. Auksokromne se grupe mogu po rastućem batokromnom utjecaju poredati ovako:



a to znači, prema modernoj teoriji, da tim redom raste tendencija p -elektrona slobodnih elektronskih parova da sudjeluju u mezomeriji molekule.

Podjela bojila. Bojila se dijele na prirodna i sintetička. Ovdje će biti govora samo o sintetičkim bojilima. Za prirodna bojila v. *Prirodne boje i bojila*.

Sintetička bojila mogu se podijeliti prema materijalu koji se njima bojadiše na bojila za tekstil, za kožu, za papir, za plastične mase, za životne namirnice, za ulja, masti, voskove, tekuća goriva i maziva, za premazna sredstva i naliče i za druge specijalne svrhe. Bojila za tekstil mogu se podijeliti na bojila za vegetabilna vlakna, za animalna vlakna, za sintetička vlakna i za miješana vlakna ili tkanine. Među bojila za specijalne svrhe idu bojila za mikroskopiju, za fotografiju, za kozmetiku, za pirotehniku, za farmaceutske svrhe, za kemijsku analizu (indikatori).

Prema bojadisarskim svojstvima dijele se bojila u ove grupe:

1. Bojila topljiva u vodi: a) bazna, b) kisela, c) kiselomočilska, d) metalkompleksna, e) supstantivna (direktna), f) reaktivna, g) leukoesteri reduktivnih bojila (indigosoli);
2. Bojila topljiva u alkoholu;
3. Bojila netopljiva u vodi: a) bojila koja se redukcijom mogu prevesti u leukospojeve topljive u vodi (reduktivna i sumporna bojila), b) disperziona bojila, c) bojila topljiva u mastima i uljima, d) pigmentna bojila, e) bojili lakovi;
4. Bojila koja se grade na vlaknu (materijalu): a) Naftol-AS-bojila, b) acetatna bojila za razvijanje, c) oksidaciona bojila, d) bojila koja nastaju u diazotipiji, e) bojila za višeslojnu fotografiju u bojama.

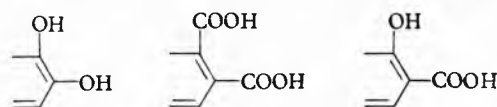
Prema kemijskoj konstituciji sintetska se bojila mogu podijeliti u ove grupe: nitrozo-b., nitro-b., azo-b. (monoazo-, disazo-, trisazo-, poliazo-b., bojila koja se grade na vlaknu), metinska i polimetinska, tiazolska, tiazinska, azinska, oksazinska, sumporna bojila, amino-b., hidroksiketonska, antrakinonska bojila, leukoesteri reduktivnih bojila, indigoidna, ftalocijaninska, stilbenska, di- i triarilmetanska, ksantenska, akridinska, kinolinska, reaktivna i metalkompleksna bojila.

GRUPE BOJILA PREMA BOJADISARSKIM SVOJSTVIMA

Bojila topljiva u vodi. Bazna bojila sadrže slobodne i supstituirane amino-grupe, a upotrebljavaju se najčešće u obliku u vodi topljivih soli (s octenom, oksalnom, sumpornom ili solnom kiselinom, odnosno kao dvosoli sa cinkovim kloridom). U vodi topljive soli bojadišu vun, svilu, papir i kožu, a pamuk tek nakon obrađivanja močilima (sriješom, taninom, sintetskim štavilima). Slobodne baze topljive su često u organskim otapalima (alkoholima, esterima, ketonima itd.), a djelomično i u uljima, mastima i voskovima; upotrebljavaju se za bojenje lakova, plastičnih masa, voskova i parafina, a također u štamparskim bojama. Disperzije baznih bojila u vodi bojadišu acetatni rejon. Uvođenjem dovoljnoga broja sulfonskih grupa u molekulu postaju ta bojila topljiva u vodi i dobivaju bojadisarska svojstva kiselih bojila. Bazna bojila čine najstariju grupu bojila, a odlikuju se jasnim i živahnim tonovima, ali su im postojanosti, osobito na svjetlost, slabe. Upotrebljavaju se poglavito kad se pridaje veća važnost živahnom tonu obojenja nego postojanosti. Baznih bojila ima u gotovo svim kemijskim grupama. Po bojadisarskoj raspodjeli spadaju među bojila topljiva u vodi samo soli baznih bojila.

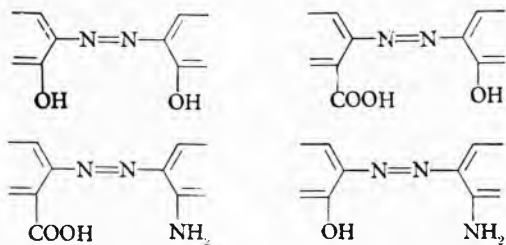
Kisela bojila sadrže u molekuli jednu ili više sulfonskih grupa koje uzrokuju njihovu topljivost u vodi i njihov bojadisarski karakter. Kemijski spadaju najvećim dijelom među azo (monoazo- i disazo)-bojila, antrakinonska, triarilmetanska i ksantenska bojila. Glavna im je upotreba za bojadisanje animalnih vlakana, napose vune i svile, koje se bojadišu iz kisele kupelji direktno. Posebni asortimani kiselih bojila se upotrebljavaju za kožu, animalizirana celvlakna, poliamidna vlakna i papir. Neka kisela bojila bojadišu vun i iz neutralne kupelji.

Kiselo-močilska bojila imaju svojstvo da na vlaknu tvore s pogodnim metalnim spojevima (napose solima kroma, a također solima aluminija, bakra i željeza) manje ili više teško topljive kompleksne spojeve i tako daju obojenja dobrih mokrih postojanosti, a u većini slučajeva i bolje postojanosti na svjetlu nego što ih imaju obojenja istim bojama bez metala. Kako se kao močilo najčešće upotrebljavaju kromne soli, ova bojila se često nazivaju i *kromnim bojilima*. Po konstituciji pripadaju ta bojila azo-bojilima, triarilmetanskim, ksantenskim i antrakinonskim bojilima. Većina tih bojila sadrži u orto- ili peri-položaju ili dvije hidroksilne grupe, ili dvije karboksilne grupe, ili jednu hidroksilnu i jednu karboksilnu grupu:



U bojilima iz reda azo-spojeva mora biti u obje jezgre prisutna po jedna od navedenih dviju grupa u o,o' -položaju, odnosno u peri-položaju, s obzirom na azo-skupinu, ili pak mora u jednoj

jezgri biti jedna od ovih grupa u spomenutom položaju, a u drugoj amino grupa:



Druga hidroksilna grupa nastaje katkada uslijed oksidacije dikromatom za vrijeme naknadnog kromiranja nakon bojadisanja. Bojila ovakve konstitucije nazivaju se i *ortooksibojila*. Najveći dio prirodnih bojila spada također u grupu močilskih bojila. Bojila ove grupe su od naročito značenja za bojadisanje vune, pri čemu se kao metal upotrebljavaju kromi- [Cr (III)-] soli ili dikromati, koje vuneno vlakno i dodane reduktivne supstancije u samoj kupelji reduciraju u kromi-soli. Obojenja su dobrih postojanosti, naročito obojenja onim bojilima antrakinsonskoga reda koja se izvode od alizarina. Neka prirodna bojila pripadaju također ovoj grupi. Mnogo rjeđe se ova bojila upotrebljavaju za pamuk prethodno obrađen močilima i za prirodnu svilu, kazeinsko i poliamidno vlakno. Posebni se asortimani upotrebljavaju za bojadisanje kože i anodno oksidiranog aluminija.

Metalkompleksna bojila predstavljaju grupu kromnih i kobaltovih kompleksa (pretežno) ortooksiazobojila. Prema sadržaju kompleksno vezanoga metala u molekuli bojila dijele se ova u metalkompleksna bojila 1 : 1, koja se veoma dobro tope u vodi i s kojima se bojadiše vuna iz veoma kiselih kupelji (palatinska i neolanska bojila), i metalkompleksna bojila 1 : 2, koja se teže tope u vodi, a bojadiše se njima iz slabo kiselih do neutralnih kupelji (cibalani, irgalani, izolani, ortolani). Oba tipa bojila daju na vunenom materijalu vrlo postojana obojenja, a primjenjuju se i na poliamidna i modificirana poliakrilonitrilna vlakna. Naročito dobre postojanosti postižu se na sintetičkim vlaknima metalkompleksima 1 : 2 koji se ne tope u vodi, ali koji su pripremljeni u finim disperzijama.

Supstantivna (direktna) bojila bojadišu celulozna vlakna (pamuk i druga prirodna i regenerirana biljna vlakna) direktno, bez prethodnog obrađivanja močilima. Ta su bojila ponajčešće topljiva u vodi uslijed prisutnosti sulfonskih grupa u molekuli, te se i bojadisanje provodi vrlo jednostavno. Najveći je broj direktnih bojila iz reda di-, tri- i poliazo-bojila, a relativno mali broj iz redova monoazobojila, stilbenskih, oksazinskih, tiazolskih i ftalocijaninskih bojila. U pogledu postojanosti na svjetlu mnogo se među sobom razlikuju; ima ih od slabo postojanih do naročito postojanih. Mokre su im postojanosti (na vodu, pranje, znoj) općenito vrlo slabe. Stoga su se razvile metode za naknadnu obradu supstantivnih bojila na materijalu koje znatno poboljšavaju naročito mokre postojanosti. Metoda obrade zavisí od kemijske strukture bojila, pa se supstantivna bojila mogu podijeliti u ove podgrupe: a) Bojila za naknadnu diazotaciju; sadrže slobodnu amino grupu koja se tek na vlaknu diazotira, a zatim se kopulira s odabranom komponentom za kopulaciju (npr. β -naftolom, *m*-fenilendiaminom). b) Bojila koja se lako kopuliraju; obrađuju se odabranim diazonijevim solima (najčešće diazotiranim *p*-nitranilinom). U oba slučaja se molekula bojila povećava, smanjuje se njena topljivost, a nijansa boje se znatno produbljuje. c) Bojila za naknadnu obradu metalnim solima (najčešće bakarnim, rjeđe kromnim solima); imaju po svojoj kemijskoj građi močilski karakter, pa na vlaknu naknadno nastaju odgovarajući metalkompleksi. Sva direktna bojila mogu se naknadno obrađivati na materijalu kation-aktivnim preparatima, ali ta obrada daje različite rezultate u pogledu povećanja postojanosti.

Osim za celulozni tekstil upotrebljavaju se direktna bojila i za bojadisanje papira, kože, svile, vune, lika, poliamidnih vlakana, poluvune i ostalih miješanih vlakana, također za pripremu metalnih lakova koji se upotrebljavaju kao pigmenti.

Reaktivna bojila imaju posebnu atomsku grupu, tzv. reaktivnu komponentu, vezanu za molekulu bojila, koje je po kemijskoj

građi većinom azo-bojilo, rjeđe antrakinsonsko, ftalocijaninsko ili metalkompleksno u vodi topljivo bojilo. Reaktivna komponenta je najčešće *s*-triazinaki prsten s jednim ili dva reaktivna atoma klora, ili vinilsulfonski ostatak; ona se kemijski veže s hidroksilnim grupama celuloznoga vlakna ili aminogrupama vune i poliamidnoga vlakna. Od izbora obojene komponente zavisí postojanost reaktivnih bojila na svjetlu, a sve mokre postojanosti znatno su poboljšane zbog kemijske veze sa vlaknom preko reaktivne grupe u molekuli bojila.

Leukoesteri reduktivnih bojila (indigosoli) su soli estera sumporne kiseline sa leukospojivima koji nastaju redukcijom karbonilnih grupa indigoidnih i antrakinsonskih bojila. Karakterizira ih prisutnost grupacije $\text{MeO}_3\text{SO}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{OSO}_3\text{Me}$ ($\text{Me} = \text{K}$ ili Na). Vežu se iz neutralne kupelji na pamuk ili iz slabo kisele kupelji na vunu i svilu, a zatim se u drugoj kupelji, koja sadrži kiselinu, izvrši hidroliza estera i uslijed prisutnosti oksidirajućih sredstava (natrijeva nitrita, natrijeva dikromata, feriklorida) istodobno oksidira hidroksilna grupa u karbonilnu. Njihove postojanosti odgovaraju postojanostima onih reduktivnih bojila od kojih se izvode. Upotrebljavaju se najčešće za bojadisanje pamuka, lana, regeneriranih celuloznih vlakana, a rjeđe za vunu i svilu. Odlikuju se izvanrednom sposobnošću egalizacije i prodiranja u tkivo, pa se zato upotrebljavaju za pastelne nijanse, a vrlo se dobro primjenjuju i za bojadisanje komadne robe. Stanovitu upotrebu imaju i u bojadisarskom štampanju (tisku).

Bojila topljiva u alkoholu mogu se naći u svim kemijskim grupama. Većina ih pripada azo-bojilima, a ima ih iz reda nigrozina i indulina, triarilmetanskih i ksantenskih bojila. Služe za prozračno bojenje celuloznih estera, celulozida, prirodnih i sintetičkih smola itd.

Bojila netopljiva u vodi. *Reduktivna bojila* obuhvaćaju u vodi netopljiva bojila koja se sa natrijevim »hidrosulfitom« (natrijevim ditionitom, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) u prisutnosti alkalija prevode u reducirani oblik, tzv. leuko-oblik, koji je topljiv u vodi. Iz takve se otopine bojila vežu na materijal i na njemu se kisikom iz zraka oksidiraju natrag u netopljivo bojilo. Za bojenje vune su upotrebljivi samo oni produkti koji se mogu prevesti u topljiv oblik u prisutnosti amonijaka na nižoj temperaturi. Najvrednija bojila za celulozna vlakna, bojila s najvećim postojanostima, pripadaju kemijskoj grupi antrakinsonskih bojila, a i niz indigoidnih bojila se upotrebljava na isti način za istu svrhu. Reduktivna bojila za vunu pripadaju grupama indigoidnih, benzokinonskih i naftokinonskih bojila.

Sumporna bojila se prevode u oblik topljiv u vodi djelovanjem otopine natrijeva sulfida, koji reducira sulfidni sumpor u merkaptanski, pa u prisutnosti alkalija nastaju u vodi topljive natrijeve soli merkaptana. Zbog alkalne reakcije ovako nastalih otopina upotrebljavaju se sumporna bojila isključivo za bojenje biljnih vlakana u tamnim nijansama.

Disperzionna bojila u vodi su netopljiva ili teško topljiva, pa se za bojenje upotrebljavaju u obliku finih vodenih suspenzija u prisutnosti disperzionih sredstava (sapuna, detergenata). Suspenziranu boju materijal apsorbira nakon što je ona prodrila u intermicelarne šupljine. Kemijski su to jednostavna antrakinsonska bojila, monoazo-bojila i azometinska bojila, a imaju obično veći broj supstituenata: amino-, alkoksi-, hidroksialkil-, halogen, nitro- ili cijano-grupâ. Primjenjuju se za bojadisanje acetatne svile i sintetičkih vlakana.

Bojila topljiva u uljima i mastima pripadaju najvećim dijelom azo-bojilima i upotrebljavaju se za bojadisanje tehničkih masnoća, goriva i živežnih namirnica.

Pigmentna bojila su potpuno ili gotovo potpuno netopljiva u mediju u kojem se apliciraju. Po kemijskoj građi pripadaju grupama azo-bojila, antrakinsonskih, indigoidnih i ftalocijaninskih bojila. Upotrebljavaju se u premaznim bojama, naličima, lakovima, grafičkim bojama, bojama za tapete, bojama za bojadisanje plastičnih masa. U tekstilnoj se industriji upotrebljavaju za tisak i za bojadisanje sintetičkih vlakana prije procesa predenja.

Bojeni lakovi su teško topljive ili netopljive soli bojila koja su inače topljiva u vodi, ili njihovi kompleksni spojevi. Upotrebljavaju se za iste svrhe za koje se upotrebljavaju i pigmentna bojila, ali im nedostaje postojanost prema kiselinama i lužinama, koje ih cijepaju u prvotno topljivo bojilo i odgovarajući metalni spoj.

Bojeni lakovi se proizvode iz reda azo-, antrakinonskih, akridinskih, azinskih, kinofталonskih, nitro-, nitrozo-, tiazinskih i triarilmetanskih bojila.

Bojila koja se grade na vlaknu. *Naftol-AS-bojila* su netopljiva azo-bojila koja nastaju kopulacijom nekog topljivog diazonijskog spoja na jednu topljivu aktivnu komponentu direktno na vlaknu ili tkanini. Kako komponente ne sadrže grupacije koje omogućuju otapanje u vodi (sulfonske i karboksilne grupe), nastaju na vlaknu zapravo pigmentna bojila. Upotrebljavaju se u prvom redu za bojadisanje celuloznih materijala, manje za svilu, a stanovite kombinacije se upotrebljavaju i za bojadisanje acetatnog rejonu i sintetičkih vlakana.

Dobivena obojenja vrlo su postojana prema svim utjecajima, često koliko i najbolja reduktivna bojila. Značajna je i njihova upotreba za bojadisarsko štampanje (tisak).

Acetatna bojila za razvijanje analogna su naftolima-AS, s razlikom da se kao aktivne komponente za kopulaciju upotrebljavaju relativno jednostavni aromatski fenoli i derivati acetocetnog estera. Upotrebljavaju se za bojadisanje vlakna od celuloznog acetata i poliamidnih vlakana, a u manjoj mjeri i poliesterskih vlakana. Postojanosti su im odlične, ali je asortiman uzak.

Oksidaciona bojila nastaju na materijalu kad se neki aromatski amini i diamini, odnosno aminofenoli, kondenziraju i oksidiraju u toku procesa bojenja pomoću oksidacijskih sredstava (kromata, klorata) u prisutnosti metalnih soli kao katalizatora. Upotrebljavaju se za bojadisanje celuloznih materijala i krzna. Postojanosti su im općenito dobre.

Bojila koja nastaju u diazotipiji su relativno jednostavna azo-bojila koja nastaju na papiru impregniranom stabilnim diazonijskim spojevima, kopulacijskim komponentama (floroglucinom, rezorcinom, acetoacetanilidom, derivatima naftola itd.) i kiselinama koje sprečavaju kopulaciju (citronskom, vinskom) nakon što je na osvijetljenim mjestima razoren djelovanjem svjetla diazonijski spoj i zatim omogućena kopulacija izlaganjem parama amonijaka.

Bojila za višebojnu fotografiju nastaju kad dietil-*p*-fenilendiamin, ili *p*-aminofenol, ili njihovi derivati supstituirani u jezgri ili na alkilnim grupama djeluju na pogodne komponente s kojima se vežu u azometinska, indofenolska ili indaminska bojila.

PODJELA BOJILA PO KEMIJSKOM SASTAVU

Kemijska konstitucija sintetičkih bojila daje im osnovna kemijska i fizička svojstva, određuje izbor sirovina i metode proizvodnje i uvjetuje njihovu primjenu. Kratak pregled najvažnijih bojila po kemijskim grupama dat će uvid u njihovu konstituciju. Bojila — kojima inače proizvođači u različitim zemljama daju različita imena — bit će u tom pregledu nazivana unificiranim imenima prema sistemu bivšeg njemačkog koncerna I. G. Farbenindustrie i uz svako ime bojila bit će naveden broj koji je tom bojilu dat u 3. svesku britansko-američkog indeksa bojila (*«Colour Index», C. I.*), osim u slučaju da se dotično bojilo u C. I. još ne nalazi. Time je, s jedne strane, izbjegnuta svaka zabuna u pogledu klasifikacije i imenovanja bojila, a s druge strane olakšano je pronalaženje ostalih podataka o svakom bojilu u *Colour Indexu*.

Tablica koja slijedi omogućava svim čitaocima da iz imena bojila razaberu koji je ton obojenja što ga ona daju.

IMENA GLAVNIH BOJA NA NJEMAČKOM I ENGLESKOM

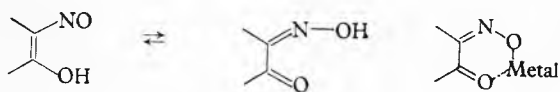
Hrvatsko-srpski	Njemački	Engleski	Hrvatsko-srpski	Njemački	Engleski
Purpurna	Purpur	Purple	Narančasta, narandžasta	Orange	Orange
Ljubičasta	Violett	Violet	Crvena	Rot	Red
Modra, plava	Blau	Blue	Ružičasta	Rosa	Pink
Zelena	Grün	Green	Skerletna, škrlatna	Scharlach	Scarlet
Smeđa, mrka	Braun	Brown	Siva	Grau	Grey
Žuta	Gelb	Yellow	Crna	Schwarz	Black

Prva imena industrijski proizvedenih bojila sadržavala su oznake koje su ukazivale na sličnost s bojama u prirodi (npr. malahitno zelenilo, safiranin). Kasnije se počeo imenom naznačivati ton obojenja uz upozorenje na neku kemijsku karakteristiku ili posebno svojstvo bojila (metilensko modriilo, *Krystallviolet*). Pošto se broj industrijskih proizvoda znatno povećao, davala su se bojilima imena

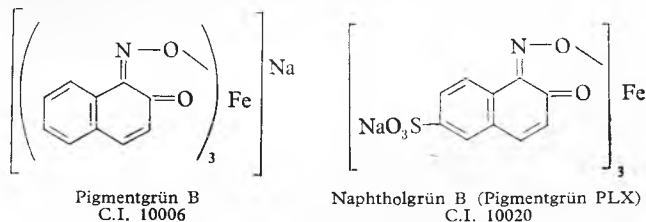
prema bojadisarskoj upotrebi, s time da su se za grupe bojadisarski srodnih bojila odabirala skupna imena (npr. *Union*-, *Sudan*-, *Sirius*-) koja su se kombinirala s naznakom tona obojenja i šifrom sastavljenom od velikih slova i brojeva. Tom se šifrom označuje nijansa osnovnog tona, upućuje na uslove bojadisanja, topljivost, finoću mliva i sl. Tako formirana imena daju pojedinom produktu proizvođač pri čemu on iz komercijalnih razloga često jednom te istom proizvodu koji se može upotrijebiti u različitim bojadisarskim postupcima daje nekoliko različitih imena. Mnogi tržišni produkti sadrže osim toga nekoliko različitih individualnih bojila koja se inače pojavljuju pod samostalnim nazivima, a smjesa dobiva svoje posebno ime. Broj naimenovanja tržišnih produkata postao je zbog toga neobično velik, a sistematsko snalaženje u njima i njihova klasifikacija nemogućni.

Stoga je u Njemačkoj tridesetih godina ovog stoljeća izvršena sistematizacija i unifikacija imena bojila koja su se proizvodila unutar koncerna I. G. Farbenindustrie. Kako je to bio jedini dobro razrađeni sistem imena, on je općenito prihvaćen, pa ga je upotrijebila i zajednička komisija britanskog društva bojadisara i kolorista (*Society of dyers and colourists*) i američkog udruženja tekstilnih kemičara i kolorista (*American association of textile chemists and colorists*) u izradi drugog izdanja indeksa bojila (*Colour index*, 1956).

Nitrozo-bojila sadrže nitrozo-grupu u *o*-položaju prema hidroksilnoj grupi fenola ili naftola. Orto-nitrozo-fenoli i -naftoli tvore s metalnim hidroksidima obojene helatne spojeve, a isto tako i s metalnim solima slabih kiselina. Pri tom nitrozo-spojevi reagiraju vjerojatno u tautomernom *o*-kinon-monoksimskom obliku:

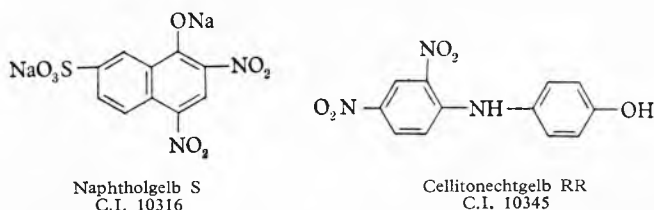


Samo zeleni željezni lakovi nekih nitrozo-naftola su našli upotrebu u bojadisarstvu i bojadisarskom štampanju, tako npr. C. I. 10006, *Pigmentgrün B*, koji se dobiva djelovanjem natrijeva nitrata u kiselom mediju na β -naftol, prevođenjem nastalog nitrozo-naftola u bisulfitni spoj i obradom željeznim sulfatom u prisutnosti natrijeva hidroksida, i *Naphtholgrün B*, C. I. 10020 (*Pigmentgrün PLX*), koji se priprema nitroziranjem Schaefferove kiseline (2-naftol-6-sulfonske kiseline) i prevođenjem nastalog nitrozo-derivata u natrijevu-željeznu sol djelovanjem željeznog sulfata u prisutnosti natrijeva hidroksida. Ovo se bojilo također dodaje morskoj vodi na solanama da bi se pojačala apsorpcija toplinskih zraka i time ubrzalo isparavanje vode djelovanjem sunca.

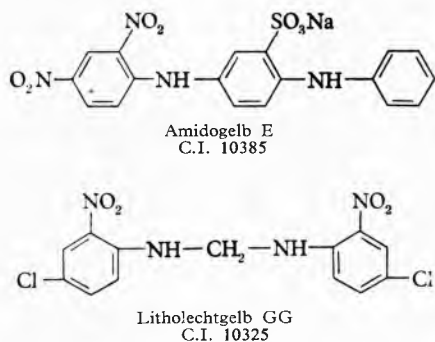


Nitro-bojila su aromatski amini ili fenoli koji sadrže u *o*-ili *p*-položaju jednu nitro-grupu ili više njih. Dobivaju se djelovanjem dušične kiseline na fenole, naftole, diazotirane aromatske amine ili diarilamine, djelovanjem aromatskih amina na aromatske klor-nitro-derivate i, konačno, kondenzacijom nitro-amina s formaldehidom. Tako npr. 1-naftol-2,7-disulfonska kiselina daje nitriranjem 2,4-dinitro-1-naftol-7-sulfonsku kiselinu, čija je natrijska sol *Naphtholgelb S*, C. I. 10316. Kondenzacijom *p*-aminofenola sa 2,4-dinitroklorbenzenom nastaje C. I. 10345, *Cellitonechtgelb RR*. Slično nastaje iz 2,4-dinitroklorbenzena i 4-aminodifenilaminsulfonske kiseline C. I. 10385, *Amidogelb E*. Kondenzacijom 4-klor-2-nitranilina s formaldehidom priprema se *Litholechtgelb GG*, C. I. 10325.

