Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 7 (1925)

Artikel: Quelques progrès récents dans la chimie des matières colorantes

organiques

Autor: Castan, P.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-740678

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 01.11.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

QUELQUES PROGRÈS RÉCENTS

dans la chimie des matières colorantes organiques

PAR

P. CASTAN

L'industrie des matières colorantes organiques s'est trouvée ces dernières années dans un état de calme apparent au point de vue des progrès scientifiques réalisés. Elle a cependant ajouté à son actif pendant cette période un certain nombre de faits nouveaux qui méritent d'être signalés et qui présentent spécialement de l'intérêt pour les industries d'application des colorants. Ce sont ces faits et les progrès qui résultent de leur découverte que nous voudrions envisager plus particulièrement dans les lignes qui vont suivre. Ajoutons que nous n'avons pas la prétention de parler de tous les progrès qui ont pu être réalisés dans la direction indiquée; nous voudrions seulement montrer par quelques exemples quel a été ces derniers temps le but vers lequel se sont dirigés les efforts des fabricants de matières colorantes.

Avant de dire quelques mots des causes de la stagnation apparente dans la chimie des matières colorantes, nous rappelle rons d'abord quelques définitions nécessaires à la compréhension de notre exposé.

Un groupe chromophore est un groupe qui, introduit dans une molécule, fait apparaître la couleur; citons le groupe nitroso (—N=O), le groupe azoïque (—N=N—), le groupe carbonyle

$$\begin{pmatrix} -C-\\ \parallel\\ O \end{pmatrix}$$
 etc.

Un chromogène est une molécule colorée par suite de la présence d'un groupe chromophore, mais non colorante, c'est-àdire dépourvue d'affinité pour la fibre; comme exemples, citons l'azobenzène ou l'anthraquinone:

 C_6H_5 —N—N— C_6H_5 azobenzène

anthraquinone

Ces corps ont une couleur intense mais ne se fixent pas sur la fibre. Le pouvoir tinctorial, c'est-à-dire l'affinité pour la fibre, est dû à la présence de groupes auxochromes. Ce sont là les groupes amino (—NH₂), hydroxyle (—OH), sulfonique (—SO₃H), etc. Au point de vue chimique, ils sont caractérisés par la facilité avec laquelle ils donnent lieu à la formation de combinaisons salines. Ces groupes agissent non seulement sur les propriétés tinctoriales, mais aussi sur la nuance des colorants.

Par conséquent, pour créer de nouveaux colorants, on peut soit synthétiser des groupes chromophores ou des chromogènes nouveaux, soit introduire dans des molécules colorées connues des groupes auxochromes nouveaux. La position des groupes auxochromes joue aussi un grand rôle dans les propriétés des matières colorantes.

La chimie des matières colorantes organiques repose entièrement sur celle des dérivés des produits de distillation de la houille. Ces produits sont nombreux, mais leur nombre est cependant limité. Limitées aussi sont les transformations chimiques rentables qu'on peut leur faire subir; aussi ne faut-il pas s'étonner de voir les chimistes s'arrêter sur les positions conquises après avoir épuisé successivement chaque matière première et ses transformations faciles à réaliser. On ne voit plus surgir de nouvelles classes de colorants, caractérisées par des groupes chromophores rouveaux; aucun chromogène inédit n'est apparu depuis longtemps. On ne s'intéresse plus beaucoup

à l'augmentation de la gamme des nuances déjà si richement dotée; on tend bien plus à perfectionner les colorants au point de vue de leur solidité et de la facilité de leur emploi. En d'autres