Nitro-bojila koja sadrže sulfonske grupe upotrebljavaju se za bojadisanje animalnih vlakana. Nesulfurirani nitro-diaril-amini su disperziona bojila za polusintetička i sintetička vlakna. Neka nesulfurirana nitro-bojila su pigmenti.



Nijanse nitro-bojila su od žute preko narančaste do smeđe. Komercijalno ta bojila nisu od velikog značenja.



Azo-bojila sadrže najmanje jednu grupaciju $-N=N-$. Teorijski se izvode od azobenzena $C_6H_5N=NC_6H_5$ kao najjednostavnijeg aromatskog azo-spoja. On nastaje alkalnom redukcijom nitrobenzena i nema karakter bojila. No ako se na njemu nalaze supstituirane hidroksilne, amino-, sulfonske, karboksilne ili sulfonamidne grupe, ili ako su benzenski prsteni izociklički ili heterociklički aromatski kondenzirani pa i supstituirani u tim sistemima s navedenim grupacijama, dobivaju se spojevi s karakterom bojila. Pretpostavlja se da su azo-bojila benzenoidno-kinonoidno tautomerna s odgovarajućim hidrazonima kinona, odnosno njihovim derivatima. Tako npr., u slučaju prisutnosti hidroksilne grupe:



Azo-bojila se proizvode gotovo bez izuzetka sva na načelno isti način: vođena otopina ili suspenzija nekog aromatskog amina miješa se s otopinom natrijeva nitrita i solne kiseline (*diazotacija*). Ovako dobiven diazonijev spoj se bez izolacije veže (*kopulira*) na neku aktivnu kopulacijsku komponentu. Kao aktivne kopulacijske komponente služe aromatski amini, fenoli, naftilamini, naftoli, aminofenoli, aminonaftoli, ketoni koji se mogu enolizirati (npr. arilidi acetocetnog estera i derivati pirazolona), nadalje njihove sulfonske kiseline, sulfonamidi i karbonske kiseline. Jednostavni procesi diazotacije i kopulacije mogu se primijeniti i na čitav niz azo-spojeva koji sadrže amino-grupe ili slobodno mjesto za kopulaciju, pa se mogu i nekoliko puta ponavljati. Tako se može doći do vrlo velikog broja *disazo-* i *poliazo-bojila* različite građe. Azo-bojila su najbrojnija grupa bojila: u Colour Indexu registrirano je više od 1900 individualnih azo-bojila različite konstitucije.

Prema upotrebi i vrsti materijala koji se bojadiše imaju azo-bojila najširi spektar primjene. Za svako vlakno, sintetično ili prirodno, za otapala, kao pigmenti itd. upotrebljavaju se odgovarajuća azo-bojila.

Za skraćeno označavanje strukture azo-bojila upotrebljavaju se ove kratice: A— diazotirani arilamin, diazokomponenta; D— tetrazotirani diamin, tetrazokomponenta; E— kopulacijska komponenta kopulirana s jednom molekulom diazokomponente; M— aromatski amin koji nakon kopulacije s nekom diazokomponentom daje slobodnu amino-grupu pogodnu za daljnje diazotiranje; Z— kopulacijska komponenta kopulirana sa dvije ili više molekula neke diazokomponente, ili sa dvije ili više molekula različitih diazokomponentata; Z. X. Z— kopulacijska komponenta sa dvije jezgre, koja se može kopulirati sa dvije molekule neke diazokomponente ili sa po jednom molekulom dviju različitih diazokomponentata.

Strelicom se označuje da je neki amin od kojeg strelica polazi diazotiran i kopuliran s kopulacijskom komponentom prema kojoj strelica pokazuje. Brojevi navedeni uz strelice označuju redosljed kopulacija. Reakcioni uslovi kopulacije označuju se kraticom »kis« za kopulaciju u kiselom mediju, kako obično kopulira većina amina, ili »alk« za kopulaciju u alkalnom mediju, kako se to provodi s fenolima, naftolima i spojevima s aktivnom metilenskom grupom.

Uobičajena je podjela azo-bojila prema broju azo-grupa u građi njihove molekule. Prema broju azo-grupa dijele se na: monoazo-, disazo-, trisazo-, tetrakisazo- i poliazo-bojila.

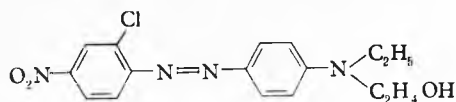
Monoazo-bojila, koja imaju opću formulu $A \rightarrow E$ mogu biti u vodi topljiva ili netopljiva. Ako komponente od kojih se bojilo priprema ne sadrže karboksilnih, sulfonskih ili sulfonamidnih grupa, dobivaju se bojila netopljiva u vodi. Takva monoazo-bojila spadaju među disperzionna bojila (npr. 2-klor-4-nitranilin $\rightarrow$ N-etil-N-hidroksietilanilin, Cellitonechtrubin B, C.I. 11115), pigmentna bojila (npr. 4-klor-2-nitranilin $\rightarrow$ o-klor-acetoacetanilid, Hansagelb 10 G, C.I. 11710; 2-klor-4-nitranilin $\rightarrow$ β -naftol, Permanentrot R, C.I. 12085; 2,5-dikloranilin $\rightarrow$ anilid β -hidroksinaftojeve kiseline, Permanentrot FRR ex., C.I. 12310), ili bojila topljiva u organskim otapalima, uljima i mastima (npr. anilin $\rightarrow$ dimetilanilin, Sudangelb GG, C.I. 11020; o-anisidin $\rightarrow$ β -naftol, Sudanrot G, C.I. 12150). Samo neka od takvih monoazo-bojila su zbog prisutnosti hidroksilnih grupa u alkalnom mediju topljiva u vodi i upotrebljiva kao močilska bojila (npr. p-aminofenol $\rightarrow$ pirogalol, Chromrotbraun 3 RD, C.I. 11965). Najveći dio u vodi topljivih monoazo-bojila pripada kiselim bojilima (primjeri: metanilna kiselina $\rightarrow$ difenilamin, Metanilgelb, C.I. 13056; sulfanilna kiselina $\rightarrow$ β -naftol, Orange II, C.I. 15510; smjesa naftionske i Laurentove kiseline $\rightarrow$ β -naftol, Echtrot AV, C.I. 15620 i 15625; sulfanilna kiselina $\rightarrow$ 3-karboksi-1- (p-sulfofenil)-pirazon, Tartrazin O, C.I. 19140; 2,4-ksilidin $\rightarrow$ R-kiselina, Ponceau 2R, C.I. 16150; anilin $\xrightarrow{\text{alk.}}$ N-acetil-H-kiselina, Amidonaphtholrot G, C.I. 18050; 5-nitro-o-anisidin $\xrightarrow{\text{alk.}}$ fenil- γ -kiselina, Supraminbraun R, C.I. 17605). Nadalje čine močilska bojila i bojila za naknadno kromiranje velik dio topljivih monazo-bojila (primjeri su: p-nitranilin $\rightarrow$ salicilna kiselina, Beizengelb 3R, C.I. 14030; 2-amino-4-nitrofenol $\rightarrow$ 2,4-diaminobenzensulfonska kiselina, Säureanthracenbraun RH ex., C.I. 13250; antranilna kiselina $\rightarrow$ R-kiselina, Säurealizarinrot B, C.I. 16105).

Neka močilska monoazobojila mogu se vezati na bojadisani materijal iz kupelji koja sadrži istodobno i sredstvo za kromiranje, pa se na materijal fiksiraju kao kromni kompleksi. Primjer je 2-amino-3,4,6-triklorfenol $\rightarrow$ N-acetil-S-kiselina, Metachrombrillantblau BL, C.I. 17940.

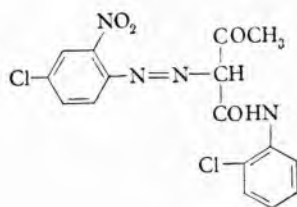
Poseban asortiman monoazobojila sadrži ona koja se mogu prevesti u topljiv kromni kompleks već u samom procesu proizvodnje bojila i primijeniti za bojadisanje bez prethodnog obradivanja materijala metalnim solima, odnosno bez dodatka metalnih soli u kupelji za bojenje (*metalkompleksna bojila*). Takva bojila sadržavaju većinom po jedan atom kroma na svaku molekulu bojila (tip 1:1). Bojadisarski se primjenjuju kao kiselna bojila. Primjeri su: 6-amino-4-nitrofenol-2-sulfonska kiselina $\rightarrow$ β -naftol, grijati s vodenom otopinom krom-formijata, Palatinechtrubin BRN C. I. 15685, i 6-amino-4-klorfenol-2-sulfonska kiselina $\rightarrow$ 1-fenil-3-metilpirazon-5, grijati s vodenom otopinom krom-formijata, Palatinechtrubrot RN, C. I. 18736.

Novija grupa metalkompleksnih bojila ne sadržava slobodnih sulfo-grupa, a na jedan atom metala (kroma ili kobalta) vezane su po dvije molekule bojila (metalkompleksna bojila tipa 1:2). Ova bojila sadržavaju neionogene hidrofilne grupe, te su topljiva u vodi uslijed prisutnosti alkilsulfonilnih, sulfamidnih ili acilamidnih supstituenata. Ona reagiraju s baznim skupinama bojadisanog materijala uz nastajanje kompleksnih soli. Uslijed toga postignuta obojenja imaju vrlo dobre postojanosti. Obojenja na materijalu razlikuju se po tonu od obojenja koja se postižu bojadisanjem istog materijala matičnim monoazo-bojilima nakon prethodne obrade metalnim močilima ili naknadnom obradom obojenog materijala metalnim solima. Uzrok su tome razlike u konstituciji nastalog kompleksa supstrat-bojilo-metal.

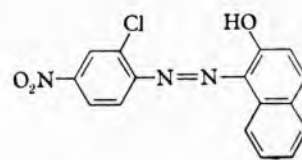
Primjeri metalkompleksnih bojila tipa 1:2 jesu: 2-amino-4-metilsulfonilfenol $\rightarrow$ β -naftol, grijati s amonijskom soli kromsalicilne kiseline, Irgalanbraunviolett DL; 4-metilaminosulfonil-2-aminofenol $\rightarrow$ p-kloracetoacetanilid, grijati s otopinom kobaltova (II) klorida, Cibangelb GRL. Na jedan atom metala mogu biti vezane po jedna molekula dvaju različitih bojila, kao npr. u bojilu dobivenom reakcijama: 4-sulfonamido-2-aminofenol + 5-nitro-2-aminofenol $\rightarrow$ 1,7-acetilaminonaftol, grijati s otopinom amonijske soli kromsalicilne kiseline, Cibalangrau 2GL.



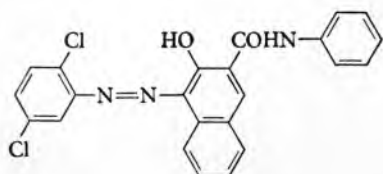
Cellitonechtrubin B
C.I. 11115



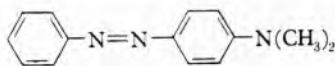
Hansagelb 10 G
C.I. 11710



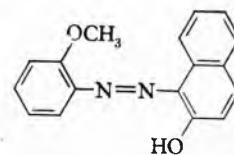
Permanentrot R
C.I. 12085



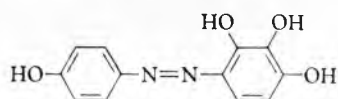
Permanentrot FRR ex.
C.I. 12310



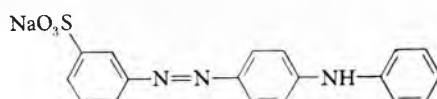
Sudangelb GG
C.I. 11020



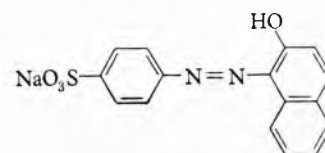
Sudanrot G
C.I. 12150



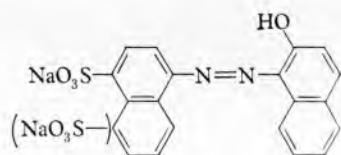
Chromotbraun 3 RD
C.I. 11965



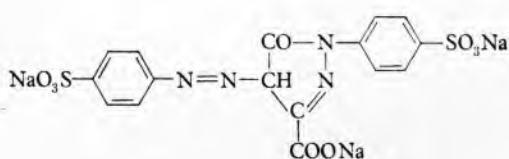
Metanilgelb
C.I. 13065



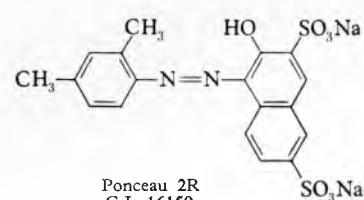
Orange II
C.I. 15510



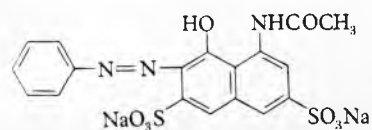
Echtrot AV
C.I. 15620 i 15625



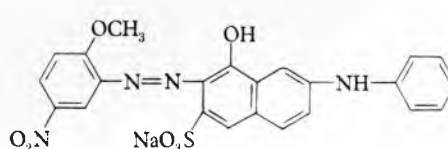
Tartrazin O
C.I. 19140



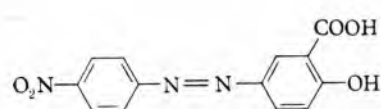
Ponceau 2R
C.I. 16150



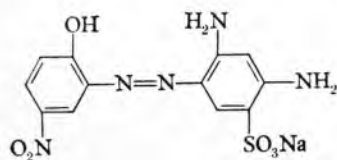
Amidonaphtholrot G
C.I. 18050



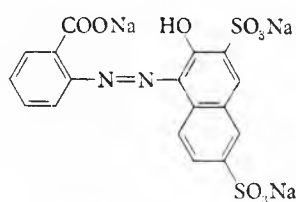
Supraminbraun R
C.I. 17605



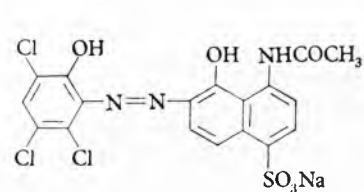
Beizengelb 3R
C.I. 14030



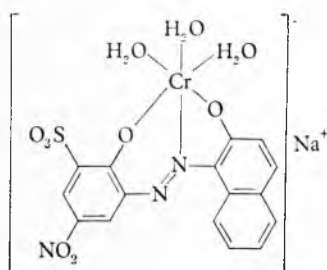
Säureanthracenbraun RH ex.
C.I. 13250



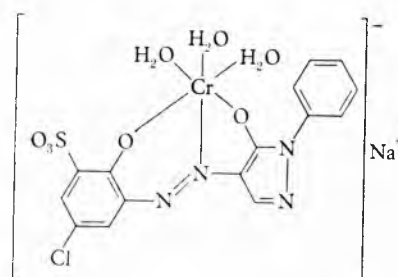
Säurealizarinrot B
C.I. 16105



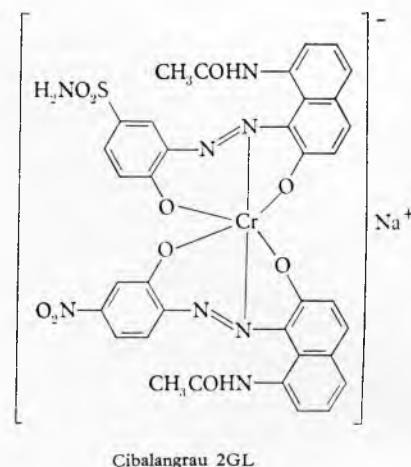
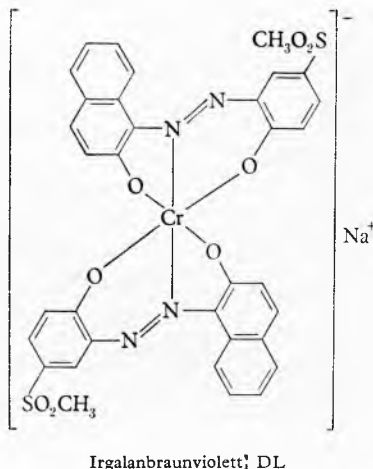
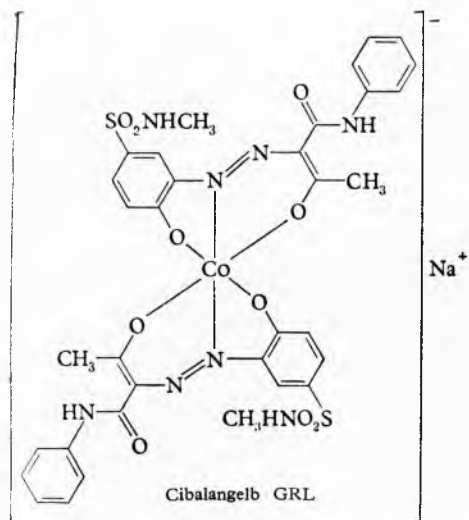
Metachrombrillantblau BL
C.I. 17940



Palatinechtrubin BRRN
C.I. 15685

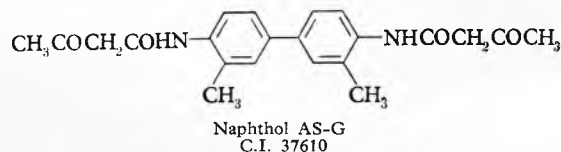
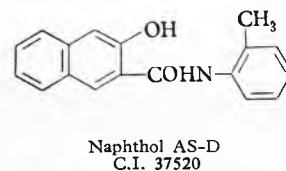
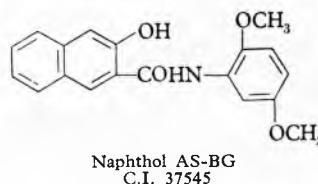
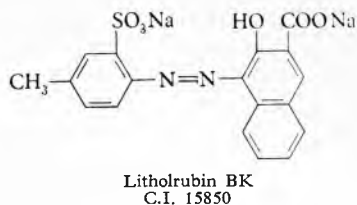
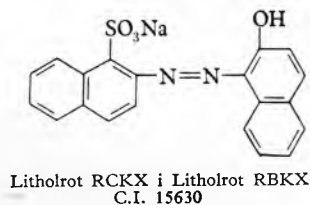
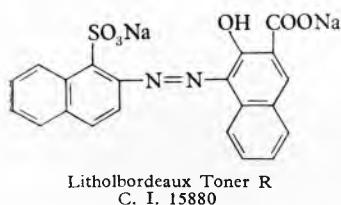


Palatinechtrubin RRN
C.I. 18736

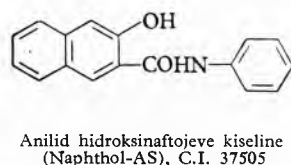
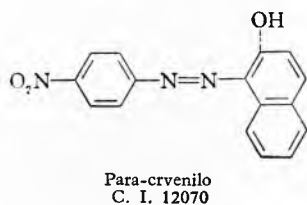


Metalkompleksna bojila tipa 1:2 upotrebljavaju se za bojadisanje animalnih vlakana, baznih sintetičkih vlakana, plastičnih masa i eloksiranog aluminija.

Barijeve i kalcijeve soli nekih monoazo-bojila upotrebljavaju se kao pigmentni lakovi [npr.: Tobias-kiselina → β -hidroksinaftojeva kiselina (Ca-sol), Litholbordeaux Toner R, C.I. 15880; Tobias-kiselina → β -naftol, Litholrot RCKX (Ca-sol) i Litholrot RBKX (Ba-sol), C.I. 15630; 6-amino-*m*-toluensulfonska kiselina → β -hidroksinaftojeva kiselina (Ca-sol), Litholrubin BK, C.I. 15850].



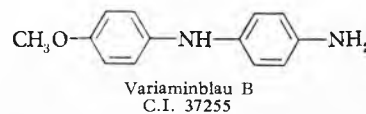
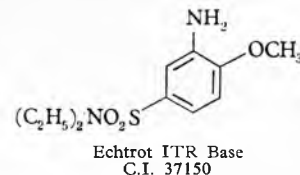
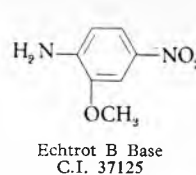
Obojenja u vodi netopljivim azo-bojilima mogu se izazvati i neposredno na vlaknu. Metoda dobivanja takvih obojenja sastoji se u ovom: vlakno se natopi alkalnom otopinom kopolucijske komponente (npr. otopinom natrijeva β -naftolata) i zatim se provodi kroz zakiseljenu otopinu diazokomponente (npr. diazotiranog *p*-nitranilina). Kako se postupci diazotacije i kopolucije provode obično na niskim temperaturama, nazivaju se ova bojila i *ledenim bojilima* (Eisfarben, ice colours). U navedenom slučaju nastaje monoazo-bojilo koje je kao »paracrvenilo« dugo imalo znatnu ulogu u bojadisarstvu i tisku tekstila zbog jasno škrlatno-



crvene nijanse, jeftinoće i postojanosti. Kombinacije dobivene od drugih diazotiranih amina nisu stekle takvu važnost.

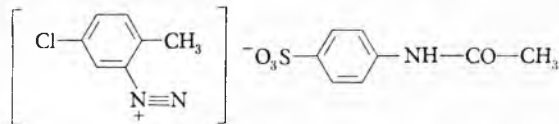
Međutim, natrijev β -naftolat ima slabu supstantivnost prema pamuku, pa je znatan napredak značila upotreba anilida β -hidroksinaftojeve kiseline (C.I. 37505) umjesto β -naftola. Upotrebom tog spoja povećala se supstantivnost i dobio se veći broj jasnih i postojanih kombinacija. Anilid β -hidroksinaftojeve kiseline stavljen je na tržište pod imenom Naphthol-AS, pa se tim imenom nazivaju često sva monoazo-bojila iz ove grupe koja se grade na vlaknu. Daljnji napredak bilo je uvođenje u upotrebu i ostalih arilida β -hidroksinaftojeve kiseline (npr. Naphthol AS-BG, C.I. 37545 ili Naphthol AS-D, C.I. 37520), odnosno kopolucijskih komponenata tipa arilida acetotene kiseline (npr. Naphthol AS-G, C.I. 37610), za žuta i narančasta obojenja.

Pogodnim kombinacijama različitih baza s različitim Naphthol-AS-komponentama mogu se na vlaknu dobiti obojenja svih nijansi. Kao komponente za diazotaciju upotrebljavaju se različiti supstituirani aromatski amini benzenskog i difenilaminskog reda, a u trgovini se nazivaju *postojanim bazama za boje* (Echtfarbbasen), npr.:

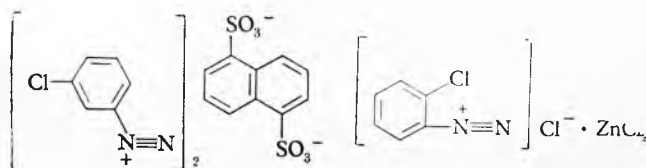


Najbolje je zastupljena grupa crvenih, purpurnih, škrlatnih, narančastih i žutih obojenja, slabije modrih, crnih i smeđih, a za otvoreno zeleno su tek u posljednje vrijeme uspjeli naći pogodnu kopolucijsku komponentu, Naphthol AS-FGGR, koji je ftalocijaninski derivat fenil-metilpirazolona.

U bojadisarskim je pogonima provedba diazotacije baza uzrokovala poteškoće, pa su zbog toga kasnije na tržište stavljene već gotove diazonijevе soli baza s dodanim sredstvima za stabilizaciju; prodaju se pod imenom *postojanih soli za bojenje* (Echtfärbesalze). Od njih se najčešće upotrebljavaju: za crvena obojenja Echtrotsalz KB, za narančasta Echtorangesalz GC, za žuta Echgelbsalz GC, za modra obojenja Echtblausalz B:

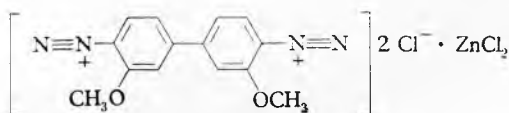


Echtrotsalz KB
C. I. 37090



Echtorangesalz GC
C. I. 37005

Echgelbsalz GC
C. I. 37000



Echtblausalz B
C. I. 37235

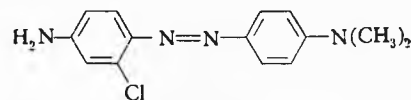
Daljnje pojednostavnjenje predstavlja bojadisanje u jednoj kupelji upotrebom smjese pogodnih naftola-AS s derivatima diazotacijskih komponenata koji u vodenoj otopini ne kopuliraju nego reagiraju s naftolima-AS tek nakon posebne obrade. Moguće je dakle izvesti bojenje vlakna u jednoj kupelji, a naknadnu obradu u posebnom aparatu. Ako su takve smjese priređene s antidiazotatima, nazivaju se te smjese *rapidpostojanima* (npr.: Rapidechtror FGH je smjesa antidiazotata Echtror KB baze i Naphthola AS-D). Obojenja se razvijaju kiselim obradom u kupelji ili kiselim parenjem. Za modre do crne tonove upotrebljavaju se tzv. rapidazoli, koji su smjese Naphthola-AS i diazosulfonata dobivenih od odabranih baza (npr.: Rapidazolmarineblau RR se sastoji od diazosulfonata Variaminblau B i Naphthola AS-D). Obojenja rapidazolima se razvijaju neutralnim parenjem, bez obrade kiselinama. I rapidpostojane smjese i rapidazol-smjese nisu osobito stalne prema utjecaju atmosferilija i vode, pa im stajanjem kvalitet slabi. Zbog toga su uvedene u upotrebu smjese Naphthola AS s pogodnim u vodi topljivim diazoamino-spojevima koji se izvode od postojanih baza, a inaktiviraju se vezanjem na neke aminokarbonske i amino-sulfonske kiseline i njihove derivate [npr. sarkozin $\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{COOH}$, metiltaurin $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, sulfoantranilna kiselina $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})(\text{COOH})$]. Dolaze u trgovinu pod imenom *rapidogen* (npr. Rapidogenrot G je smjesa Naphthola AS-D sa Echtrotsalz KB vezanim na N-metiltaurin). Nakon tiskanja se razvijaju kiselim parenjem, ili, ako se u pripremi tiskarske smjese mjesto natrijeva hidroksida upotrijebe hlapljive organske baze (neutralni razvijajući), neutralnim parenjem.

Poseban asortiman takvih smjesa može se razvijati neutralnim parenjem bez ikakve prethodne obrade. Ti se produkti nazivaju rapidogen-N ili neutrogen.

Pri razvijanju rapidogena dolazi do cijepanja diazoamino-grupe pa se regeneriraju diazonijevi spojevi koji odmah kopuliraju.

Od mnogo su manjeg značenja acetatna bojila za razvijanje, koja se također pripremaju na vlaknu na način analogan radu s Naphtholima AS, no kako se kao diazotacijske komponente upotrebljavaju derivati aminobenzena, to zapravo nastaju na vlaknu disazo-bojila. Diazotacijske komponente mahom su disperzna monoazo-bojila (npr. C.I. 11035: 2-klor-4-nitranilin $\rightarrow$ dimetilanilin, reducirati natrijevim sulfidom). Tehnički su iz te skupine značajna obojenja u mornarsko-modrim i crnim to-

novima, npr.: Cellitazol AZN dobiva se na vlaknu impregniranjem sa C.I. 11035, diazotacijom na vlaknu i kopulacijom sa β -hidroksinaftojevom kiselinom. Dobiveno obojenje je modrikastocrno.

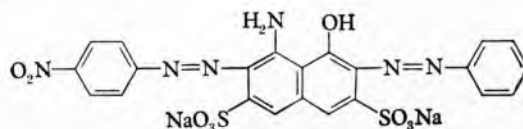


C.I. 11035

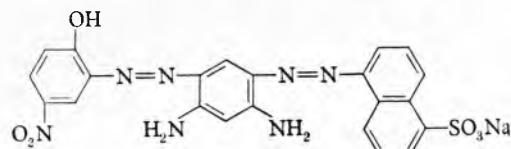
Disazo-bojila zovu

se ona azo-bojila koja sadrže u molekuli dvije azo-grupe. Prema slijedu reakcija i prema diazonijevim spojevima upotrijebljenima za njihovu pripravu dijele se na više grupa.

I. Primarna disazo-bojila opće formule $A \rightarrow Z \leftarrow A'$ dobivaju se uzastopnom kopulacijom dviju jednakih ili različitih diazonijskih komponenata s jednom kopulacijskom komponentom. Kako se samo mali broj intermedijera s jednom jezgrom može pogodno upotrijebiti kao dvostruka kopulacijska komponenta (Z), grupa ovih bojila je relativno mala. U vodi netopljiva bojila ove grupe jesu pigmentna bojila ili bojila topljiva u uljima i mastima. Bojila topljiva u vodi su većinom kisela i močilska bojila i ona su uglavnom zatvorenomodrih, zelenih, smeđih i crnih tonova; manji dio su supstantivna bojila. Primjeri su: *p*-nitranilin $\xrightarrow{\text{kis.}}$ H-kiselina $\xleftarrow{\text{alk.}}$ anilin, Amidoschwarz 10 B (Naphtholblauschwarz), C.I. 20470; 2-amino-4-nitrofenol $\xrightarrow{\text{alk.}}$ *m*-fenilendiamin $\xleftarrow{\text{alk.}}$ Laurentova kiselina, Metachrombraun BC, C. I. 20110

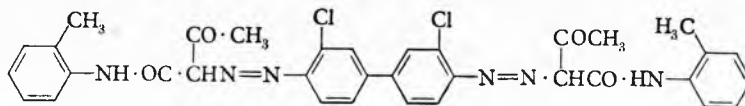


Amidoschwarz 10 B (Naphtholblauschwarz)
C.I. 20470



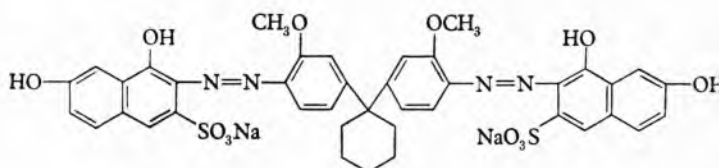
Metachrombraun BC
C.I. 20110

II. Primarna disazo-bojila opće formule $E \leftarrow D \rightarrow E'$ izvode se od aromatskih diamina. Kao diamin koji se može tetrazotirati (D) upotrebljava se u većini slučajeva benzidin ili drugi, supstituirani *p,p'*-diaminodifenilski spojevi. Ova je grupa bojila veoma velika i komercijalno vrlo značajna. Ona bojila te grupe koja nisu topljiva u vodi (a tih je manji dio) upotrebljavaju se kao pigmenti, uglavnom u industriji gume i plastičnih masa, npr. 3,3'-diklorbenzidin $\rightleftharpoons$ *o*-acetoacettoluidid (2 mola), Vulcanechtgelb G, C.I. 21095.



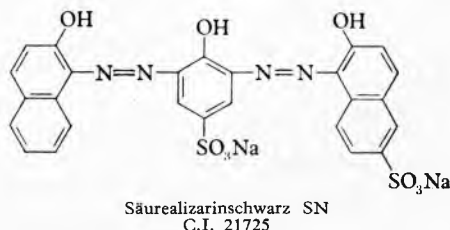
Vulcanechtgelb G
C.I. 21095

U vodi topljiva disazobojila ove grupe kisela su, močilska ili supstantivna. Kisela i močilska imaju uglavnom dobre mokre postojanosti a u nijansi se kreću od zelenkastožute do modrikastocrvene. Primjeri su: 4,4'-cikloheksilidendi-*o*-anisidin $\rightleftharpoons$ 4,6-



Supranolbordeaux B
C.I. 24810

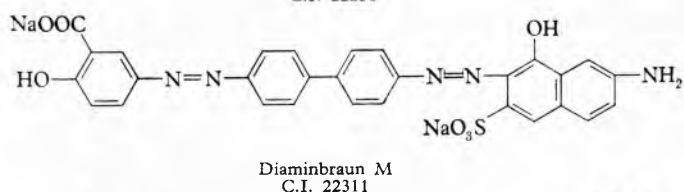
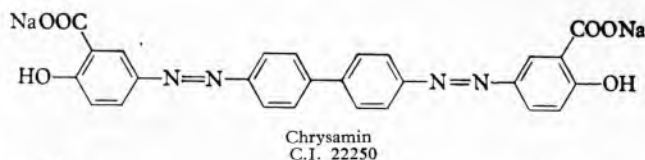
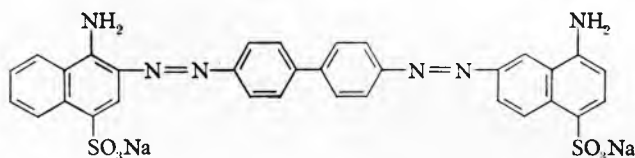
-dihidroksinaftalen-2-sulfonska kiselina (2 mola), Supranolbordeaux B, C.I. 24810; Schaefferova kiselina $\leftrightarrow$ 2,6-diaminofenol-4-sulfonska kiselina $\rightarrow$ β -naftol, Säurealizarinschwarz SN, C.I. 21725. Direktna disazobojila formule E $\rightarrow$ D $\leftarrow$ E' obuhvaćaju



sve tonove, no najslabije su zastupani zeleni, smeđi i crni. Među njima su i neka metalkompleksna bojila visoke postojanosti na svjetlu, koja u molekuli sadrže bakar.

Jedno od prvih direktnih azo-bojila koja su bila industrijski proizvedena jeste Kongo-crvenilo (Congorot), benzidin $\rightleftharpoons$ naftionska kiselina (2 mola), C.I. 22120. Ostali su važni predstavnici:

Diaminbordeaux B, C.I. 22155, naftionska kiselina $\leftarrow$ benzidin $\xrightarrow{\text{kis.}}$ γ -kiselina; Chrysamin, C.I. 22250, benzidin $\rightleftharpoons$ salicilna kiselina (2 mola); Diaminechtrot F, C.I. 22310, salicilna kiselina $\leftarrow$ benzidin $\xrightarrow{\text{kis.}}$ γ -kiselina; Diaminbraun M, C.I. 22311, salicilna kiselina $\leftarrow$ benzidin $\xrightarrow{\text{alk.}}$ γ -kiselina; Diaminbraun B, C.I. 22345, salicilna kiselina $\leftarrow$ benzidin $\xrightarrow{\text{alk.}}$ fenil- γ -kiselina; Benzoechtviolett R, C.I. 22555, I-kiselina $\leftarrow$ benzidin $\xrightarrow{\text{kis.}}$ γ -kiselina; Diaminschwarz BH, C.I. 22590, H-kiselina $\leftarrow$ ben-



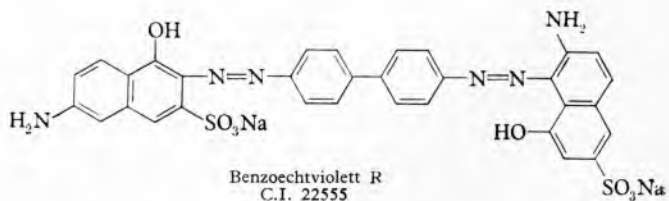
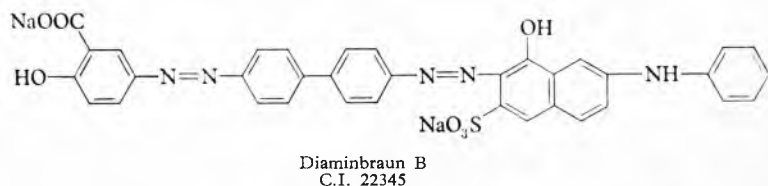
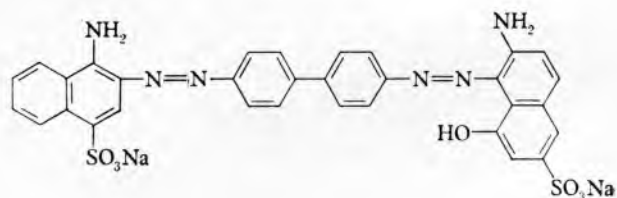
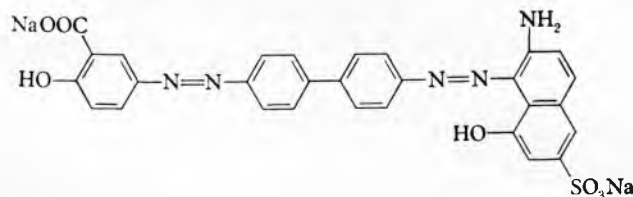
zidin $\xrightarrow{\text{alk.}}$ γ -kiselina; Benzoblau BB, C.I. 22610, benzidin $\xrightarrow{\text{alk.}}$ H-kiselina (2 mola); Chicagoblau B, C.I. 24380, *o*-dianisidin $\xrightarrow{\text{alk.}}$ S-kiselina (2 mola); Benzoreinblau, C.I. 24400, *o*-dianisidin $\xrightarrow{\text{alk.}}$ H-kiselina (2 mola); Chicagoblau 6B, C.I. 24410, *o*-dianisidin $\xrightarrow{\text{alk.}}$ Chicago-kiselina (2 mola); Chrysophenin, C.I. 24895, 4,4'-diamino-2,2'-stilbendisulfonska kiselina $\rightleftharpoons$ fenol (2 mola); etilirati etilkloridom.

Neka od direktnih bojila ove grupe obrađuju se nakon bojadisanja na vlaknu, radi dobivanja boljih postojanosti i eventualnog podubljivanja nijanse, bilo tako da se kopuliraju s diazotiranim

aminima (npr.: *m*-fenilendiaminsulfonska kiselina $\leftrightarrow$ 3,3'-diaminokarbanilid $\rightarrow$ rezorcinol, Parabraun GK, C.I. 25265), bilo tako da se na vlaknu diazotiraju i zatim kopuliraju s alkalnim otopinama β -naftola ili drugih naftolata (npr.: salicilna kiselina $\leftrightarrow$ 4,4'-diaminobenzanilid $\rightarrow$ *N*-*p*-aminobenzoil-I-kiselina, Diazo-brillantscharlach 5 BLN ex., C.I. 25210).

Obrada bakarnim sulfatom daje postojan metalkompleks sa ovakvim bojilima: L-kiselina $\leftarrow$ benzidin-3,3'-dikarbonska kiselina $\xrightarrow{\text{alk.}}$ fenil-I-kiselina, Benzoechtkupferviolett BBL, C.I. 22780; benzidin-3,3'-diglikolna kiselina $\rightleftharpoons$ *N*-*p*-anisil-I-kiselina (2 mola), Benzoechtkupferblau FBL, C.I. 24555; *N*-(2,4-dimetoksifenil)-I-kiselina $\leftarrow$ benzidin-3,3'-diglikolna kiselina $\rightarrow$ *N*-benzoi-I-kiselina, Benzoechtkupfermarineblau BL, C.I. 24560; benzidin-3,3'-diglikolna kiselina $\rightleftharpoons$ 1-fenil-3-metil-5-iminopirazolin-2 (2 mola), Benzoechtkupferrot GGL, C.I. 24565.

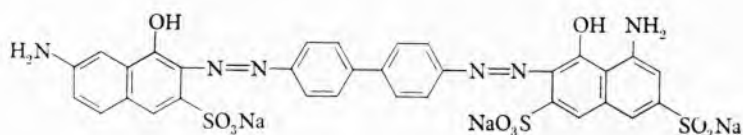
III. Sekundarna disazo-bojila opće su formule A $\rightarrow$ M $\rightarrow$ E. Od njih je tek malen dio netopljiv u vodi, a to su onda disperziona ili u uljima topljiva bojila (npr.: aminoazobenzen $\rightarrow$ *N*-etil- β -naftilamin, Sudanrot 7 B, C.I. 26050; aminoazobenzen $\rightarrow$ *o*-krezol, Celltonechtgelb 5R, C.I. 26090). Jedan dio u vodi topljivih sekundarnih disazo-bojila pripada grupi kiselih bojila relativno visokih mokrih postojanosti, kojima se nijanse kreću od škrlatne do mornarsko-modre i crne. Od naročitog su značenja modra i crna kiselna bojila. Primjeri su: 1-naftilamin-3,6-disulfonska (i 3,7-disulfonska) kiselina $\rightarrow$ 1-naftilamin $\rightarrow$ 1-naftilamin, Naphtylaminschwarz D, C.I. 26300; metanilna kiselina $\rightarrow$ 1-naftilamin $\rightarrow$ *N*-fenil-peri-kiselina, Sulphoncyanin 5R ex., C.I. 26360; Laurentova kiselina $\rightarrow$ 1-naftilamin $\rightarrow$ *N*-tolil-peri-kiselina, Sulphoncyaninschwarz 8B, C.I. 26405; 4-aminodifenilamin-3-sulfonska kiselina $\rightarrow$ 1-naftilamin $\rightarrow$ Schaefferova kiselina, Nerol VL, C.I. 27070; aminoazobenzen $\rightarrow$ G-kiselina, Brillantcrocein MOO, C.I. 27290. Među bojilima ove grupe nalaze se i neka sa moćilskim svojstvima. Od supstantivnih bojila ove grupe važni su:



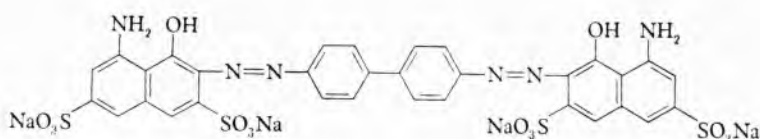
5-aminosalicilna kiselina $\rightarrow$ 1-naftilamin $\xrightarrow{\text{alk.}}$ γ -kiselina, Sirlusschwarz L, C.I. 27720; sulfanilna kiselina $\rightarrow$ krezidin $\xrightarrow{\text{alk.}}$ *N*-fenil-I-kiselina, Brillantbenzoviolett B, C.I. 27885; 4-aminoazobenzen-4'-sulfonska kiselina $\rightarrow$ benzoil-I-kiselina, Sirlusrot 4B, C.I. 28160; 4-amino-3-difenilsulfonska kiselina $\rightarrow$ 2-etoksi-Cleve-kiselina $\rightarrow$ *N*-benzoil-H-kiselina, Brillantbenzoechtgrün, C.I. 28470.

IV. Disazo-bojila opće formule A $\rightarrow$ Z. X. Z $\leftarrow$ A'. Bojila ove relativno male grupe pripremaju se ili obradom nekog aminoazo-spoja fozgenom ili tako da se kao dvostruko kopulirajuće komponente upotrijebe disupstituirani karbamidi dobiveni djelovanjem fozgena na aminonaftolske derivate. Nekoliko se bojila izvodi od 6,6'-iminobis-1-naftol-3-sulfonske kiseline (di-I-kiseline). Gotovo sva bojila ove grupe su direktna, većinom žutih do crvenih obojenja, uz nekoliko smeđih i ljubičastih. Primjeri su: *m*-aminobenzojeva kiselina $\rightarrow$ *o*-anisidino-metansulfonska kiselina, hidrolizirati metansulfonsku grupu i fozgenirati, Sirlusgelb G, C.I. 29035; anilin (2 mola) $\rightleftharpoons$ karbamido-I-kiselina, Benzoechtorange S, C.I. 29150; anilin $\rightarrow$ karbamido-I-kiselina $\leftarrow$ *N*-acetil-*p*-fenilendiamin, Benzoechtscharlach, 4BS, C.I. 29160; [1-amino-6-nitro-2-naftol-4-sulfonska kiselina $\rightarrow$ 1-(*p*-aminofenil)-3-metilpirazon-5, fozgenirati], Benzoechtkupferrot RL, C.I. 29290.

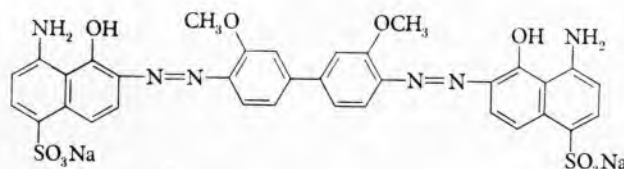
Trisazo-bojila su bojila koja sadrže tri $-\text{N}=\text{N}-$ grupe. Bojila opće formule E $\leftarrow$ D $\rightarrow$ Z $\leftarrow$ A izvode se većim dijelom od benzidina i drugih, supstituiranih 4,4'-diaminodifenila kao dvostruke diazotacijske komponente D. Osim nekoliko bojila koja se upotrebljavaju samo za kožu, sva su bojila ove grupe direktna. I neka direktna bojila ove grupe mnogo se upotrebljavaju za kožu. Nijanse su većim dijelom smeđe i crne ili tamnozeleno i tamnomodre. Pripremaju se kopulacijom nekog tetrazotiranog diamina s po jednom jednostavnom i jednom dvostrukom kopulacijskom komponentom; na tako nastali disazo-spoj kopulira se još jedna diazonijska komponenta. Primjeri su: salicilna kiselina $\leftarrow$ benzidin $\leftarrow$ [*m*-fenilendiamin $\leftarrow$ sulfanilna kiselina], Benzobraun D3G, C.I. 30045; salicilna kiselina $\leftarrow$ benzidin $\leftarrow$ [bakarna kompleksna sol monoazo-spoja 2-amino-fenol-4-sulfonska kiselina $\rightarrow$ rezorcina], Sirluslichtbraun BRS, C.I. 30145; najznačajniji predstavnici supstantivnih azo-bojila i po proizvedenim količinama najvažniji pojedinačni produkti na području bojila pripadaju također ovoj grupi: *m*-fenilendiamin $\leftarrow$ benzidin $\xrightarrow{\text{kis.}}$ H-kiselina $\xrightarrow{\text{alk.}}$ anilin, Direkttiefschwarz E, C.I. 30235, i analogni produkt u kojem je *m*-fenilendiamin zamijenjen *m*-toluilediaminom, Direkttiefschwarz RW ex., C.I. 30245; važna su i zelena bojila ove skupine, npr. fenol $\leftarrow$ benzidin $\xrightarrow{\text{alk.}}$ [H-kiselina $\xleftarrow{\text{kis.}}$ *p*-nitranilin], Diamingrün B, C.I. 30295.



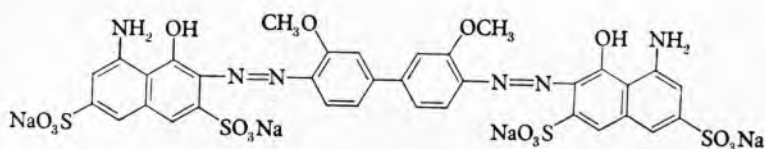
Diaminschwarz BH
C.I. 22590



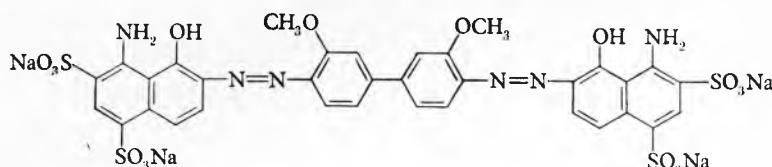
Benzoblaue BB
C.I. 22610



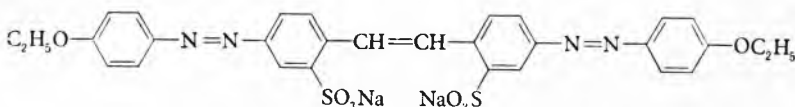
Chicagoblaue B
C.I. 24380



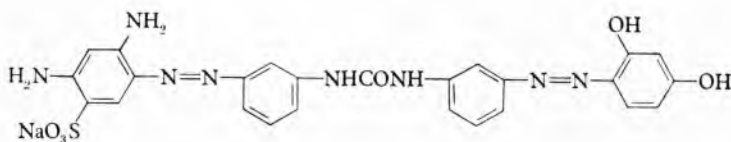
Benzoreinblaue
C.I. 24400



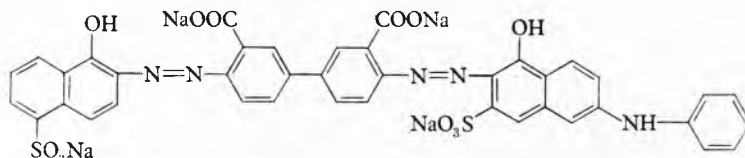
Chicagoblaue 6 B
C.I. 24410



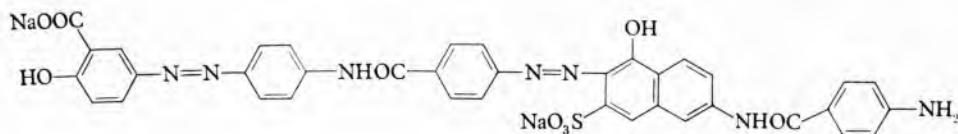
Chrysophenin (Eukanolbrillantgelb O)
C.I. 24895



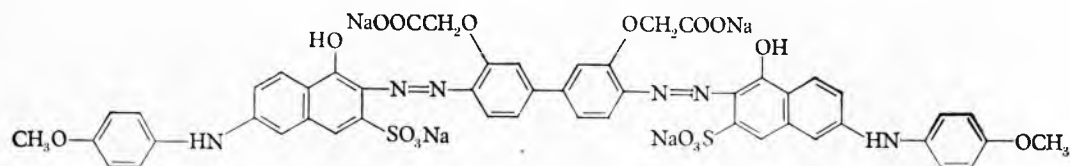
Parabraun GK
C.I. 25265



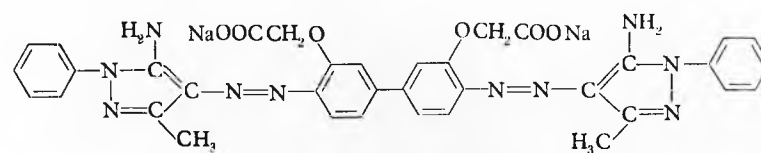
Benzoechtkupferviolett BBL
C. I. 22780



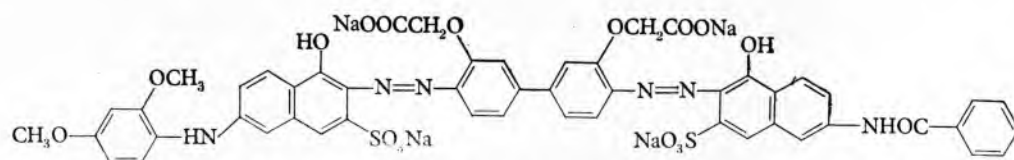
Diazobrillantscharlach 5 BLN ex.
C.I. 25210



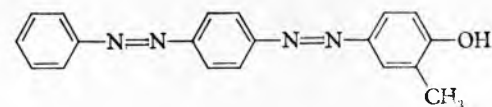
Benzoech'kupferblau FBL
C.I. 24555



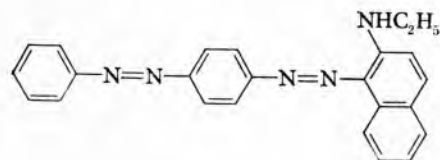
Benzoechkupferrot GGL
C.I. 24565



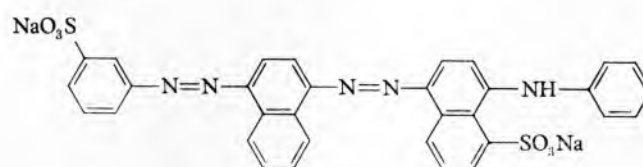
Benzoechkupfermarineblau BL
C.I. 24560



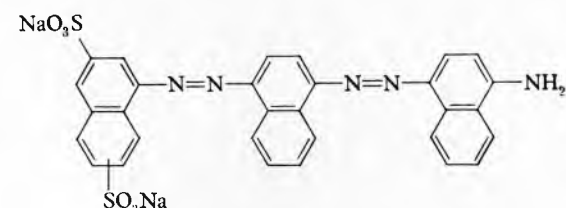
Cellitonechtgelb 5R
C.I. 26090



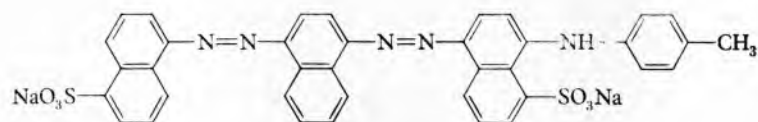
Sudanrot 7B
C.I. 26050



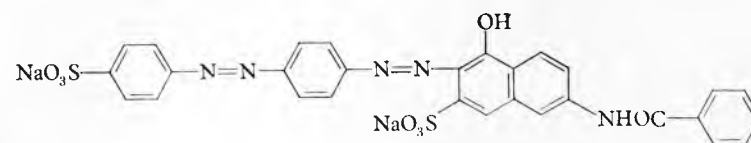
Sulphonycyanin 5R ex.
C.I. 26360



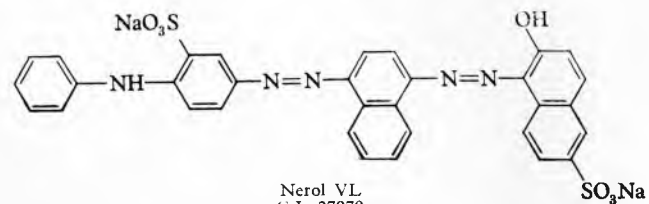
Naphthylaminschwarz D
C.I. 26300



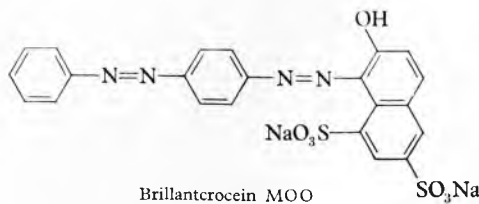
Sulphonycyaninschwarz 8B
C.I. 26405



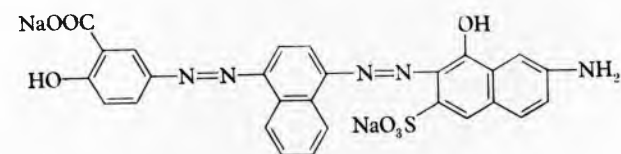
Siriusrot 4B
C.I. 28160



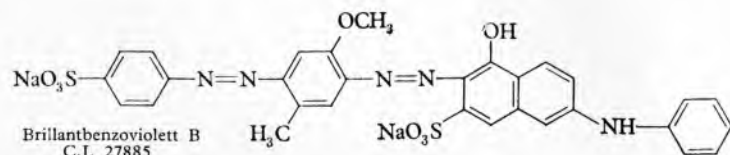
Nerol VL
C.I. 27070



Brillantcrocein MOO
C.I. 27290



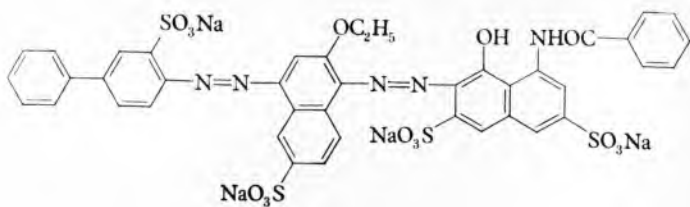
Siriusschwarz L
C.I. 27720



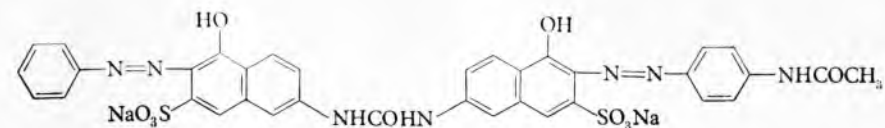
Brillantbenzoviolett B
C.I. 27885



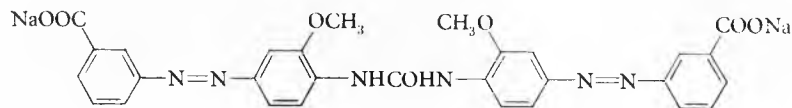
Benzoechtorange S
C.I. 29150



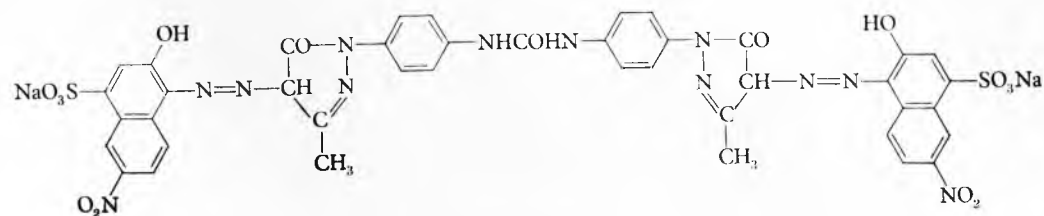
Brillantbenzoechtgrün GL
C.I. 28470



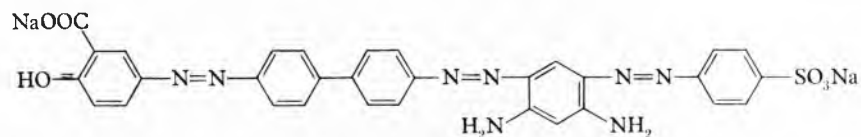
Benzoechtscharlach 4BS
C.I. 29160



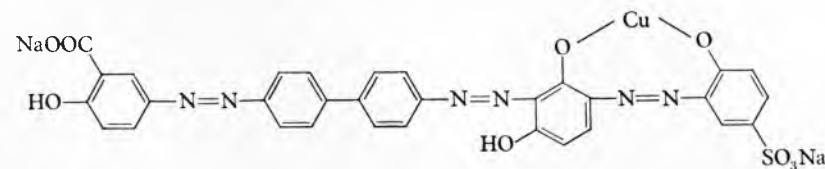
Siriusgelb G
C.I. 29035



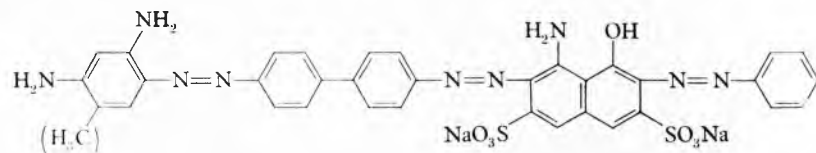
Benzoechtkupferrot RL
C.I. 29290



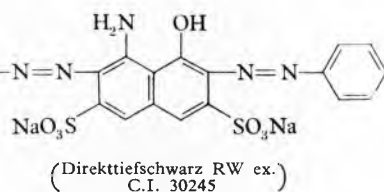
Benzobraun D3G
C.I. 30045



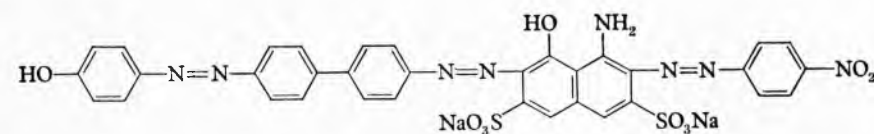
Siriuslichtbraun BRS
C.I. 30145



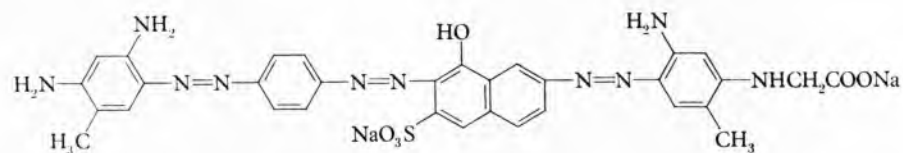
Direkttiefschwarz E
C.I. 30235



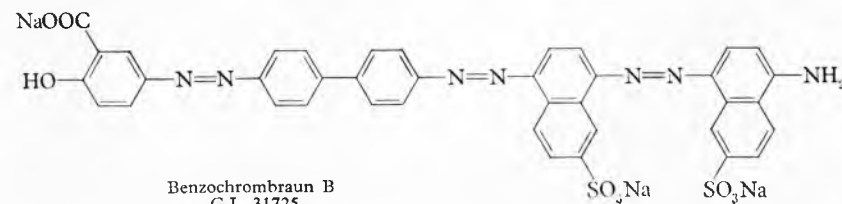
(Direkttiefschwarz RW ex.)
C.I. 30245



Diamingrün B
C.I. 30295



Plutoschwarz BS
C.I. 31545

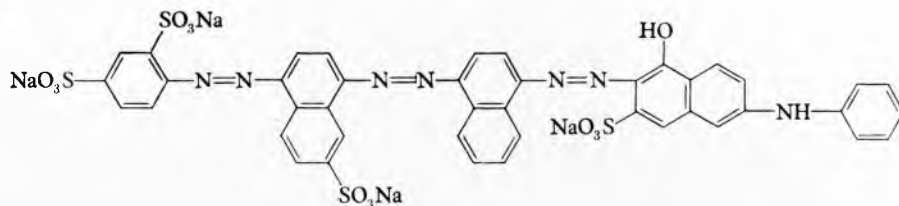


Benzochrombraun B
C.I. 31725

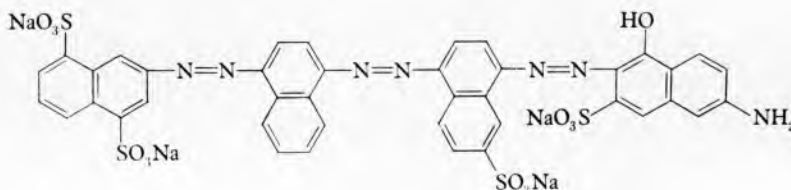
Bojila opće formule $E_1 \leftarrow D \rightarrow M \rightarrow E_2$ nastaju tako da se tetrazotirani diamin kopulira s jednom jednostavnom kopulacijskom komponentom i jednim primarnim aminom u intermedijarno disazo-bojilo, koje se zatim diazotira i kopulira s jednom završnom komponentom. Većina bojila ove grupe su direktna, a vrijedi za njih ono što je rečeno za bojila prethodne grupe. Najvažnija su od njih: N -(5-amino-*o*-tolilglicin $\leftarrow$ [*p*-aminoacetanilid $\xrightarrow{\text{alk.}}$ γ -kiselina, hidrolizirati acetilnu grupu] $\rightarrow$ *m*-toluilendiamin, Plutoschwarz BS, C.I. 31545; salicilna kiselina $\leftarrow$ benzidin $\rightarrow$ Cleve-1,7-kiselina $\rightarrow$ Cleve-1,6-kiselina, Benzochrombraun B, C. I. 31725.

Bojila općeg tipa $A \rightarrow M \rightarrow M_1 \rightarrow E$ dobivaju se ako se neki aminoazo-spoj diazotira, kopulira s primarnim aminom i tako nastali amino-disazo-intermedijar diazotira i kopulira sa završnom komponentom. Bojila ove grupe su mahom direktna, većinom velikog afiniteta za celulozna vlakna i dobrih postojanosti na svjetlu. Za razliku od bojila prethodnih dviju grupa trisazo-bojila, ova bojila daju obojenja modrih do sivih nijansa, i to živahnih i čistih tonova. Važni reprezentanti: C-kiselina (3-amino-1,5-naftalendisulfonska kiselina)

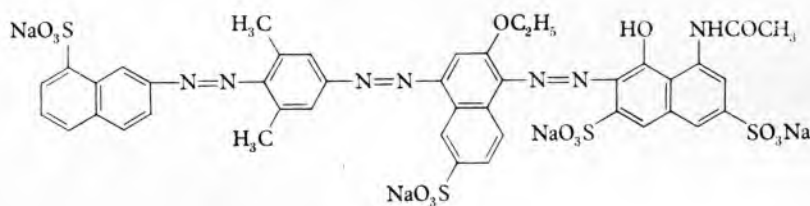
$\rightarrow \alpha$ -naftilamin $\rightarrow$ Cleve-1,7-kiselina $\xrightarrow{\text{alk.}}$ I-kiselina,



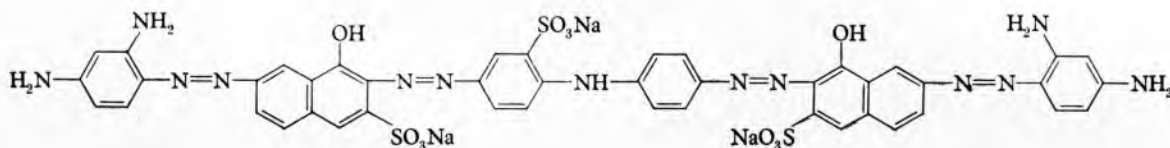
Siriuslichtblau G
C.I. 34200



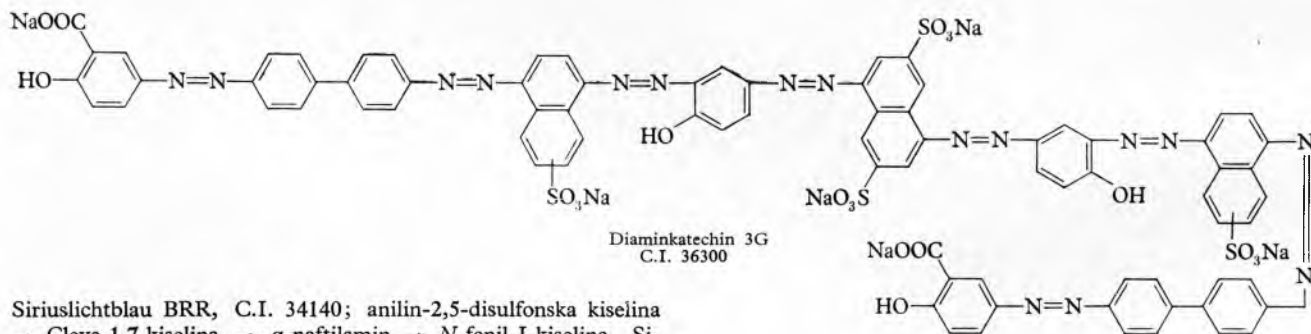
Siriuslichtblau BRR
C.I. 34140



Siriuslichtgrün BB
C.I. 34270



Cotonerol A
C.I. 35435



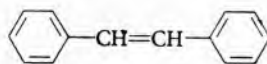
Diaminkatechin 3G
C.I. 36300

Siriuslichtblau BRR, C.I. 34140; anilin-2,5-disulfonska kiselina $\rightarrow$ Cleve-1,7-kiselina $\rightarrow \alpha$ -naftilamin $\rightarrow$ *N*-fenil-I-kiselina, Siriuslichtblau G, C.I. 34200; 2-aminonafthalen-8-sulfonska kiselina $\rightarrow$ 3,5-ksilidin $\rightarrow$ 2-etoksi-Cleve-1,6 kiselina $\rightarrow$ *N*-acetil-IH-kiselina, Siriuslichtgrün BB, C.I. 34270.

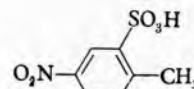
Reprezentanti ostalih grupa trisazo-bojila nisu stekli neku veću važnost u bojadisarstvu.

Tetrazisazo- i viša **poliazisazo-bojila** mogu se rijetko smatrati individualnim proizvodima, nego u većini predstavljaju smjese. Uglavnom su to direktna bojila, pored nekoliko bojila za kožu. Nijanse njihovih obojenja ograničene su na tamnosmeđe i crno. Pripremaju se najvećim dijelom iz tetrazotiranih diamina po principima sličnima onima koji su izloženi za trisazo-bojila. Primjeri su: 4,4'-diaminodifenilamin-2-sulfonska kiselina $\xrightarrow{\text{alk.}}$ γ -kiselina (2 mola) $\rightleftharpoons$ *m*-fenilendiamin (2 mola), Cotonerol A, C.I. 35435; [Salicilna kiselina $\leftarrow$ benzidin $\rightarrow$ Cleve-1,6 (i 1,7)-kiselina] (2 mola) $\rightleftharpoons$ [fenol (2 mola) $\rightleftharpoons$ 1,5-diaminonafthalen-3,7-disulfokiselina], Diaminkatechin 3G, C.I. 36300.

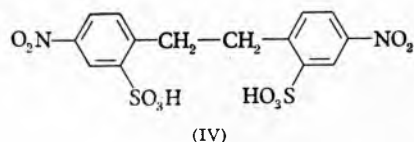
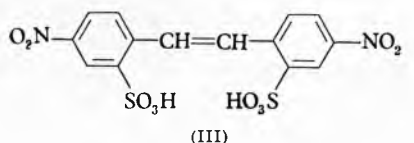
Stilbenska bojila. Ovu grupu bojila karakterizira prisutnost stilbenskih grupacija koje se odvođe od stilbena, *trans*-1,2-difeniletilena (I), uz istodobnu prisutnost jedne ili više azo- ili azoksi-grupa. Pripremaju se tako da se u alkalnom mediju kondenzira 5-nitrotoluen-*o*-sulfonska kiselina (II), bilo sama bilo sa drugim aromatskim spojevima (obično arilaminima), ili tako da se prvi produkti koji nastaju obradom 5-nitro-*o*-toluensulfonske kiseline alkalijama, 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonska kiselina (III) i 4,4'-dinitrobifenil-2,2'-disulfonska kiselina (IV), kondenziraju s arilaminima i aminoazo-spojevima. Često se kondenzacija provodi u prisutnosti redukativnih sredstava, kao što su to npr. formaldehid, glukoza i sl.



(I)



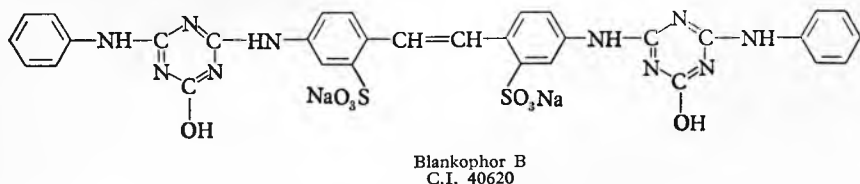
(II)



Konstitucija stilbenskih bojila je većim dijelom nepoznata ili tek približno poznata; ona se sastoje najčešće od smjesa različitih spojeva. Sva su bojila ove grupe direktna, a neka se upotrebljavaju i za kožu. U nijansama su ograničena na žuto, narančasto, žućkastocrveno i smeđe. Glavni su predstavnici:

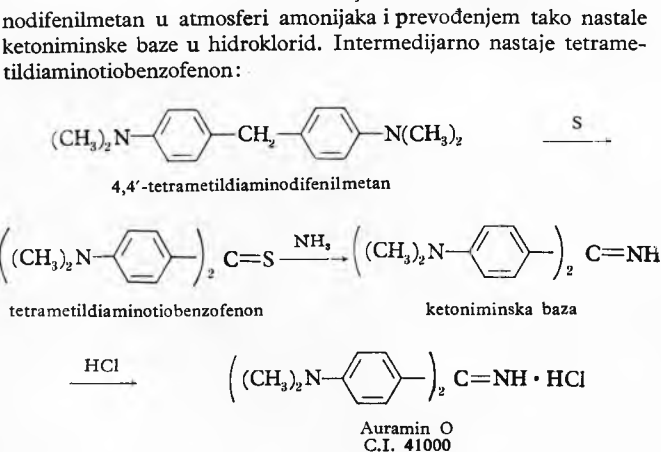
Curcumin S, C.I. 40000, dobiva se grijanjem 5-nitrotolueno-sulfonske kiseline s otopinom natrijeva hidroksida kojoj se koncentracija postepeno povećava; ako se ta autokondenzacija provodi u prisutnosti formaldehida, dobiva se Stilbengelb 3 GX, C.I. 40001. Siriuslichtorange RRL, C.I. 40235, priprema se kuhanjem alkalne otopine 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonske kiseline s monoazo-bojilom *p*-anisidin-2-sulfonska kiselina $\rightarrow$ 2,5-ksilidin; ako se umjesto ksilidina upotrijebi krezidin, nastaje Siriuslichtscharlach 2G, C.I. 40270. Siriuslichtbraun 3R, C.I. 40290, nastaje analogno ako se kao monoazo-bojilo upotrijebi produkt sulfanilna kiseline $\rightarrow$ α -naftilamin.

Bezbojni derivati diaminostilbendisulfonske kiseline koji fluorisciraju u ultravioletnom svjetlu, a imaju afinitet prema pamučnom materijalu, mogu služiti kao optička sredstva za bijeljenje. Neki od njih se za tu namjenu uvelike upotrebljavaju, tako npr.



Blankophor B, C.I. 40620; dobiva se reakcijom cijanurklorida prvo s diaminostilbendisulfonskom kiselinom, pa s anilinom.

Difenilmetanska ili ketoniminska bojila su derivati difenilmetana. Jedini produkt iz ove grupe koji ima stanovitu važnost jest bazno bojilo Auramin O, C.I. 41000. Priprema se tako da se djeluje sumporom, amonijskim kloridom i kuhinjskom soli na 4,4'-tetrametildiaminodifenilmetan u atmosferi amonijaka i prevođenjem tako nastale ketoniminske baze u hidroklorid. Intermedijarno nastaje tetrametildiaminotienbenzofenon:



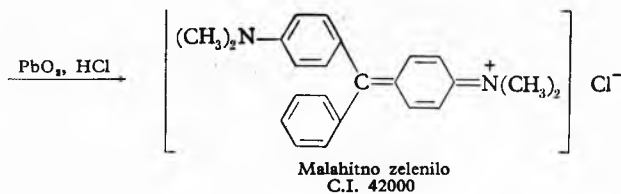
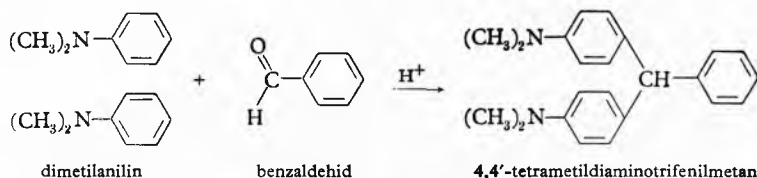
Iako auramin nema dobrih postojanosti na svjetlu i nije stabilan (hidroliza iminske grupe u vodenoj otopini teče brzo iznad 60°C),

upotrebljava se mnogo za bojenje papira zbog jeftinoće i briljantnog žutog obojenja.

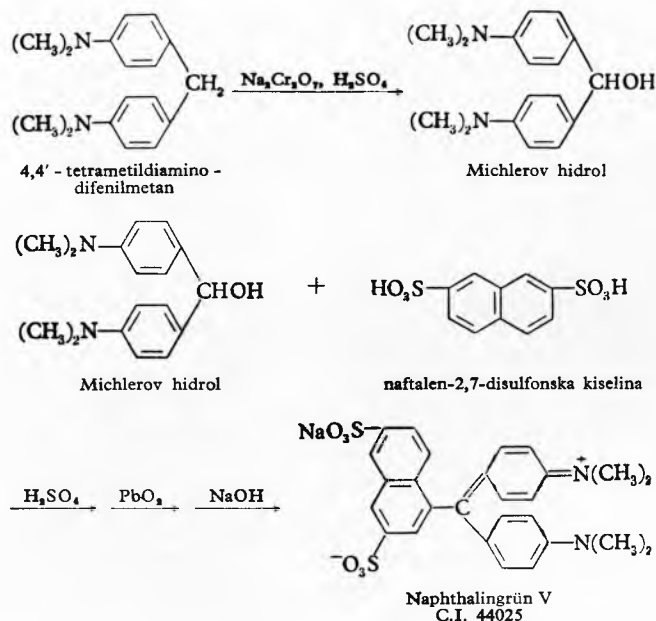
Triarilmetanska bojila izvode se strukturno od bezbojnog trifenilmetana $(C_6H_5)_3CH$. Najčešća među njima su trifenilmetanska, a manji dio pripada derivatima difenil-naftilmetana $C_{10}H_7 \cdot CH \cdot (C_6H_5)_2$. U para-položaju prema centralnom ugljiku atomu moraju se u molekuli nalaziti na arilnim grupacijama najmanje dvije auksokromne skupine. Kromofor je ove skupine *p*-kinonoidna grupacija $O=C_6H_4=O$, odnosno $O=C_6H_4=NH$. Prema broju i karakteru auksokromnih grupa dijele se ta bojila na trifenilmetanske derivate s dvije amino-grupe, na iste derivate s tri amino-grupe, na hidroksi-trifenilmetanske derivate, amino-hidroksi-derivate i derivate difenilnaftilmetana. U svakoj od ovih grupa nalaze se bojila različitih bojadiskarskih svojstava: bazna, kisela, močilska i bojena lakovi. Ako molekula bojila sadrži grupu $-COOH$ u *o*-položaju prema grupi $-OH$, bojilo je močilsko. Uvođenjem sulfonskih grupa u molekulu dobivaju se od baznih bojila kisela. Sulfonske grupe koje se nalaze u *o*-položaju prema centralnom ugljikovom atomu povećavaju postojanost prema alkalijama. Bojeni lakovi nastaju od baznih bojila taloženjem s fosformolibdenskom ili fosforvolframskom kiselinom. Trifenilmetanskim bojilima postižu se neobično živahna, briljantna i čista obojenja crvene, ljubičaste, modre i zelene boje, ali su im postojanosti općenito niske, osobito na svjetlu i prema alkalnoj obradi. Zbog toga im upotreba sve više opada u korist postojećih bojila. Bazni predstavnici se najvećma upotrebljavaju za bojenje svile i močenog pamuka, a kiseli i močilski za bojenje vune. Najveće količine ovih bojila troše se izvan tekstilne upotrebe, i to za bojenje papira, drveta, šibica, u proizvodnji grafičkih boja, za tinte, kao boje u kozmetici i prehrambenoj industriji.

Od mnogobrojnih preparativnih mogućnosti upotrebljavaju se za industrijsku proizvodnju trifenilmetanskih bojila uglavnom još samo ove tri metode:

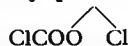
1. Kondenzacija aromatskih aldehida s arilaminima ili fenolima u bezbojne spojeve, tzv. leuko-spojeve, koji oksidacijom prelaze u bojilo. Ono se izolira kao sol s nekom kiselinom ili kao dvosol s nekom metalnom soli. Npr. za pripremu malahitnog zelenila kondenzira se dimetilanilin s benzaldehidom, pa se nastala leukobaza (4,4'-tetrametildiaminotrifetilmetan) oksidira olovnim peroksidom u bojilo:



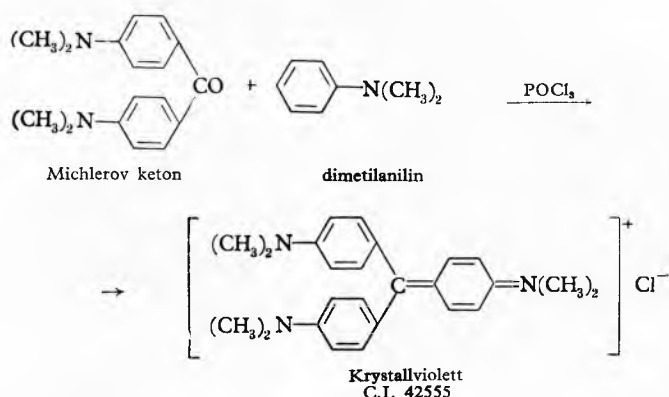
2. Oksidacija nekog difenilmetanskog spoja u odgovarajući supstituirani difenilkarbinol (tzv. »hidrol«) i kondenzacija ovog s nekim aminom aromatskog reda, fenolom ili naftolom, odnosno naftalensulfonskom kiselinom, u leuko-spoj, koji se oksidacijom prevodi u bojilo. Difenilmetanski spoj se oksidira pomoću manganova dioksida i sumporne kiseline, a nastali hidrol se iz otopine ne izolira. Npr. Naphthalingrün V (C. I. 44025) priprema se oksidacijom 4,4'-tetrametildiaminodifenilmetana u 4,4'-tetrametildiaminodifenilkarbinol (»Michlerov hidrol«), koji se u 15%-tnoj sumpornoj kiselini kondenzira s naftalen-2,7-disulfonskom kiselinom, a zatim se leuko-spoj oksidira olovnim peroksidom u bojilo i prevede u dinatrijsku sol:



3. Kondenzacija 4,4'-tetrametildiaminobenzofenona, »Michlerova ketona«, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N(CH}_3)_2$, ili njegovih analoga s aromatskim spojevima, u prisutnosti fosfornog oksiklorida ili tionilklorida. Za kondenzaciju se može upotrijebiti i sirova reakciona smjesa dimetilaniлина s fosgenom kao u produkciji Michlerova ketona, s time da kao sredstvo za kondenzaciju u tom slučaju služi suvišak fosgena. Pretpostavlja se da u ovom postupku nastaju iz Michlerova ketona i upotrijebljenih kiselinskih klorida intermedijarni spojevi tipa ketonklorida, koji se ne izoliraju (npr. $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N(CH}_3)_2$ u slučaju

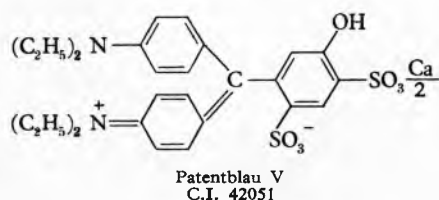


upotrebe fosgena). Tom se metodom, npr., proizvodi Krystallviolet kondenzacijom dimetilaniлина s Michlerovim ketonom:

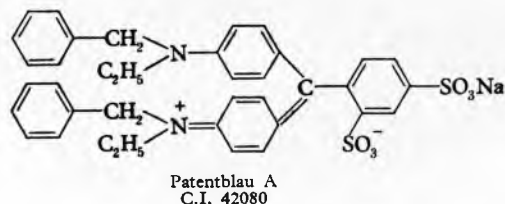
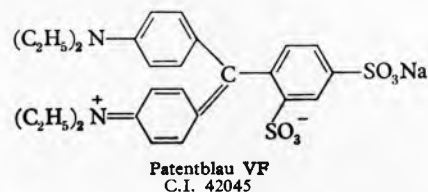


Ostale preparativne metode, i modifikacije navedenih, nemaju tehnološkog značenja ili se upotrebljavaju samo za pojedinačne produkte.

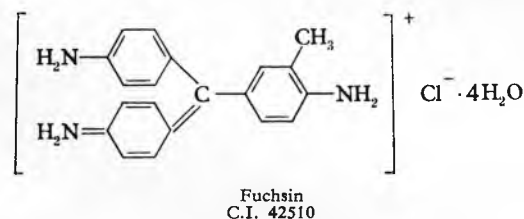
Od *diamino-derivata trifenilmetana* valja u prvom redu spomenuti malahitno zelenilo, C.I. 42000, čija je priprava gore prikazana. Patentblau V, C.I. 42051, priprema se kondenzacijom *m*-hidroksibenzaldehida sa 2 mola dietilaniлина, sulfuriranjem i oksidacijom, a dolazi na tržište kao kalcijeva sol.



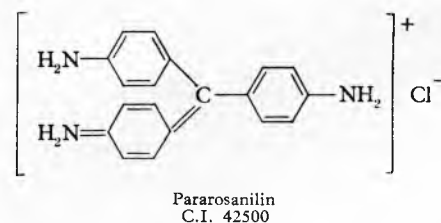
Uz upotrebu benzaldehid-2,4-disulfonske kiseline i dietilaniлина nastaje Patentblau VF, C.I. 42045; ako se mjesto dietilaniлина uzme etilbenzil-anilin, dobiva se Patentblau A, C.I. 42080.



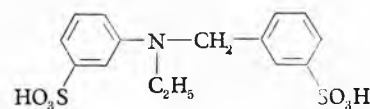
Triamino-derivati trifenilmetana obuhvaćaju niz proizvoda koji su danas izgubili svoju nekad veliku važnost. Tako je npr. fuksin, C.I. 42510, koji se dobiva grijanjem smjese anilina i *o*- i *p*-toluidina s nitrobenzenom uz željezo i cinkov klorid ili s arsenskom kiselinom, bio jedno od prvih bojila koja su se proizvodila.



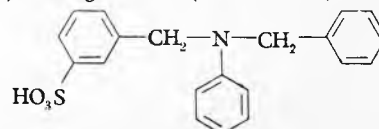
Ako se na isti način obradi smjesa jednog mola *p*-toluidina s dva mola anilina, nastaje derivat 4,4',4''-triaminotrifenilmetana, pararosanilin, C.I. 42500. Važnu ulogu u industriji tinte, grafičkih boja, hektografskih masa i sl. ima Methylviolet, C.I. 42535, koji nastaje iz dimetilaniлина prodruhanjem zraka u prisutnosti vode, kuhinjske soli, bakarnog sulfata i fenola kao katalizatora. Pri tom se jedna metilna grupa oksidira u formaldehid i daje centralni atom ugljika za to bojilo, *N*-pentametilpararosanilin. Krystallviolet, C.I. 42555, za koji je priprava prikazana u općim metodama, upotrebljava se za iste svrhe.



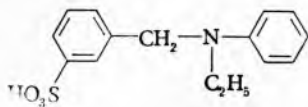
Ako se s Michlerovim hidrolom kondenzira *N*-etil-*N*-(*m*-sulfobenzil)-metanilna kiselina:



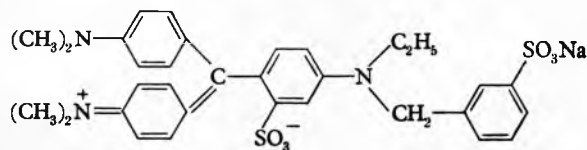
dobije se Echtsäureviolet 10B, C. I. 42571. Patentblau AE, C.I. 42576, nastaje analogno iz *N*-(*m*-sulfobenzil)-*N*-benzilaniлина:



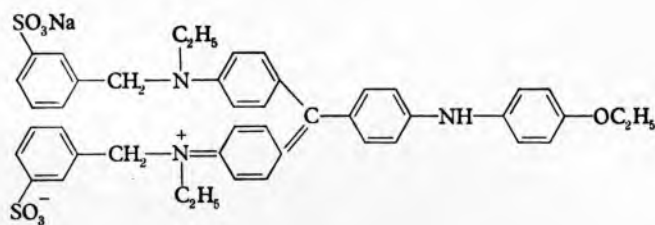
i Michlerova hidrola sulfuriranog u položaju 2. Za tekstilnu upotrebu značajan je Brilliantindocyanin 6B, C.I. 42660, koji ima mnogo bolje postojanosti nego druga bojila ove grupe; priprema se kondenzacijom *p*-klorbenzaldehida sa 2 mola *N*-(*m*-sulfofenil)-*N*-etilnilina



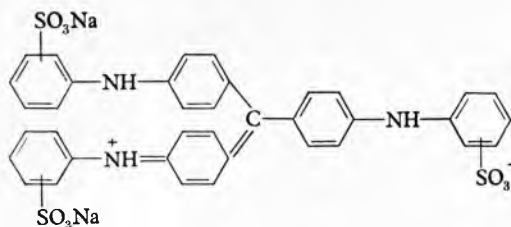
oksidacijom i kondenzacijom s *p*-fenetidinom.



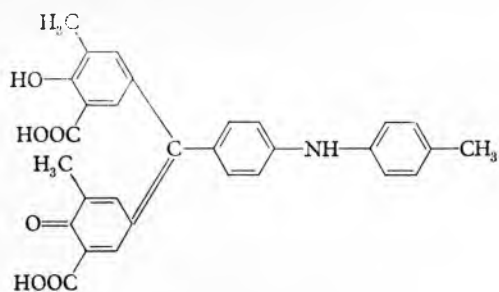
Echtsäureviolett 10 B
C.I. 42571



Brillantindocyanin 6 B
C.I. 42660



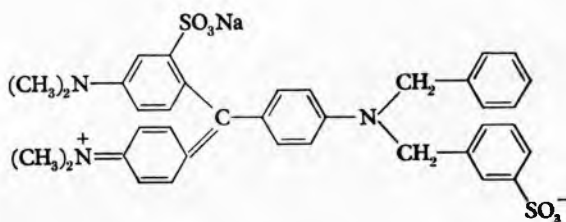
Tintenblau
C.I. 42780



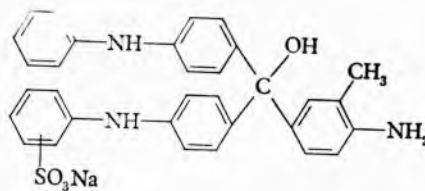
Chromoxanbrillantviolett SB
C.I. 43550

Neka praktički važna bojila ove grupe pripremaju se sulfuriranjem drugih manje važnih bojila. Tako npr. Spritblau T, C.I. 42775, dobiven feniliranjem fuksina anilinom na 180°C, daje nakon sulfuriranja produkte kojima svojstva zavise od stepena feniliranja i sulfuriranja, a poznati su pod nazivima Alkaliblau (C.I. 42750), Wasserblau (C.I. 42755) i Tintenblau (C.I. 42780).

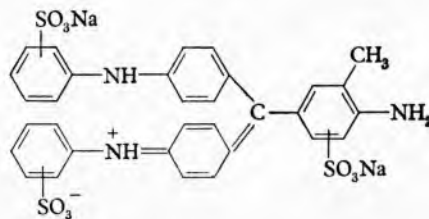
Bojila iz grupe *amino-hidroksi-derivata trifenilmetana* su sva ljubičasta i modra. Chromoxanbrillantviolett SB, C.I. 43550, dobiva se kondenzacijom *p*-klorbenzaldehida s *o*-krezotinskom kiselinom, oksidacijom i naknadnom kondenzacijom s *p*-toluidinom. Ako se *o*-krezotinska kiselina kondenzira s dietilanilinom, nastaje Chromoxanbrillantviolett RE, C.I. 43565.



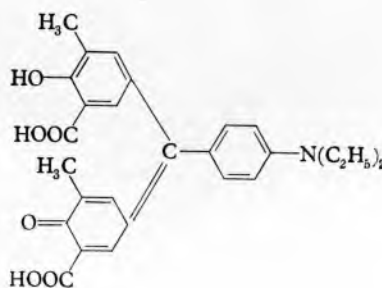
Patentblau AE
C.I. 42576



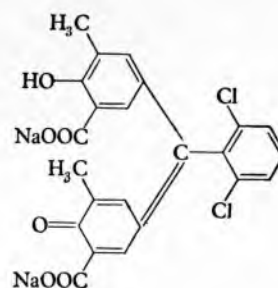
Alkaliblau
C.I. 42750



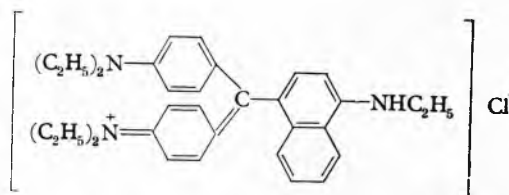
Wasserblau
C.I. 42755



Chromoxanbrillantviolett RE
C.I. 43565



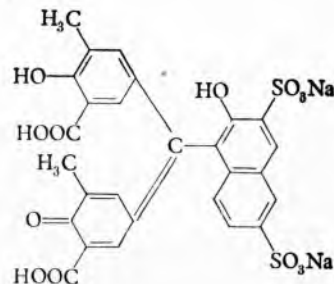
Chromoxanreinblau B
C.I. 43830



Viktoriäreinblau BO
C.I. 42595

Hidroksi-derivata trifenilmetana obuhvaćaju manji broj produkata, kao npr. Chromoxanreinblau B, C.I. 43830, koji se proizvodi kondenzacijom *o*-krezotinske kiseline s 2,6-diklorbenzaldehydom.

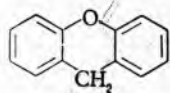
Od *difenil-naftilmetanskih derivata* treba spomenuti Viktoriareinblau BO, C.I. 42595 (iz 4,4'-tetraetildiaminobenzofenona i *N*-etil-naftilamina) i Naphthalin-grün V, C.I. 44025 (za pravu vidi opće metode) kao diaminoderivate, a Chromoxanazuroblau R, C.I. 44100 (dobiven kondenzacijom *o*-krezotinske



Chromoxanazuroblau R
C.I. 44100

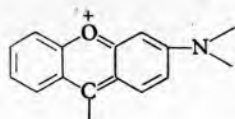
kiseline s formaldehidom i oksidacijom u prisutnosti R-kiseline), kao hidroksi-derivat.

Ksantenska bojila formalno su ciklički analozi di- i trifenilmetanskih spojeva; u njima su dva aromatska prstena spojena jednim atomom kisika u orto-položaju prema metanovom ugljiku. Teorijski se izvode od heterocikličkog sistema ksantena, dibenzo- γ -pirana, ali se od njega ne pripravlja. Sam ksanten je bezbojan, no derivati sa auksokromnim grupama u molekuli su obojeni. Prema supstituentima koji se nalaze u molekuli dijele

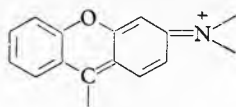


Ksanten

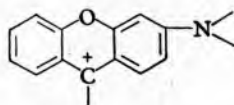
se ksantenska bojila u tri podgrupe. Prva sadrži hidroksi-derivate, druga amino-derivate, a treća amino-hidroksi-derivate. Kromofor je ovih bojila u slučaju aminoderivata rezonantni hibrid oksonijskog, amonijskog i karbonijskog oblika molekule (I, II, III):



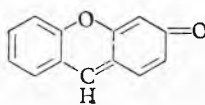
(I)



(II)

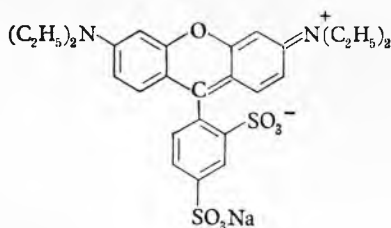
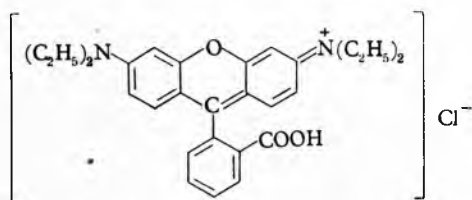
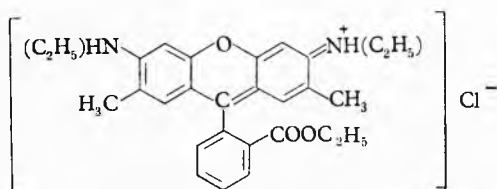
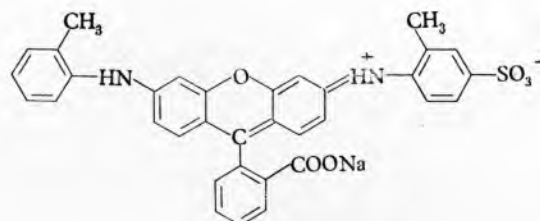


(III)

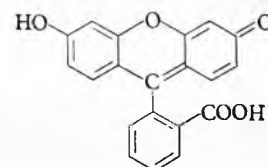
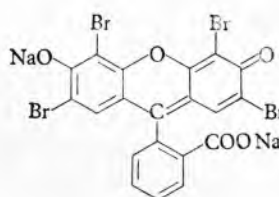
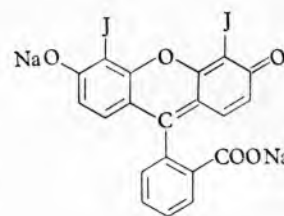
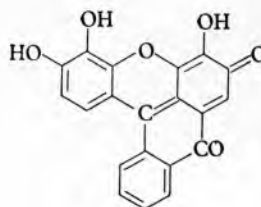
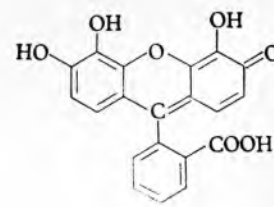


(IV)

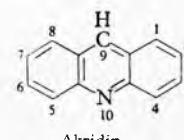
Hidroksi-derivati se gubitkom protona stabiliziraju dajući električki nenabijen sistem čiji je kromofor kinonoidna struktura IV. Ova su bojila i po bojadisarskim svojstvima bliza arilmetanskim bojilima. Obojenja koja se njima postižu vrlo su čista i jarka. Najbrojnije su zastupana crvena i ružičasta s nekoliko žutih i ljubičastih. Neka od ovih bojila intenzivno fluoresciraju u otopini, pa i na obojenom materijalu. I u ovoj se grupi nalaze bojeni lakovi pripremljeni taloženjem s fosfor-volfram-molibdenskom kiselinom. Niz crvenih i narančastih bojila ove skupine važan je za bojenje kozmetičkih preparata, živežnih namirnica i ljekovitih pripravaka.

Sulforhodamin B
C.I. 45100Rhodamin B
C.I. 45170Rhodamin 6 G
C.I. 45160Echtsäureviolett ARR
C.I. 45190

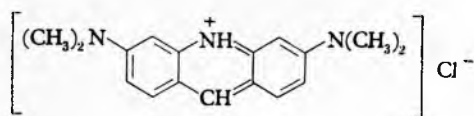
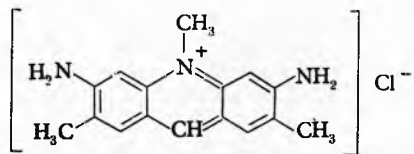
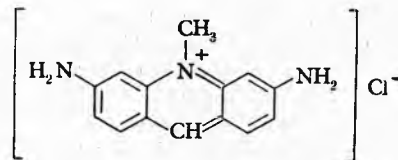
Među značajnije predstavnike ksantenskih bojila ide Sulforhodamin B, C.I. 45100; priprema se tako da se kondenzira benzaldehyd-2,4-disulfonska kiselina sa *m*-dietilaminofenolom, produkt dehidrira sumpornom kiselinom, oksidira željeznim kloridom i prevede u natrijevu sol. Rhodamin B, C.I. 45170, jedno od prvih bojila ove grupe, dobiva se kondenzacijom anhidrida ftalne kiseline sa *m*-dietilaminofenolom; ako se kaoaminska komponenta upotrijebi 3-etilamino-*p*-krezol i tako nastali produkt esterificira alkoholom, nastaje Rhodamin 6G, C.I. 45160. Echtsäureviolett ARR, C.I. 45190, dobiva se obradom fluoresceina (v. dolje) fosfornim trikloridom, kondenzacijom tako nastalog 3',6'-diklorfluorana s *o*-toluidinom i sulfuriranjem. Fluorescein, C.I. 45350, priprema se kondenzacijom anhidrida ftalne kiseline s rezorcinom. Njegove alkalne soli, poznate pod imenom *uranin*, neobično jako fluoresciraju u otopini (i u razrjeđenju 1 : 40 000 000), pa se stoga upotrebljavaju za označavanje i ispitivanje vodenih tokova. Bromiranjem fluoresceina priprema se tetrabromfluorescein, Eosin G, C.I. 45380, a jodiranjem di-jodfluorescein, Erythrosin 6G, C.I. 45425. Coerulein S, C.I. 45510, nastaje obradom Galleina (C.I. 45445) koncentriranom sumpornom kiselinom. Gallein se dobiva kondenzacijom pirogallola ili galne kiseline s anhidridom ftalne kiseline.

Fluorescein
C.I. 45350Eosin G
C.I. 45380Erythrosin 6 G
C.I. 45425Coerulein S
C.I. 45510Gallein
C.I. 45445

Akridinska bojila sadrže kao kromofornu grupu akridin u kinonoidnom obliku, a auksokromi se nalaze u *p*-položaju prema centralnom ugljikovom atomu. Nemaju velikog praktičnog značenja, tek ih se nekolicina upotrebljava za bojenje kože i papira u žutim i narančastim nijansama. Primjeri su: Rhodulinoorange NO, C.I. 46005 (koji se priprema time što se kondenzira *N,N*-dimetil-*m*-fenilendiamin s formaldehidom, ciklizira uz otcjepljenje amonijaka grijanjem s kiselinama i konačno oksidira zrakom) i Diamantphosphin GG, C.I. 46035 (koji se dobiva kondenzacijom *m*-toluilendiamina s formaldehi-

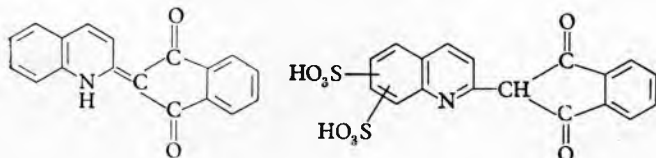


Akridin

Rhodulinorange NO
C.I. 46005Diamantphosphin GG
C.I. 46035Acriflavin
C.I. 46000

dom i metiliranjem dimetilsulfatom). Neka akridinska bojila imaju stanovitu upotrebu u medicinske svrhe zbog svog snažnog anti-septičkog djelovanja, tako npr. Acriflavin, C.I. 46000.

Kinolinska bojila su derivati 2-[kinolil-(2)]-indandiona-1,3 ili kinofaltala.

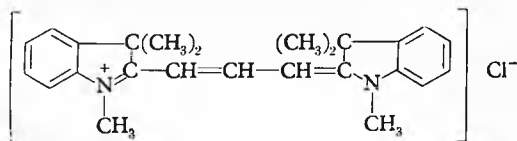
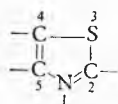


Kinofaltal

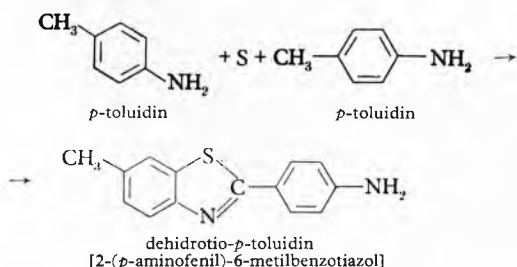
Chinolingelb S
C.I. 47005

U ovoj grupi ima neku važnost jedino Chinolingelb S, C.I. 47005. Priprema se kondenzacijom kinaldina s anhidridom ftalne kiseline, ili dietilftalom, i sulfuriranjem ovako dobivenog produkta. To je žuta kiselja boja umjerenih postojanosti.

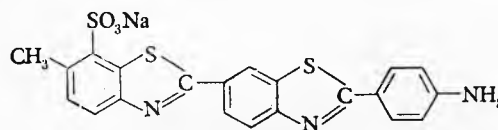
Metinska i polimetinska bojila karakterizirana su konjugiranim lancem, djelomično ili potpuno otvorenim lancem grupâ $-\text{CH}=\text{}$, koji završava s jedne strane amonijevom grupom a s druge dušikom, sumpornim ili kisikovim atomom, ili nekom ekvivalentnom nezasićenom grupom. Većina ovih bojila sadrži kinolinski, benzotiazolni ili trimetilindolinski sistem prstena koji su spojeni metinskim ili polimetinskim lancima. Sve su to bazna bojila od kojih neka imaju važnu ulogu kao senzibilizatori u fotografiji, a za tekstilne i ostale bojadisarske svrhe imaju samo ograničenu primjenu u tisku i kao pigmentna ili disperziona bojila, a u novije vrijeme i za bojenje poliakrilnitrilnoga vlakna. Nijanse su im žute, narančaste i crvene. Kao primjer neka bude naveden Astraphloxin FF ex., C.I. 48070. Ovo se bojilo priprema polazeći od fenilhidrazona metiletiketona, koji ciklizacijom daje 2,3,3-trimetilindolenin, na čiju se *N*-metilamonijsku sol (dobivenu djelovanjem metilklorida ili dimetilsulfata) djeluje najprije trietilnim esterom ortomravljne kiseline, pa solnom kiselinom.

Astraphloxin FF ex.
C.I. 48070Tiazolski
prsten

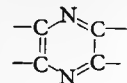
Tiazolska bojila sadrže kao kromofor tiazolski prsten koji je u položaju 2 vezan na aromatski prsten, a u položaju 4,5 kondenziran s aromatskim prstenom. Auksokrom im je aminogrupa. Osnovni proizvod za ova bojila, dehidrotio-*p*-toluidin, dobiva se grijanjem *p*-toluidina sa sumporom:



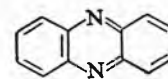
Dehidrotio-*p*-toluidin se može upotrijebiti kao diazotacijska komponenta, no tako dobivena bojila svrstavaju se u azo-bojila. Daljim djelovanjem sumpora na višim temperaturama nastaju kondenzacijski produkti koji sadrže više tiazolskih prstena, tzv. *primulinske baze*. Djelovanjem sredstva za sulfoniranje na te baze nastaju direktna bojila za pamuk, koja se mogu na vlaknu diazotirati i kopulirati s aminima i fenolima u azo-bojila. Postignuta obojenja su žuta, narančasta, crvena ili smeđa. Takva se bojila mogu pripremiti i u supstanciji, i onda se ubrajaju u azo-bojila. Prisutnost tiazolskog prstena povećava supstantivnost, pa se on ugrađuje u molekule azo-bojila, metinskih, antrakinonskih, cijaninskih i sumpornih bojila. Tiazolska su bojila otporna prema blagim redukativnim sredstvima i upotrebljavaju se zbog toga u bojadisarskom štampanju za bojadisanje jetkanih mjesta. Najvažniji je produkt ove malobrojne grupe bojila Primulin, C.I. 49000.

Primulin
C.I. 49000

Azinska bojila karakterizirana su pirazinskim prstenom koji kondenziran s aromatskim jezgrama daje kromogen, fenazin.



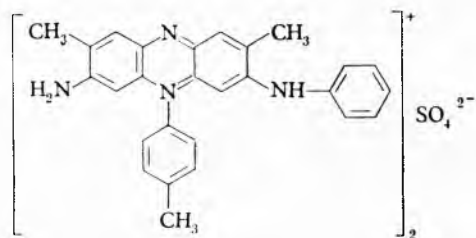
Pirazinski prsten



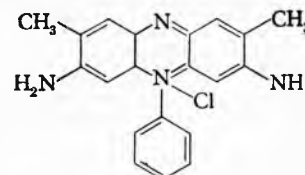
Fenazin

Supstitucijom amino-grupa i hidroksi-grupa u aromatske jezgre u *p*-položaju prema N-atomu u prstenu dobivaju se bojila.

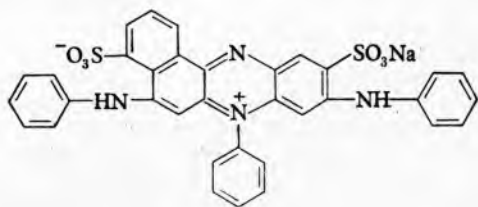
Prvo sintetičko bojilo koje se proizvodilo za komercijalne potrebe spada u ovu grupu. To je mauveine, što ga je pripremio 1856 W. Perkin oksidacijom sirovog anilina (koji je sadržavao smjesu izomernih toluidina) natrijevim dikromatom u hladnoj

Mauveine
C.I. 50245

razrijeđenoj sumpornoj kiselini. Danas se više ne upotrebljava. Bezbojni ili slabo obojeni azinski spojevi sa kiselinama tvore intenzivno obojene soli. Azinska su bojila bazna bojila koja proteinska vlakna bojadišu direktno a pamuk tek nakon močenja taninom. Daju obojenja crvena, modra i ljubičasta. Iz ove je grupe tehnički važan Safranin T, C.I. 50240, koji se priprema djelovanjem natrijeva nitrita na *orto*-toluidin-hidro-

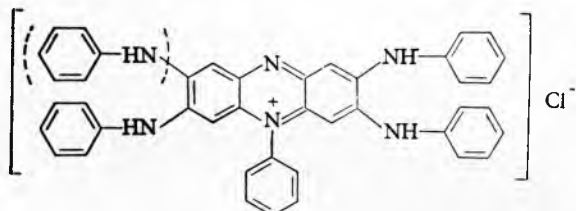
Safranin T
C.I. 50240

klorid, redukcijom nastalog aminoazotoluena željeznom pilovinom i oksidacijom natrijevim bikromatom uz dodatak anilina, sve u jednom slijedu bez izolacije intermedijara. Spomenuti treba iz ove grupe i Wollechtsblau BL, C.I. 50315, koji se dobiva kondenzacijom 1,3-dianilino-naftalin-8-sulfonske kiseline s 4-aminodifenilamin-2-sulfonskom kiselinom i naknadnom oksidacijom; upotrebljavaju se i neka druga slično građena bojila.



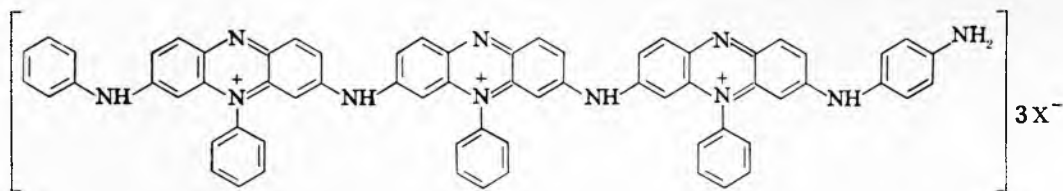
Wollechtsblau BL
C.I. 50315

U ovu grupu spadaju također *nigrozini* i *indulini*. To su ljubičasta do modrocna bojila koja nastaju kondenzacijom nitrobenzena ili aminoazobenzena s anilinom i anilinklorhidratom. Upotrebljavaju se za bojenje papira, kože, plastičnih masa, zatim u proizvodnji hektografskih masa, laštila za kožu i grafičkih boja. Takav je produkt npr. Indulinbase NF, C.I. 50400; priprema se kratkim grijanjem *p*-aminoazobenzena sa smjesom anilina i hidroklorida anilina. Iz anilina i hidroklorida anilina uz nitrobenzen priprema se grijanjem na 180–200°C u prisutnosti bakarnih soli Nigrosinbase N, C.I. 50415, bojilo netopljivo u vodi, a topljivo u uljima, mastima i mnogim otapalima. Iz ovog se bojila nakon sulfuriranja i prevođenja sulfonskih grupa u natrijeve soli priprema u vodi topljivi Nigrosin GF (Indulin WL), C.I. 50420.



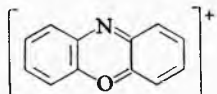
Indulinbase NF
C.I. 50400

U ovu grupu bojila spada i postojano *anilinsko crnilo*, C.I. 50440, koje nastaje oksidacijom anilina na vlaknu u prisutnosti bakarnih ili vanadijevih soli kao katalizatora. Kao sredstvo za oksidaciju upotrebljava se najčešće kalijev dikromat ili kalijev klorat.



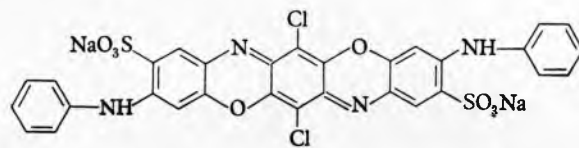
Anilinsko crnilo
C.I. 50440

Oksazinska bojila sadrže kao kromofor fenoksazonijsku grupu često kondenziranu s aromatskim sistemima. Stabilizacija rezonantnih kinonoidnih oblika, u kojima se ta bojila kao soli s jakim kiselinama nalaze, povećava se prisutnošću auksokromnih grupacija ($-\text{N}^+ < \text{O}^-$) u *m*-položaju prema kisiku, odnosno u *p*-položaju prema dušiku. Važnost ima danas još samo mala grupa dioksazinskih bojila, u kojima su dva oksazinska sistema kondenzirana. To su briljantna, vrlo postojana bojila za direktno bojenje pamuka i vune. Primjer



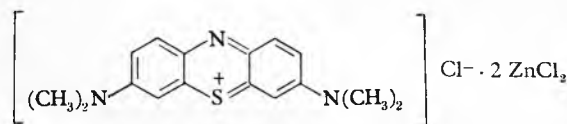
Fenoksazonijev ion

za njih je Siriuslichtblau FF2GL, C.I. 51300, koji se priprema kondenzacijom *p*-aminodifenilamin-*o*-sulfonske kiseline sa tetraklor-*p*-benzokinonom (kloranilom) u vodenoj otopini uz magnezijev oksid i zatim ciklizacijom tako dobivenog intermedijarnog produkta s pomoću oleuma.



Siriuslichtblau FF2GL
C.I. 51300

Tiazinska bojila analogna su oksazinskim bojilima, samo što na mjestu kisika imaju sumpor. To su modra do zelena bojila koja nalaze ograničenu upotrebu za bojenje papira, pamuka obrađenog taninskim močilima i svile. Najpoznatije je bojilo iz ove grupe metilensko modriilo, Methylenblau, C.I. 52015, koje se priprema oksidacijom smjese *N,N*-dimetil-*p*-fenilendiamina i *N,N*-dimetil-anilina natrijevim dikromatom u prisutnosti natrijeva tiosulfata, uz dodatak bakarnog sulfata ili manganova dioksida. Ne upotrebljava se u bojadisarstvu, ali je zbog svojih oksidativno-reduktivnih svojstava važno kao indikator, kao kemijski reagens, kao protuotrov cijanidima ili nitratima, kao antiseptik i dezinficijens u veterinarskoj medicini i kao bakteriološko bojilo.



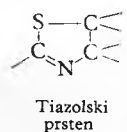
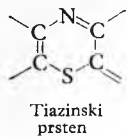
Methylenblau
C.I. 52015

Sumporna bojila su u vodi netopljivi amorfnii produkti koji se po pravilu pripremaju grijanjem stanovitih organskih intermedijara (kao npr. *p*-aminofenola, dinitrofenola, 2,4-dinitroklorbenzena, derivata difenilamina itd.) s elementarnim sumporom i natrijevim sulfidom u alkalnim otopinama na 150–200°C, odnosno kuhanjem alkoholnih otopina tih intermedijara s natrijevim sulfidom, natrijevim hidrosulfatom ili drugim reduktivnim agensima. Na svojstva dobivenog bojila bitno utječu uvjeti pri provedbi reakcije (temperatura, pritisak, koncentracija, trljanje). Sumporna se bojila otapaju u vodi samo uz dodatak natrijeva sulfida. Pri tome dolazi do redukcije u leukospojeve, koji su obojeni drukčije nego bojilo iz kojeg nastaju, u prisutnosti slobodnih alkalija daju koloidne otopine u vodi, na povišenoj temperaturi vežu se u prisutnosti soli (kuhinjske soli, Glauberove soli)

na celulozna vlakna supstantivno. Nakon ispiranja vlakna u vodi, zakiseljavanja i oksidacije na zraku ili oksidansima, leukospojevi prelaze na vlaknu u polazna bojila koja daju obojenja dobrih postojanosti, naročito prema mokrom obrađivanju (vodi i pranju), a neka i na svjetlu. Ne zadovoljavaju njihove postojanosti prema kloru i mokrom trljanju. Zbog jeftinoće, jednostavne upotrebe i postojanosti u pranju mnogo se upotrebljavaju za bojadisanje celuloznih vlakana. U posljednje vrijeme njihova upotreba sve više opada na račun reduktivnih bojila. Proizvodi se i upotrebljava u većim količinama svega 15–20 tržnih proizvoda iz ove grupe, uglavnom crnih, modrih i smeđih bojila. Nedostaju u ovoj grupi izrazito crvena bojila. Postignuta obojenja zaostaju u briljantnosti za obojenjima postignutim drugim grupama bojila.

Konstitucija molekula sumpornih bojila vrlo je složena i nije još tačno utvrđena. Ne mogu se ni laboratorijskim metodama

dobiti u obliku čistih, kristalnih spojeva. Tehnički su produkti redovno smjese nekoliko različitih spojeva, čija svojstva i količinski odnosi u velikoj mjeri zavise od uvjeta preparacije. Strukturni elementi molekula sumpornih bojila su heterociklički sistemi koji u prstenu sadrže atom sumpora. Modra, zelena i crna bojila sadrže tiazinske prstene, žuta, narančasta i smeđa imaju u sastavu molekule tiazolski prsten.



No sumpor je vezan u sumpornim bojilima i izvan cikličkih sistema kao sulfidni ($-S-$), merkaptanski ($-SH$), disulfidni ($-S-S-$), polisulfidni [$(-S-)_n$], sulfoksidni ($>S=O$) ili disulfoksidni ($O=S-S=O$) sumpor. Ove se grupacije obično nalaze u ortopoložaju prema amino- i hidroksigrupama sadržanima u izlaznim sirovinama.

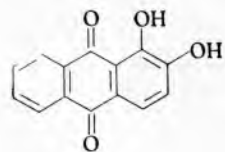
Crvena i bordeaux sumporna bojila koja nastaju iz azinskih bojila djelovanjem sumpora vjerovatno sadrže sumpor vezan samo izvan prstena, a ishodni azinski prsteni ostaju očuvani. Pri redukciji u leukospojeve prelaze kinoidne grupacije u reducirane forme, a sulfidne, polisulfidne i sulfoksidne grupe prelaze u sulfhidrilne, uslijed čega nastaju u vodi topljive natrijeve soli ($-SNa$).

Najvažnije je bojilo ove grupe sumporno crno bojilo (Immedialschwarz T, C.I. 53185) koje se dobiva grijanjem 1-klor-2,4-dinitrobenzena s otopinom natrijeva polisulfida na $110-120^\circ C$. Ovog se bojila proizvodi na desetke tisuća tona godišnje jer se zbog iznimne jeftinoće mnogo upotrebljava, naročito za jeftine artikle i u industrijski nerazvijenim zemljama. Promet modrim sumpornim bojilima je za otprilike 6 do 7 puta manji nego crnima, a tipičan im je predstavnik Immedialdirektblau RL, C.I. 53235, koji se proizvodi zagrijavanjem *p*-(2,4-dinitranilino)-fenola s natrijevim polisulfidom. Nešto manje nego modrih upotrebljava se maslinastih i smeđih bojila, kao što je npr. Immedialbraun BR, C.I. 53270, koji nastaje taljenjem smjese 1,5-dinitronaftalina i sirovog krezola s natrijevim polisulfidom u prisutnosti bakarnih soli. Svih ostalih bojila zajedno proizvodi se otprilike u istoj količini kao modrih ili smeđih. Jedno od važnijih među njima je Immedialgelb GGF, C.I. 53160, a proizvodi se grijanjem smjese 2-*p*-aminofenil-6-metilbenzotiazola, benzidina i sumpora na $190-220^\circ C$. Crvena, škrlatna i ljubičasta sumporna bojila daju većinom mutna obojenja koja vuku na smeđe. Jasno zelena bojila su rijetka, osim sumpornih derivata ftalcijanina koji su u posljednje vrijeme došli na tržište.

Antrakinsonska bojila su derivati antrakinona. Prema bojadisarskim karakteristikama mogu se svrstati u četiri glavne grupe: močilska antrakinsonska bojila, kiselaa antrakinsonska bojila, bojila za acetatnu svilu i reduktivna antrakinsonska bojila.

Močilska antrakinsonska bojila su relativno jednostavni derivati antrakinona koji sadrže najmanje dvije hidroksilne grupe u orto-položaju, a osim toga mogu sadržati i neke druge grupacije, kao npr. $-SO_3H$, i tada su topljiva u vodi. Zapravo se sva močilska antrakinsonska bojila izvode od alizarina, tj. 1,2-dihidroksiantrakinona. Alizarin se od pradavnih vremena upotrebljavao kao crveno bojilo za tekstilna vlakna. Dobivao se iz korijena biljke bročičke (*Rubia tinctorum*), gdje se nalazi vezan kao glukozid ruberitriinska kiselina.

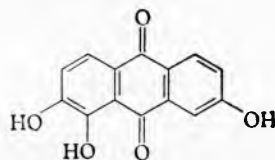
God. 1868 odredili su Graebe i Liebermann konstituciju alizarina, a malo zatim su razradili i metodu za njegovu preparaciju. To je bila prva sinteza jednog prirodnog bojila. Već 1871 nalazio se sintetički alizarin na tržištu; to je — uz proizvodnju trifenilmetanskih i azo-bojila — osiguralo razvoj industrijske proizvodnje sintetičkih boila i dovelo do gotovo potpunog napuštanja upotrebe prirodnih.



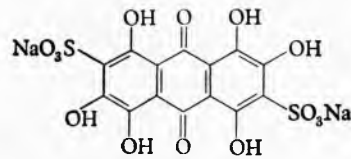
Alizarinrot B, G ili R
C.I. 58000

Postoji desetak metoda za preparaciju alizarina, no najčešće se polazi od antrakinon-2-sulfonske kiseline ili 2-klorantrakinona, koji taljeni s natrijevim hidroksidom u prisutnosti oksidativnih sredstava ($KClO_3$, $NaNO_3$ itd.) daju alizarin. On se i danas, iak

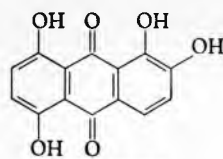
u ograničenoj mjeri, upotrebljava u bojadisarstvu pod imenom Alizarinrot B, odnosno G ili R (C.I. 58000). Od ostalih močilskih antrakinsonskih bojila od interesa je npr. Anthrapurpurin, C.I. 58255, koji se priprema iz 2,7-antrakinnondisulfonske kiseline, također taljenjem s alkaliskim hidroksidom uz oksidacije. Ljubičasto močilsko bojilo Chinalizarin, C.I. 58500, dobiva se djelovanjem dimljive sumporne kiseline na alizarin i naknadnom hidrolizom. Nitriranjem antrakinona, obradom tako dobivene smjese izomernih dinitroantrakinona dimljivom sumpornom kiselinom i sumporom i naknadnom hidrolizom, priprema se Alizarincyanin BBS, C.I. 58610.



Anthrapurpurin
C.I. 58255



Alizarincyanin BBS
C.I. 58610



Chinalizarin
C.I. 58500

Močilska antrakinsonska bojila tvore sa solima metala (Al, Cr, Sn, Fe i dr.) vrlo postojane kompleksne spojeve, kojima struktura zavisi od načina njihova nastajanja i nije još u potpunosti objašnjena. Svakako su atomi metala vezani glavnim valentnim vezama na hidroksilne, a sporednim na karbonilne grupe. Ovi se kompleksni spojevi

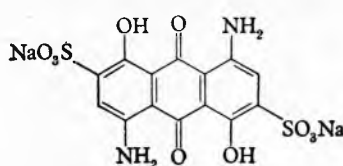
(bojeni lakovi) najčešće formiraju za vrijeme samog procesa bojenja. Nakon vezanja metalnih iona u kompleksne spojeve mijenjaju se nijanse obojenja postignutih s antrakinsonskim močilskim bojilima. Tako npr. Alizarincyanin BBS bojadiše vunu višnjevocrvnom bojom, koja nakon obrade kromnim solima (npr. CrF_3) prelazi u jasno modru.

Obojenja koja se postižu ovim bojilima su crvena, modra i ljubičasta. Važnost ovih bojila je danas neznatna jer su ona nadmašena drugim, boljim bojilima ili bojilima koja se lakše i jednostavnije primjenjuju.

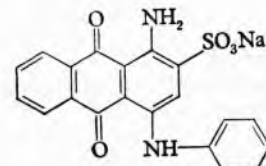
Kisela antrakinsonska bojila su također jednostavni derivati antrakinona; oni sadrže u molekuli auktokromne supstituente (hidroksi-, amino-, alkilamino- ili arilamino-grupe), katkada halogene (brom), a uz to kisele grupe (najčešće sulfonsku grupu, rjeđe karboksilnu). U slučaju arilaminoantrakinona sulfonska se grupa može nalaziti i na arilnom ostatku.

Najvažniji su proizvodi ove grupe modra, zelena i ljubičasta bojila, koja na proteinskim materijalima daju čista, jarka obojenja, vrlo dobrih odličnih postojanosti, osobito prema svjetlu, trljanju i mokroj obradi. Neka od njih mogu se vrlo uspješno primijeniti i za bojadisanje miješanih vlakana, osobito poluvune. Mnoga od tih bojila mogu kompleksno vezati metalne ione, pa se mogu upotrijebiti i kao močilska bojila, ili im se postojanosti mogu poboljšati naknadnom obradom metalnim solima, obično kromnim. Preparativne metode i konstitucijske karakteristike bojila ove skupine mogu se dobro uočiti razmatranjem nekih tipičnih predstavnika.

Alizarinsaphirol B, C.I. 63010, priprema se od 1,5-dihidroksiantrakinona tako da se on obradi dimljivom sumpornom kiselinom, zatim nitira i konačno reducira natrijevim sulfidom. Alizarinsaphirol A, C.I. 62055, dobiva se djelovanjem anilina na otopinu natrijeve soli 1-amino-4-bromantrakinon-2-sulfonske kiseline u prisutnosti bakarnih soli. 1-Amino-4-brom-

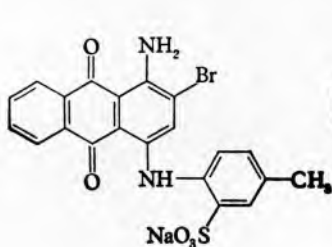


Alizarinsaphirol B
C.I. 63010

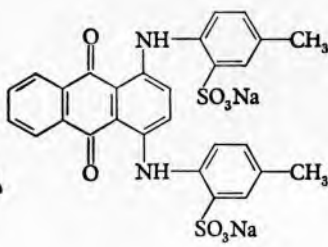


Alizarinsaphirol A
C.I. 62055

-antrakinon-2-sulfonska kiselina nastaje bromiranjem 1-aminoantrakinon-2-sulfonske kiseline, koja je produkt djelovanja klor-sulfonske kiseline na 1-aminoantrakinon. Alizarinreinblau B, C.I. 62105, proizvodi se time što se sulfurira dimljivom sumpornom kiselinom produkt koji se dobije taljenjem 1-amino-2,4-dibromantrakinona s *p*-toluidinom u prisutnosti bezvodnog natrijeva acetata. Alizarincyaningrün G, C.I. 61570, najvažniji proizvod iz reda zelenih bojila ove grupe, proizvod je reakcije 1,4-dioksiantrakinona s *p*-toluidinom u prisutnosti solne i borne kiseline i obrade tako dobivenog međuprodukta dimljivom sumpornom kiselinom.

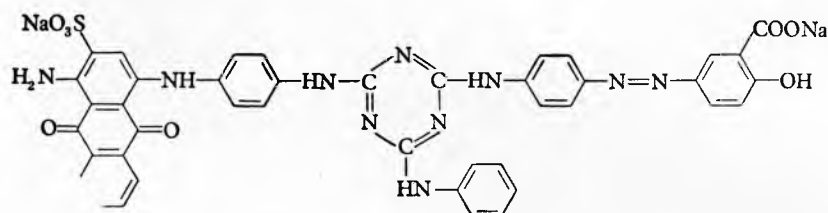


Alizarinreinblau B
C.I. 62105



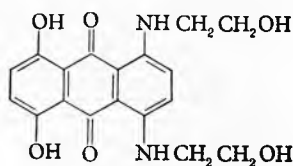
Alizarincyaningrün G
C.I. 61570

Kisela antrakinonska bojila upotrebljavaju se s naročitim uspjehom za izgradnju nekih direktnih bojila, u kojima su kemijski vezana sa žutim azo-bojilima kao drugom komponentom. To su najvredniji proizvodi među zelenim direktnim bojilima, koja su inače malobrojna i loših postojanosti. Primjer za to je Siriuslichtgrün GGT (Chlorantlichtgrün 5GLL), C.I. 14155, koji se priprema kondenzacijom 4-brom-1-aminoantrakinon-2-sulfonske kiseline s *N*-acetil-*p*-fenilendiaminom, osapunjenjem, reakcijom tog intermedijara s produktom dobivenim djelovanjem cijanur-klorida na monoazo-bojilo koje nastaje osapunjenjem intermedijara dobivenog kopulacijom *N*-acetil-*p*-fenilendiamina na salicilnu kiselinu i, konačno, djelovanjem anilina.



Siriuslichtgrün GGT (Chlorantlichtgrün 5GLL)
C.I. 14155

Antrakinonska bojila za acetatnu svilu. Za bojenje acetatne svile upotrebljavaju se amino-, alkilamino- i hidroksiamino-derivati antrakinona, koji u fino dispergiranom stanju, u prisutnosti sredstava za snižavanje površinske napetosti, prelaze na acetatno vlakno i otapaju se u njemu, te ga oboje. Hidroksilne grupe mogu da se nalaze bilo na antrakinonskom sistemu bilo na alkil-



Cellitonechtblaugrün B
C.I. 62500

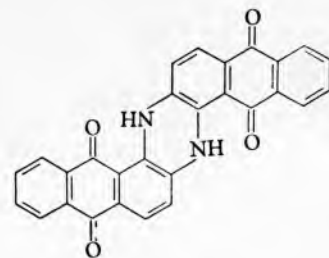
nom ostatku. Najvažnija su modra, zelena i ljubičasta bojila, jer ti tonovi nedostaju azo-bojilima za acetatnu svilu. Postignuta obojenja su živahna i dobrih postojanosti, osobito na svjetlu i u pranju. Primjer je Cellitonechtblaugrün B, C.I. 62500, koji se priprema djelovanjem etanolamina na leuko-1,4,5,8-tetraoksiantrakinon.

Reduktivna antrakinonska bojila su obojeni pigmenti netopljivi u vodi, razrijeđenim kiselinama i alkalijama; sadrže u molekuli najmanje dva kinonska karbonila, bilo u antrakinonskom sistemu bilo u visokokondenziranim policikličkim sistemima kao što su dibenzantron, pirenkinon, antantron, dibenzpirenkinon itd. Djelovanjem natrijeva »hidrosulfita« (natrijeva ditionita $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) u alkalnim otopinama prelaze u intenzivno obojene leukospojeve koji su topljivi u alkalijama. Ovi se leukospojevi prilikom bojenja

vežu supstantivno na vegetabilna vlakna, a naknadnom oksidacijom pretvaraju se opet u ishodne pigmente antrakinonskih bojila koji su čvrsto fiksirani na vlaknu i daju vrlo postojana obojenja. Ova metoda bojenja (bojenje u močama, Küpfärbung, vat-dyeing, крашение в кубах) upotrebljavala se za bojenje indigom davno prije otkrića sintetičkih bojila.

Prvo bojilo iz ovog reda pripremio je 1901 njemački kemičar René Bohn kad je taljenjem β -aminoantrakinona s kalijevim hidroksidom dobio tzv. »Indanthren«, koji je još i danas najvažnije bojilo ove grupe, poznato pod imenom Indanthrenblau RS, C.I. 69800. Danas se proizvodi taljenjem β -aminoantrakinona sa smjesom NaOH , KOH , NaNO_3 i NaOCOCH_3 .

Nakon ovog otkrića slijedio je intenzivan istraživački rad koji je brzo doveo do uspješnog uvođenja čitavog niza novih reduktivnih bojila. Ta su bojila u bivšem njemačkom konzorciju I. G. Farbenindustrie nazvana zajedničkim imenom »indantrenska bojila« (Indanthrenfarbstoffe). Ovo ime danas obuhvaća izabrani asortiman reduktivnih bojila najviših



Indanthrenblau RS
C.I. 69800

postojanosti bez obzira na njihovu kemijsku pripadnost. Naročito se ističu njihove postojanosti u pranju, na svjetlu i prema kloru. Razni producenti obuhvaćaju te proizvode raznim zajedničkim imenima, tako npr. Caledon (ICI, Engleska), Solanthren (Francolor, Francuska), Ponsol (Du Pont de Nemours, USA), Cibanon (Ciba, Švicarska), Sandothren (Sandoz, Švicarska), Romanthren (ACNA, Italija) itd.

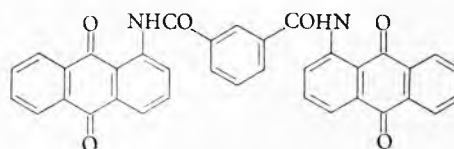
Od ostalih antrakinonskih bojila razlikuju se ova reduktivna antrakinonska time što su većinom mnogo složenije kemijske građe, zasnivajući se na raznorodnim strukturnim principima, većinom kondenziranih policikličkih sistema razmjerno velike molekularne težine.

Proizvodi ovog reda obuhvaćaju sve nijanse, od žute do crne, ali nisu svi jednako važni. Najznačajnija su zelena, modra i ljubičasta bojila, koja dobro nadopunjuju izvrstan asortiman žutih i crvenih bojila reda Naftol-AS.

Žuta reduktivna bojila imaju manu što, iako daju postojana obojenja, čine vegetabilna vlakna podložna razgradnji pod utjecajem svjetla. Crvena, škrlatna i narančasta reduktivna bojila su preskupa, te nisu uspjela postignuti bojila Naftol-AS.

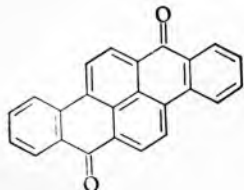
Čistoća tona dobivena pri bojenju reduktivnim bojilima zavisi od stepena čistoće upotrijebljenog produkta, te se ta bojila zbog toga podvrgavaju brižljivom čišćenju. Kako su teško topljiva u otapalima, čišćenje se najčešće obavlja otapanjem u koncentriranoj sumpornoj kiselini i taloženjem iz filtrirane otopine dodatkom vode, ili razaranjem pratećih nečistoća kemijskim metodama (npr. djelovanjem otopina hipoklorita ili drugih oksidansa). Za kvalitet produkata važna je i njihova fizička struktura (oblik kristala, veličina čestice). Najvredniji produkti su pripremljeni u obliku finih, jednoličnih prašaka, koji se dobro dispergiraju u vodi.

Od žutih su reduktivnih bojila najvažnija: Indanthrengelb 5GK, C.I. 65410 (koji se priprema djelovanjem diklorida izoftalne kiseline na 1-aminoantrakinon), Indanthrengoldgelb GK, C.I. 59100 (produkt dvostruke intramolekularne kondenzacije 1,5-dibenzoilnaftalena djelovanjem aluminijeva triklorida) i Indan-

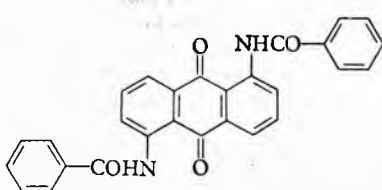


Indanthrengelb 5 GK
C.I. 65410

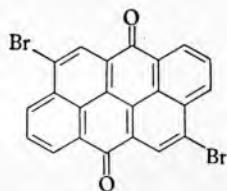
threngelb GK, C.I. 61725 (koji se dobiva benzoiliranjem 1,5-diaminoantrakinona). Narančasto bojilo Indanthrenbrillantorange, C.I. 59300, produkt je bromiranja antantrona koji se priprema ciklizacijom 1,1'-dinaftil-8,8'-dikarbonske kiseline sa sumpornom kiselinom. Od crvenih bojila stanovit značaj ima Indanthrenrot 5GK, C.I. 61650, koji se priprema polazeći od 1,4-diaminoantrakinona analogno kao C.I. 61725, s kojim je izomeran. Važnije crveno bojilo je Indanthrenrot FBB, C.I. 67000, produkt kondenzacije klorida 1-aminoantrakinon-2-karbonske kiseline s 2-amino-3-hidroksiantrakinonom.



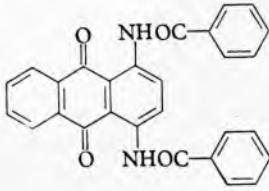
Indanthrengoldgelb GK
C.I. 59100



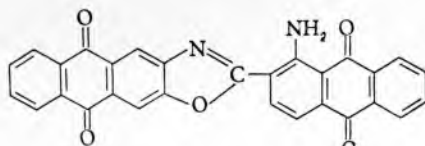
Indanthrengelb GK
C.I. 61725



Indanthrenbrillantorange
C.I. 59300

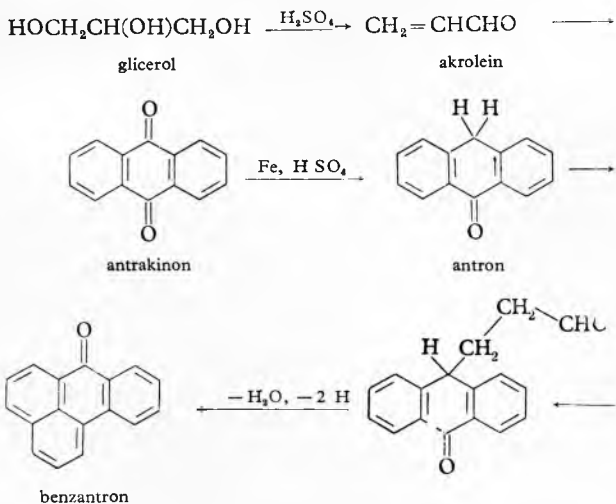


Indanthrenrot 5 GK
C.I. 61650

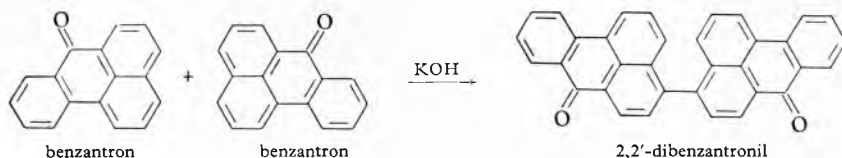


Indanthrenrot FBB
C.I. 67000

Po vrijednosti najvažniji produkti između reduktivnih bojila izvede se od benzantrona. Benzantron je produkt reakcije antrakinona s glicerolom u prisutnosti sumporne kiseline i nekog reduktivnog sredstva (npr. željeznog praha):



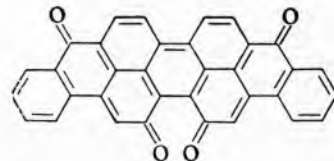
Blagim alkalnim taljenjem benzantrona (s KOH u etanolu) nastaje 2,2'-dibenzantronil:



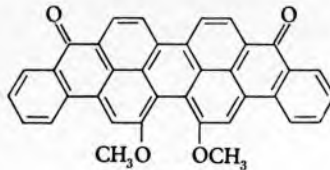
koji oksidacijom s MnO_2 u sumpornoj kiselini prelazi u violantron, a ovaj se s daljnjom količinom MnO_2 oksidira u violantronkinon. Redukcijom s natrijevim bisulfitom iz ovog se kinona dobiva dihidroksiviolantron. Alkiliranjem obiju hidroksilnih grupa u ovom posljednjem spoju dobivaju se vrlo vrijedna bojila; tako npr. djelovanjem metilbensulfonata nastaje Indanthrenbrillantgrün FFB, C.I. 59825. Analogni derivat koji nastaje upotrebom etilenglikolskih derivata jest Indanthrenmarineblau G, C.I. 71200. Sam je violant-



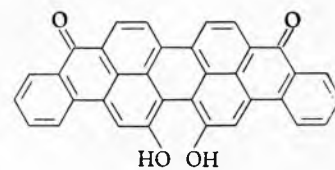
Violantron
(Indanthrendunkelblau BO)
C.I. 59800



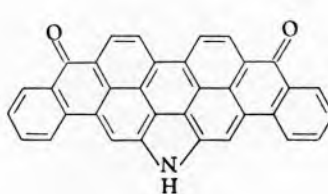
Violantronkinon



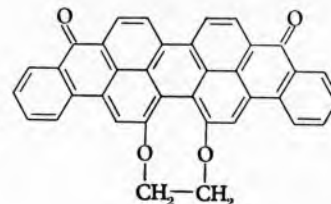
Indanthrenbrillantgrün FFB
C.I. 59825



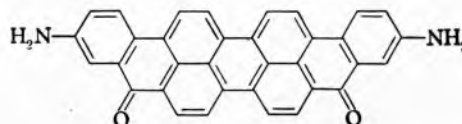
Dihidroksiviolantron



Indanthrengrau 3 B
C.I. 59855



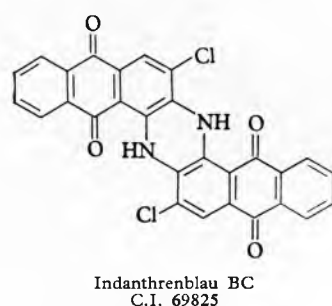
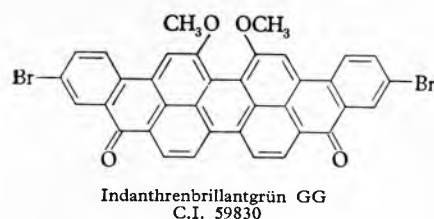
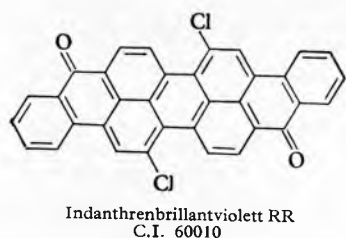
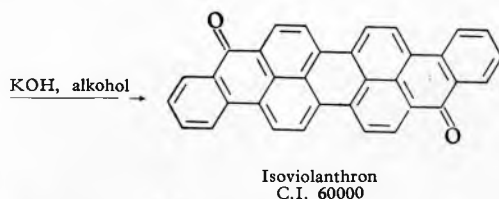
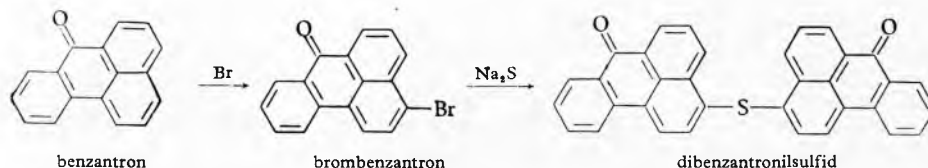
Indanthrenmarineblau G
C.I. 71200



Indanthrenschwarz BB
C.I. 59850

ron također cijenjeno bojilo, poznato pod imenom Indanthrendunkelblau BO, C.I. 59800, samo što se za njegovu pripremu ne provodi taljenje kako je gore opisano, nego se benzantron grije sa smjesom kalijeva i natrijeva hidroksida, natrijeva acetata i viših aromatskih ugljikovodika. Jednostavnim kemijskim reakcijama pripremaju se iz violantrona neka važna bojila kojima konstitucija nije još sa sigurnošću utvrđena. Tako npr. djelovanjem hidroksilamina u koncentriranoj sumpornoj kiselini na violantron nastaje Indanthrengrau 3B, C.I. 59855, a nitriranjem i redukcijom violantrona dobije se Indanthrenschwarz BB, C.I. 59850. Nitriranjem violantrona nastaje smjesa mononitro- i dinitroviolantrona u različitim omjerima, a pri redukciji u leukospoj ti prelaze u aminoviolantron. Bojilo nastaje kad se aminoviolantron oksidira razrijeđenom otopinom natrijeva hipoklorita.

Derivati izoviolantrona, koji je strukturni izomer violantrona, nemaju ni izdaleka takvo značenje kao gore navedeni derivati violantrona. Čisti izoviolantron se dobiva polazeći od produkta bromiranja benzantrona, brombenzantrona, koji taljenjem s natrijevim sulfidom daje dibenzantronil-sulfid, a ovaj se konačno grije s otopinom kalijeva hidroksida u etanolu:



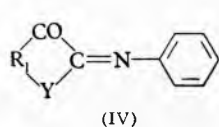
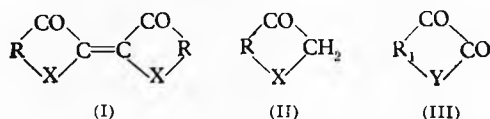
Sam izovioletantron nema naročito komercijalnog značenja i samo rijetko se upotrebljava kao ljubičasto bojilo. Daleko su važniji produkti koji se od njega proizvode djelovanjem halogena, kao npr. Indanthrenbrillantviolett RR, C.I. 60010, koji se dobiva kloriranjem izovioletantrona sulfurikloridom.

I iz drugih se reduktivnih bojila halogeniranjem često dobivaju proizvodi vrednijih kvaliteta. Tako npr. iz Indanthrenbrillantgrün FFB, C.I. 59825, nastaje bromiranjem Indanthrenbrillantgrün GG, C.I. 59830.

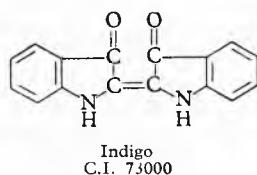
Uvodno spomenuti Indanthrenblau RS, C.I. 69800, daje halogeniranjem niz proizvoda koji imaju kvalitetnih prednosti, a napose je važan diklorindantron, Indanthrenblau BC, C.I. 69825. Postojanosti takvih bojila su bolje od postojanosti njihovih

polaznih produkata, osobito prema oksidativnim sredstvima i kloru.

Indigoidna bojila imaju opću formulu (I), gdje R znači arilen (divalentni aromatski ostatak), a X je $-\text{NH}-$, ili $-\text{S}-$. Pripremaju se najčešće kondenzacijom dviju molekula spoja konstitucije (II) u prisutnosti kisika. Njihova građa može biti



nom molekulom drugog cikličnog dikarbolninskog spoja (III), odnosno njegova anila (IV), i također nekim drugim reakcijama.



Bojila te grupe koja sadrže sumpor zovu se skupnim imenom *tioindigoidna bojila*. Indigoidna i tioindigoidna bojila mogu postojati u cis- i

utrans-obliku, a trans-oblik je stabilniji.

Osnovno je bojilo ove skupine indigo, C.I. 73000. To je jedno od najranije upotrebljivanih bojila; do kraja XIX st. dobivalo se iz tropskih mahunarki porodice *Indigofera*, najčešće vrste *I. tinctoria* (*Isatis tinctoria*). U njihovom se lišću indigo nalazi vezan kao glukozid

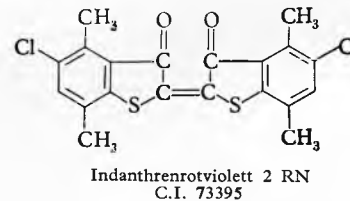
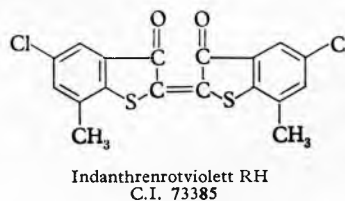
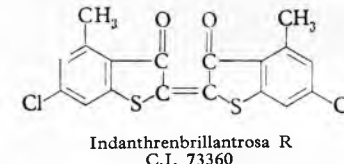
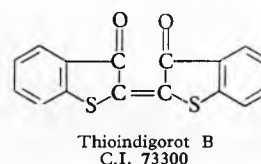
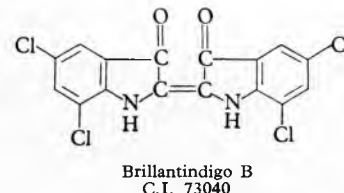
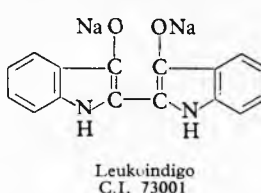
indikan, koji je nakon prerade lišća fermentativnim procesom prelazio u indigo. Danas se gotovo sav indigo dobiva sintetičkim putem, pri čemu se najčešće polazi od fenilglicina $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{COOH}$.

Uvođenjem klora, broma, metilnih, amino- ili metoksilnih grupa u molekulu indiga dobivaju se brojni derivati, od kojih oni koji sadrže samo dušik kao heteroatom daju modra do zelenkasto-modra obojenja, a kod onih koji sadrže sumpor susrećemo se sa čitavim spektrom boja.

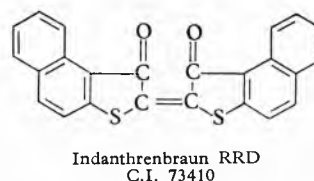
Indigoidna su bojila netopljiva u vodi, te se njima bojadiše iz alkalnih reduciranih moča analogno kao reduktivnim antrakinonskim bojilima. Upotrebljavaju se za bojadisanje celuloznih i životinjskih vlakana.

Indigo se stavlja na tržište i kao dinatrijeva sol njegova leukospoja, tzv. Leukoindigo, C.I. 73001.

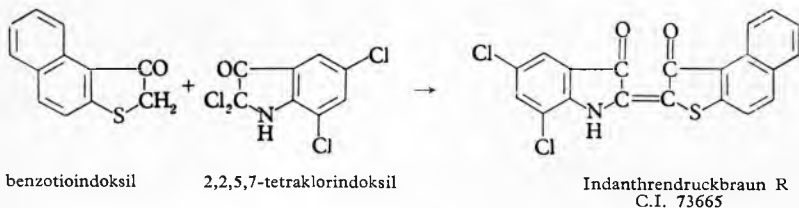
Kloriranjem indiga u ledenoj octenoj kiselini priprema se tetraklorindigo: Brillantindigo B, C.I. 73040. Sumporni analog indiga, Thioindigorot B, C.I. 73300, proizvodi se polazeći od antranilne kiseline time što se ona diazotira i prevodi u *o*-merkaptobenzojevu kiselinu, a ova kondenzacijom s natrijevom soli kloroctene kiseline daje *o*-karboksifeniltioglikolnu kiselinu, koja se taljenjem s KOH ciklizira u tioindoksil, a ovaj oksidacijom daje bojilo. Analognim se postupkom pripremaju i Indanthrenbrillantrosa R, C.I. 73360, Indanthrenrotviolett RH, C.I. 73385 i Indanthrenrotviolett 2 RN, C.I. 73395.



Indanthrenbraun RRD, C.I. 73410 dobiva se polazeći od 2-naftiltioglikolne kiseline načelno istom ovom metodom.

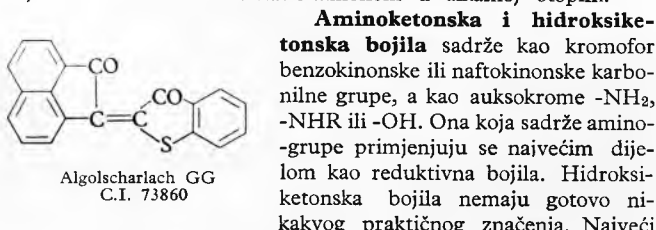


Nesimetrično bojilo Indanthrendruckbraun R, C.I. 73665, jedno je od najvažnijih iz ove grupe, a priprema se polazeći od benzotioindoksila i 2,2,5,7-tetraklorindoksila:

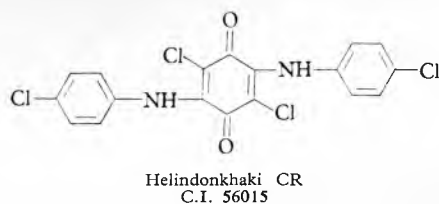


Niz tioindigoidnih bojila ima naročito dobre postojanosti te je uvršten u asortiman indantrenskih bojila.

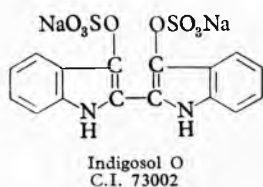
Važno crveno bojilo Algolscharlach GG, C.I. 73860, odstupa od gore izloženih strukturnih principa, a priprema se kondenzacijom tioindoksila s acenaftenkinonom u alkalnoj otopini.



Aminoketonska i hidroksiketonska bojila sadrže kao kromofor benzokinonske ili naftokinonske karbo-nilne grupe, a kao auktokrome -NH₂, -NHR ili -OH. Ona koja sadrže amino-grupe primjenjuju se najvećim dije-lom kao reduktivna bojila. Hidroksi-ketonska bojila nemaju gotovo ni-kakvog praktičnog značenja. Najveći dio aminoketonskih bojila su žuta, kaki i smeđa. Neka se dobivaju djelovanjem sumpora ili sulfida (kao sumporna bojila) na produkte kondenzacije kloriranih kinona s aromatskim aminima. Tako npr. nastaje Helindonkhaki CR, C.I. 56015, djelovanjem sul-fidnih reagensa na produkt kondenzacije *p*-kloranilina i kloranila, tako da se atomi klora djelomično zamijene atomima sumpora. Ta se bojila primjenjuju kao reduktivna bojila za bojenje protein-skih vlakana jer prelaze u leukospojeve već u slabo alkalnim oto-pinama, pa se ne oštećuju vlakna. Daju vrlo postojana obojenja.



Leukoesteri reduktivnih bojila (indigosoli), kao što je na-pomenuto u pregledu bojila prema bojadisarskim svojstvima, ne čine zapravo neku posebnu kemijsku grupu nego se svrstavaju uz antrakinonska i indigoidna bojila od kojih se izvode. Pripremaju se većinom djelovanjem klorsulfonske kiseline na reduktivno bojilo u prisutnosti praha metalnog željeza ili bakra i nekog terci-jarnog amina (piridina, pikolina itd.). Mogu se upotrijebiti i u kombinaciji s onim bojilima s kojima se reduktivna bojila ne mogu kombinirati zbog visokog alkaliteta otopina leukospojeva. Pred-nost im je također što prodiru u vlakna i dobro egaliziraju, pa i na teškim tkaninama. Prvi proizvod ove grupe bio je Indigosol O, C.I. 73002, kojemu je matično bojilo indigo (v. formulu na str. 106). Ostali su važniji produkti ove grupe građeni analogno, a proizvode se po-lazeći od odgovarajućih reduktivnih bojila, kako je navedeno u tablici na desnom stupcu (formule reduktivnih bojila prikazane su u pregledu tih bojila, str. 105 i 106).

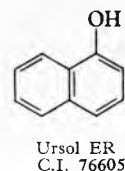
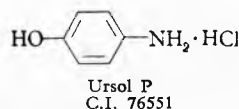
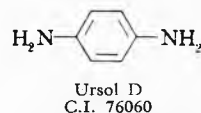
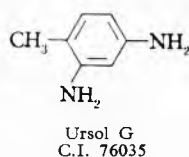


Oksidacijska bojila (oksidacijske baze) su aromatski amino-, hidroksi-, diamino-, dihidroksi- ili aminohidroksi-spojivi koji tek nakon oksidacije na bojadisanom supstratu prelaze u bojila. Upotrebljavaju se za bojadisanje krzna, dlaka i perja. Konstitucija boja koje pri tom nastaju nije još u potpunosti razjašnjena. Naj-vjerojatnije je da iz amina i njihovih derivata nastaju azini, a iz aminofenola i njihovih derivata oksazini. Uslijed kompleksnih uslova koji vladaju pri bojadisanju (strukturno nejednoličan pro-teinski materijal supstrata, prisutnost različitih oksidacijskih sredstava, upotreba različitih metalnih močila, česta upotreba smjesa i kombinacija za bojadisanje) dolazi do niza paralelnih

reakcija i nuzreakcija što onemogućuje odre-divanje konstitucije nastale konačne boje.

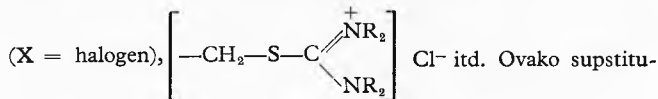
Primjeri su oksidacijskih baza: Ursol G, C.I. 76035 (*m*-toluilendiamin), Ursol D, C.I. 76060 (*p*-fenilendiamin), Ursol P, C.I. 76551 (hidro-klorid *p*-aminofenola, Ursol ER, C.I. 76605 (*α*-naftol).

Leukoesteri		Reduktivna bojila	
Ime	C. I. broj	Ime	C. I. broj
Anthrasolgoldgelb IGK	59101	Indanthrengoldgelb GK	59100
Anthrasolbrillant-orange IRK	59301	Indanthrenbrillant-orange RK	59300
Anthrasolrot IFBB	67001	Indanthrenrot IFBB	67000
Anthrasolgrün IB	59826	Indanthrenbrillant-grün FFB	59825
Anthrasolrosa IR	73361	Indanthrenbrillant-rosa R	73360
Anthrasolrotviolett IRH	73386	Indanthrenrotviolett RH	73385
Anthrasolbraun IRRD	73411	Indanthrenbraun RRD	73410

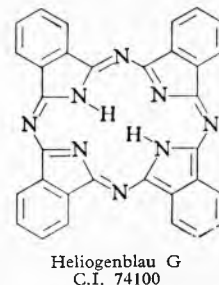


Ftalocijaninska bojila su derivati makrocikličkog sistema tetrabenzotetraazaporfina ili tetrabenzoporfirazina, koji je građen analogno osnovnom skeletu krvnih i lisnih boja (porfinu), a razlikuje se od njega po tome što su u njegovom unutarnjem, šesnaestočlanom prstenu metinska premoštenja zamijenjena dušikovim atomima. Većina komercijalnih produkata ove grupe sadr-žava u molekuli kompleksno vezan atom nekog dvovalentnog metala (Cu, Co, Ni, Zn, Ca, Ba itd.).

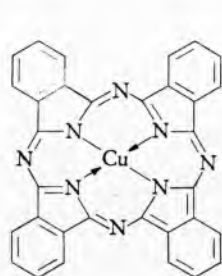
Na osnovnom sistemu mogu se nalaziti razne grupacije uvedene u molekulu općim metodama aromatske supstitucije, koje treba da omoguće topljivost u vodi, ili da povećaju kemijsku reaktivnost prema bojadisanom materijalu, ili da ishodnom bojilu promijene nijansu. Takve su grupacije -SO₃H, -SO₂NR₂, -CH₂X, -HX



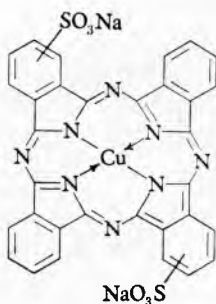
irani ftalocijaninski spojevi mogu se također vezati na neke inter-medijare (npr. supstituirane salicilne kiseline) ili azo-kopula-cijske komponente, pa se dobivaju bojila novih grupacija (močilska, Naftol-AS itd.). Sva su bojila ove grupe izvanredno postojana, a bojadisu materijal modro, tirkizno ili zeleno. Upotrebljavaju se za bojadisanje tekstilnih vlakana, papira, plastičnih masa, kao pigmentna bojila, kao bojila za građevna veziva itd. Nala-zimo ih u različitim bojadisarskim grupa-ma, kao npr. među supstantivnim, močilskim, reduktivnim, sumpornim boji-lima ili među bojilima koja se grade na vlaknu (naftolima AS). Najvažniji su primjeri ove grupe: Heliogenblau G, C.I. 74100, priprema se najčeš-će grijanjem dinitrila ftalne kiseline s alkoholima, fenolima ili amidima, ili



odvajanjem metalnih atoma iz metalnih ftalocijanina pomoću jakih kiselina; Heliogenblau B, C.I. 74160, bakarna kompleksna sol prethodne boje, dobiva se grijanjem dinitrila ftalne kiseline s bakarnim kloridom na 180–200°C. Sulfuriranjem ovog bojila oleumom na 50–60°C nastaje Siriuslichttürkisblau GL (Heliogenblau SBL), C.I. 74180, a kloriranjem dolazi do ulazjenja 15 ili 16 atoma klora u molekulu te se dobiva Heliogengrün G, C.I. 74260.

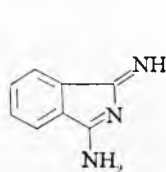


Heliogenblau B
C.I. 74160

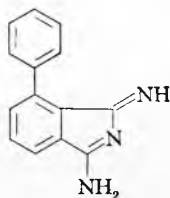


Heliogenblau SBL
C.I. 74180

Ftalocijaninski razvijajući (Phthalogen-bojila) su organski intermedijari koji se posebnim postupcima vežu na supstrat istodobno s nekom metalnom soli, te naknadnom obradom grijanjem u prisutnosti redukativnih sredstava prelaze na obojenom materijalu u nesupstituirane ili na određeni način supstituirane ftalocijanine. Takvi su intermedijari npr. 1-amino-3-iminoizoidolenin, Phthalogenbrillantblau IF3G, iz kojeg na vlaknu nastaje već spomenuti Heliogenblau B, C.I. 74160, i 1-amino-3-imino-4-fenilzoidolenin, Phthalogenbrillantgrün IFFB.



Phthalogenbrillantblau IF3G

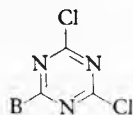


Phthalogenbrillantgrün IFFB

Reaktivna bojila su bojila čije se molekule za vrijeme procesa bojenja vežu kovalentnim kemijskim vezama s obojenim materijalom. U tom se procesu stvaraju nove veze između određenih reaktivnih grupacija sadržanih u bojilu i stanovitim grupacija bojadisanog materijala, a nakon završenog bojadisanja postaju bojila kemijskom komponentom obojenog materijala.

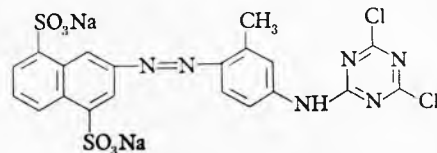
Reaktivna bojila sadržavaju po pravilu u strukturi svoje molekule, osim reaktivnih grupacija, i dio koji nosi te reaktivne grupe, dio koji uvjetuje obojenje (kromogen) i supstituente koji omogućuju topljivost. Kromogeni su najčešće iz reda azo-spojeva, antrakinonskih i ftalocijaninskih spojeva. Supstituenti koji omogućuju topljivost jesu sulfonske ili karboksilne grupacije. One treba da omogućuju bojenje u vodenim otopinama na 20–70°C. Pri tom je poželjno da bojilo nema veliku supstantivnost, kako bi se kemijski nevezani dio bojila mogao lako isprati. Reaktivne grupacije treba da budu takve da brzina njihova reagiranja s materijalom koji se bojadiše bude veća nego brzina reakcije s vodom na temperaturi bojadisanja.

Prva bojila ovog reda stavila je u promet engleska firma ICI (Imperial Chemical Industries) pod grupnim imenom »Procion« (švicarska firma CIBA proizvodi ih pod imenom »Cibacron«). To su diklorotriazinski derivati relativno jednostavnih kiselih monoazobojila i antrakinonskih bojila opće formule:

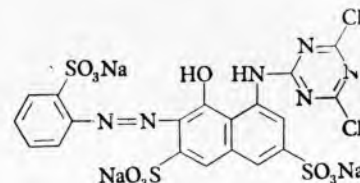


(B znači ostatak bojila).

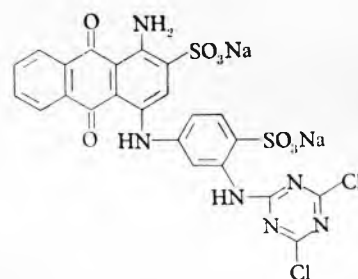
Pripremaju se djelovanjem cijanurklorida (klorida cijanurne kiseline, triklor-s-triazina) na spomenuta kiselna bojila. Primjeri su: Procionyellow RS, koji se dobiva djelovanjem cijanurklorida na monoazobojilo β -naftilamin-4,8-disulfonska kiselina $\rightarrow$ *m*-toluidin; Procionbrilliantred 2BS, koji nastaje kondenzacijom cijanurklorida s monoazobojilom ortanilna kiselina $\rightarrow$ H-kiselina; Procionbrilliantblue RS, koji se dobiva iz cijanurklorida i 1-amino-4-(3'-aminoanilino)-antrakinon-2,4'-disulfonske kiseline.



Procionyellow RS

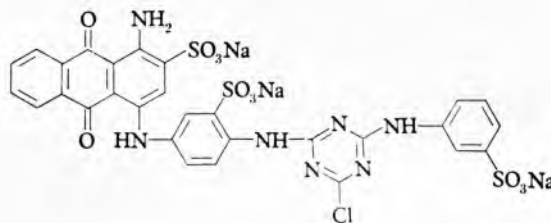


Procionbrilliantred 2BS

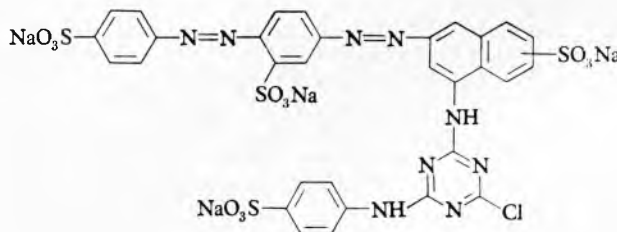


Procionbrilliantblue RS

Ako se u cijanurkloridu zamijene dva atoma klora, dobivaju se monoklorotriazinska bojila, koja se primjenjuju na višim temperaturama bojadisanja, kao npr. Procionblue HBS (dobiven djelovanjem cijanurklorida u vodenoj otopini na 1-amino-4-(4'-aminoanilino)-antrakinon-2,3'-disulfonat i kondenzacijom nastalog međuprodukta s metanilnom kiselinom) i Cibacronbraun 3GR (4-aminoazobenzen-3,4'-disulfonska kiselina $\rightarrow$ 1,6 + 1,7-naftilamindisulfonska kiselina + cijanurklorid + sulfanilna kiselina).

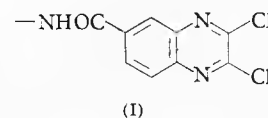


Procionblue HBS



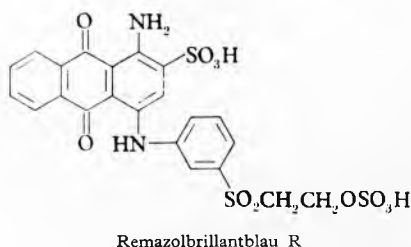
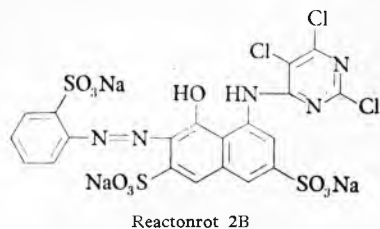
Cibacronbraun 3GR

Triazinskim derivatima slični su i produkti koji sadrže diklorili triklorpirimidinske ostatke, kao npr. Reactonrot 2B (ortanilna kiselina $\rightarrow$ H-kiselina + 2,4,5,6-tetraklorpirimidin). Ovakva bojila sadržavaju čvršće vezane atome klora, koji onda teže reagiraju, pa su bojila otpornija prema hidrolizi i njima se može bojadisati na višim temperaturama. Na tom su principu građena i tzv. Drimaren-bojila. Halogenirani heterociklički sistem kao reaktivnu komponentu sadrže i Levafix-E bojila, koja imaju u molekuli grupaciju (I). Kao reaktivna grupacija važna je vinil-sulfonska grupa $-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$,



(I)

bilo da je u tom obliku uklopljena u sastav molekule bojila bilo da prilikom procesa bojenja nastaje djelovanjem alkalnih agensa iz β -kloretilsulfonskih grupa ($-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) ili iz estera β -hidroksietilsulfonskih bojila sa sumpornom kiselinom ($-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$). Primjer je Remazolbrillantblau R.



Remalanecht-bojila građena su na istom principu na osnovi kromnih i kobaltnih metalkompleksnih bojila tipa 1:2 iz o,o' -dihidroksiazospojeva.

Postoje i mnoge druge kemijske grupacije koje su upotrijebljene za postizanje reaktivnosti bojila; tako npr. tzv. Levafixbojila iz reda sulfonamida sadržavaju grupaciju $-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$; karbonamido-grupu sadržava grupacija $-\text{NHOCCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (Primazin-bojila) itd.

Za bojadisanje reaktivnim bojilima razrađen je velik broj posebnih specifičnih postupaka. Postignuta obojenja odlikuju se velikom jasnoćom i izvanrednim postojanostima, u čemu su vrednija od njih samo reduktivna bojila. Međutim, reaktivna bojila su jeftinija.

E. Guštak

Svjetska proizvodnja bojila. Proizvodnja bojila počela je sintezom moveina 1856. Do tada su se upotrebljavala samo prirodna bojila vegetabilnog, animalnog ili mineralnog porijekla.

Nova je sinteza stvorila mogućnost korištenja vrlo jeftine sirovine: katrana kamenog ugljena, koji je u ono vrijeme bio otpadni materijal koksana.

Razvitak je u početnoj fazi bio izvanredno brz, što se vidi iz tablice 1.

U razvitku svjetske proizvodnje mogu se razlikovati tri perioda.

Prvi period obuhvaća doba od prve sinteze (1856) do kraja Prvoga svjetskog rata (1920): intenzivno se traže novi postupci proizvodnje i novi proizvodi; otkriveni su važni asortimani i izradene su karakteristične metode dobivanja i primjene bojila. Na kraju ovog perioda nalazi se na tržištu blizu 5000 kemijski identificiranih proizvoda. U proizvodnji dominira Njemačka sa 86% od ukupne proizvodnje.

Drugi period obuhvaća doba do konca Drugoga svjetskog rata (1945): ne stvaraju se mnoge nove vrste organskih bojila već se produbljuju i usavršavaju metode primjene; dominiraju klasični asortimani bojila; sve industrijalizirane zemlje pristupaju proizvodnji bojila te se time i konkurencija na tržištu znatno pojačava, udio Njemačke pada na 26% svjetske proizvodnje; stvaraju se koncerni i karteli proizvođača.

Treći period počeo je krajem Drugoga svjetskog rata i još uvijek traje: intenzivno se proučavaju novi putovi proizvodnje i primjenjuju se novi asortimani (metalkompleksna bojila, reaktivna bojila i dr.); proizvodnja bojila pristupaju i zemlje sa slabijim privrednim potencijalom; ukidaju se kartelni odnosi u proizvodnji bojila, naročito jačanjem proizvodnje u zemljama Istoka i u neangaziranim zemljama. Ovaj se razvitak nastavlja angažiranjem sve većeg broja novih zemalja u produkciji bojila

(Španija, Portugal, Rumunija, Bugarska, Mađarska, Indija, Kina, Turska, Izrael, U. A. R., Jugoslavija, neke zemlje Južne Amerike itd.). Nove zemlje proizvode uglavnom klasične asortimane bojila, a stari proizvođači bacaju se na pronalaženje i proizvodnju novih i dotjeranih tipova i asortimana bojila.

Tablica 1
SVJETSKA PROIZVODNJA BOJILA

Godina	kt	Godina	kt	Godina	kt
1877	7,0	1947	226,0	1956	319,6
1913	159,0	1948	238,0	1957	342,2
1924	164,0	1950	270,0	1958	329,1
1929	174,0	1953	300,0	1959	375,2
1938	220,0	1954	323,0	1960	403,6
1939	250,0	1955	324,1		

Domaća proizvodnja i potrošnja bojila. Do 1949 Jugoslavija je bila u pogledu snabdijevanja bojilima potpuno upućena na uvoz. God. 1933 vrijednost uvoza je iznosila \$ 1 450 000, a učešće pojedinih zemalja u njoj bilo je ovo: Njemačka 73%, Italija 12,1%, Švajcarska 8,9%, ostale zemlje 6%.

Godine 1949 počinje u manjem opsegu proizvodnja sumpornih bojila. U godinama 1953—56 dva poduzeća, Tovarna organskih barvil-Cinkarna, Celje, i Pliva-Chromos, Zagreb, počinju, iz početka u vrlo malom opsegu, proizvoditi azo-bojila. Razvoj proizvodnje bojila u Jugoslaviji od onda do danas razabira se iz tabl. 2. Dominiraju klasični asortimani azo-bojila, u prvom redu supstantivna bojila, krom-kisela bojila, kisela bojila i specijalni asortimani bojila za kožu, za poluvunu ili za poliamidna vlakna.

Tablica 2
DOMAĆA PROIZVODNJA BOJILA (u tonama)

Godina	Sumpor-na	Azo	Ukupno	Godina	Sumpor-na	Azo	Ukupno
1949	3	—	3	1957	195	272	467
1950	59	—	59	1958	256	433	689
1951	102	—	102	1959	220	657	877
1952	172	—	172	1960	225	572	797
1953	77	6,5	83,5	1961	220	525	745
1954	108	2	110	1962	200	643	843
1955	185	30	215	1963	300	1209	1509
1956	143	117	260	1964*	300	1270	1570

* ocjena

U *potrošnji* bojila najveći udio ima tekstilna industrija, zatim industrija kože i kemijska industrija. U tabl. 3 dat je pregled potrošnje u 1961 i prognoza za 1970 po sektorima potrošnje.

(Sintetička vlakna, koja su proizvodi kemijske industrije, uključena su u tekstilnu industriju; uslijed toga relativno učešće kemijske industrije prividno opada.)

Tablica 3
DOMAĆA POTROŠNJA BOJILA

Grana industrije	1961		1970	
	t	%	t	%
Tekstilna industrija	1680	67,0	3340	66,8
Industrija kože	160	6,1	600	12,0
Industrija papira i drva	40	1,6	150	3,0
Kemijska industrija	430	17,2	760	15,2
Ostala (široka potrošnja)	190	8,1	150	3,0
Ukupno	2500	100,0	5000	100,0

Dominira potrošnja azo-bojila (~ 60% od ukupne potrošnje); zatim dolaze antrakinonska bojila (~ 13%); trifenilmetsanska bojila (~ 7%); indigoidna bojila (~ 2,5%); pigmenti za tekstil (~ 3,5%); ostale grupe bojila (po < 1%). Ovakva raspodjela potrošnje vrijedi uglavnom i u svjetskom razmjeru i u pojedinim zemljama se s razvitkom privrede bitno ne mijenja, ali se unutar pojedinih grupa bojila potrošnja orijentira sve više prema kvalitetnijim i postojanijim bojilima.

I. Priskić

LIT.: R. E. Kirk, D. F. Othmer, ed., Encyclopedia of chemical technology, New York 1947—57. — L. S. Pratt, The chemistry and physics of organic pigments, New York 1947. — K. Holzach, Die aromatischen Diazoverbindungen, Stuttgart 1947. — K. H. Saunders, The aromatic diazocompounds and their technical applications, London 1949. — H. E. Fierz-David, L. Blangey, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, Wien 1952. — H. Wahl, Matières colorantes, u djelu: V. Grignard, G. Dupont, R. Locquin, Traité de chimie organique, vol. XXII, Paris 1953. — F. Weiss, Die Küpenfarbstoffe und ihre Verwendung in der Färberei und im Zeugdruck, Wien 1953. — K. Venkataraman, The chemistry of synthetic dyes, New York 1955. — H. A. Lubs, The chemistry of synthetic dyes and pigments, New York 1955. — H. H. Vorozhynov, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, Москва 1955. — И. И. Воронцов, Полупродукты анилиноокрасочной промышленности, Москва 1956. — В. М. Богославский, Н. Г. Лантов, Химия красителей, Москва 1957. — W. Seidenfaden, Künstliche organische Farbstoffe und ihre Anwendungen, Stuttgart 1957. — Colour Index, 2nd ed., vol. 1—4, Bradford 1956—58. — H. Zollinger, Chemie der Azofarbstoffe, Basel-Stuttgart, 1958. — Symposium über Farbenchemie, Chimia 15, 1—227, 1961. — F. H. Moser, A. L. Thomas, Phthalocyanine compounds, New York 1963. — W. Foerst, Herausg., Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Aufl., München-Berlin 1951—1964 (do Silicone). — A. J. Cofrancesco, Anthraquinone and related quinoid dyes, H. E. Nurstein, Azine dyes, R. F. Johnson, A. Zehnäsers, H. Zollinger, Azo dyes, u djelu: Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology, 2nd ed., New York 1963.

E. Gušak

BOR (borum, B, at. br. 5, at. tež. $10,811 \pm 0,003$), kemijski element, jedini nemetal treće grupe periodnog sistema elemenata. U Zemljinoj kori sadržano ga je prosječno $8 \cdot 10^{-4} \%$, dakle otprilike koliko samarijuma, gadolinijuma, disprozijuma ili torijuma, a više nego npr. kositra i joda. Hlapljivost nekih spojeva bora dovodi do njegove koncentracije iz rezidualnih magmatičkih talina u pegmatitima i također u plinskoj fazi, u pneumatolitima (uglavnom boro-alumosilikatu turmalinu). Na površini Zemlje on zbog topljivosti nekih borata migrira i koncentrira se u morima i jezerima. Bogata nalazišta bora su stoga na razmjerno rijetkim mjestima bilo u vulkanskim kišom siromašnim krajevima ili u isušanim morima i jezerima. Sva tla sadržavaju tragove bora, koji je za neke kulture neophodan. Bor se u elementarnom stanju i u obliku legura upotrebljava poglavito u metalurgiji. Od njegovih spojeva neki se odavna upotrebljavaju u industriji stakla i keramici, u industriji sapuna i detergenata, u mnogim drugim industrijama i u medicini; elementarni bor i neki njegovi spojevi u novije vrijeme dobivaju sve veću važnost u nuklearnoj i raketnoj tehnici.

Prema legendama, stari su Babilonjani prije više od 4000 godina donosili boraks preko Himalaje i njihovi su ga zlatari upotrebljavali pri obrađivanju metala. Tvrdilo se također da su stari Egipćani upotrebljavali boraks pri mumificiranju mrtvaca. Glazure s boraksom pravile su se u Kini prije g. 300. Kažu da je Marco Polo u kasnom XIII st. prvi donio boraks u Evropu iz Mongolije. Od onda boraks se redovito donosio karavanima iz Centralne Azije u Evropu, gdje se upotrebljavao pri lemljenju zlata i za glaziranje keramike. Sirovi boraks uvožen iz Tibeta nazivao se «tinkal». G. 1702 W. Homberg je iz boraksa dobio bornu kiselinu, a 1782 T. Baron je sintetizirao boraks iz borne kiseline i natrijumske soli. God. 1807 i 1808 gotovo istovremeno su elementaran bor u vrlo nečistom stanju iz borne kiseline izolirali H. Davy (elektrolizom) i J.-L. Gay-Lussac sa L.-J. Thénardom (redukcijom s pomoću kalijuma). H. Moissan je prvi (1892) dobio amorfan bor čistoće iznad 98%, a čisti kristalizirani bor dobio je 1909 E. Weintraub grijući električnim lukom smjesu bor-klorida i vodik. Arapi su tinkal zvali *burag* pa su odatle dobili ime boraks i bor.¹

Prirodni element bor smjesa je dvaju izotopa, ^{10}B i ^{11}B , u omjeru prosječno 18,83 : 81,17. Omjer izotopa nije sasvim jednak u mineralima bora iz različitih krajeva, tako da srednja atomska težina bora varira unutar granica $\pm 0,003$.

Elektronska konfiguracija atoma bora je $1s^2, 2s^2, 2p^1$, te je on u svojim spojevima redovito trovalentan. U periodnom sistemu elemenata nalazi se u grupi IIIA (B, Al, Ga, In, Tl). Bor je elektronski nezasićen element. On je jedini nemetal koji ima manje od 4 elektrona u vanjskoj ljusci (koji ima manje valentnih elektrona nego valentnih orbitala, tj. tri elektrona a četiri orbitale); uslijed toga on stvara koordinacijske spojeve koji su u određenom pogledu slični spojevima četverovalentnog ugljika i silicija, ali su u drugom pogledu jedinstveni u kemiji (v. dalje Borani i Borati u ovom članku). U prirodi bor dolazi gotovo isključivo u obliku spojeva s kisikom, i to kao borna kiselina i njezine soli, borati; jedine iznimke su avogadrit $(\text{K,Cs})\text{BF}_4$ i ferucit, NaBF_4 .

Najvažniji minerali bora jesu kernit $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i boraks $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Drugi boratni minerali navedeni su dalje u odsjeku o boratima. Datolit je kalcijum-borosilikat $\text{CaBSiO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, turmalin je boro-alumosilikat $(\text{Na, Ca})(\text{Li, Al})_3\text{Al}_6(\text{OH})_4(\text{BO}_3)_3\text{-Si}_6\text{O}_{18}$.

Do početka XIX st. glavni izvor spojeva bora bio je azijski «tinkal». Sredinom XVIII st. nađeno je da neki topli izvori i ekshalacije vodene pare (soffioni) u Toskani sadržavaju bornu kiselinu (koja se u blizini mjesta Sasso nalazi i kao mineral «sa-

soline»), ali tek kad je de Lardere 1828 upotrijebio toplinu «soffiona» za uparavanje boronosnih voda, Italija je postala najvažniji proizvođač bora. U drugoj polovini XIX st. počeli su se kopati borati u Čileu (uleksit), Kaliforniji (kolemanit), Nevadi (boraks) i obnovljena je proizvodnja u Turskoj nedaleko luke Panderma na Mramornom moru (pandermit). Ali na svim tim i drugim nalazištima ili je prestala eksploatacija ili je zadržala samo lokalni karakter otkad se počevši od 1927 sa nalazištima kernita u mjestu Boron, Kramer district, Kern county, i boraksa u isušanom jezeru Searles lake kraj mjesta Trona, oboje u Kaliforniji, USA razvila u najvećeg proizvođača spojeva bora na svijetu (daje ~ 95% svjetske proizvodnje). Od 1951 drugo mjesto zauzela je Turska sa novootkrivenim nalazištima u centralnoj Anatoliji. SSSR pokriva svoje potrebe na boru sa nalazišta ašarita i hidroboracita u području jezera Inder u Kazahstanu (mjesto Inderborskij na r. Uralu), a Njemačka D. R. sa nalazišta soli zaostalih po isušanju mora kraj Stassfurta nedaleko Magdeburga.

ELEMENTARNI BOR

Svojstva elementarnog bora. U literaturi opisan je velik broj različitih modifikacija kristalnog bora, ali čini se da su mnogi autori, u stvari, opisivali boride ili pseudomorfije po tvari iz koje je bor dobiven. Dokazanim se mogu smatrati tri kristalne modifikacije i jedna amorfna. α -Rompska modifikacija, d_4 2,35, nastaje kad se bor pripravlja na temperaturama iznad 1300°C , tetragonska modifikacija, d_4 2,31, kad je temperatura pripreve između 1100 i 1300°C , β -rompska, d_4 2,46, kad je temperatura pripreve između 800 i 1000 , a amorfna kad se bor dobije na temperaturi ispod 800°C . Kristalni bor je obično crn i neproziran s metalnim sjajem; pokazalo se, međutim, da izolirani kristali rompskih modifikacija propuštaju vidljivo crveno svjetlo. Amorfni bor tvori prašak žute do smeđe boje. Podaci o fizičkim svojstvima bora u literaturi mnogo se među sobom razlikuju, vjerojatno zbog različite čistoće uzorka na kojem su određeni. Prema najnovijim mjerenjima bor ima t. t. $\sim 2300^\circ\text{C}$, t. k. 2550°C , tvrdoću po Mohsu 9,3, spec. toplinu $4,97$ u plinovitom stanju, $2,65$ u kristalnom stanju, a u amorfnom stanju $2,86$ cal/mol $^\circ\text{C}$ na 25°C (porastom temperature raste), koeficijent toplinskog rastezanja $8,3 \cdot 10^{-6}$ cm/ $^\circ\text{C}$. Specifični električni otpor bora pročišćenog zonskim taljenjem iznosi $4 \cdot 10^4 \Omega\text{m}$ na običnoj temperaturi i s povišenjem temperature opada do $4 \cdot 10^{-2} \Omega\text{m}$ na 1000°K . Vodljivost raste još brže ako bor sadržava nešto ugljika.

Kemijsko ponašanje elementarnog bora zavisi u znatnoj mjeri od stanja razdjeljenja (veličine čestica): masivni kristalni bor je razmjerno inertan prema nizu tvari s kojima amorfni bor reagira spremno, a katkad i žestoko. Tako kristalni bor na 750°C s kisikom ne reagira, a amorfni je već na 700°C piroforan (spontano se zapali i sagorijeva na bor-oksidi), s klorom kristalni bor na 550°C tek počinje da reagira, a amorfni već na 400°C potpuno reagira dajući BCl_3 , s vodom na 100°C kristalni bor ne reagira, a amorfni reagira sporo, a isto tako s razrijeđenom dušičnom kiselinom; s vrućom koncentriranom dušičnom kiselinom kristalni bor reagira sporo, a amorfni žestoko dajući bornu kiselinu. Prema rastaljenom natrijum-hidroksidu kristalni je bor inertan, s rastaljenim natrijum-karbonatom na 850°C potpuno reagira. Prema vodik u bor na crvenom žaru inertan, a amorfni bor počinje reagirati tek na 840°C dajući hidrid bora. Na zraku (amorfni) bor sagorijeva crvenkastim plamenom, pri gorenju u kisiku isparava se nešto elementarnog bora i plamen dobiva karakterističnu zelenu boju. Sa fluorom bor reagira i na običnoj temperaturi dajući BF_3 . Sa sumpornom kiselinom reagira tek na povišenoj temperaturi, s fosfornom tek na 800°C , pri čemu je reducira na fosfor. S dušikom se bor na 900°C spaja u nitrid BN, koji stoga nastaje kao sporedni produkt pri sagorijevanju bora u zraku. Bor-nitrid nastaje i reakcijom amonijaka s borom na povišenoj temperaturi. S većinom metala se bor na visokim temperaturama spaja dajući boride. S ugljikom se spaja dajući karbid B_4C . S oksidirajućim sredstvima praškasti amorfni bor spremno reagira, u nekim slučajevima se pri tom zapali ili čak eksplodira; kristalni bor je prema oksidirajućim sredstvima manje reaktivan.

Proizvodnja i primjena bora. Elementarni bor može se industrijski dobiti redukcijom oksida, hidrida, halogenida bora (također borata i fluoroborata). Od metalotermijskih postupaka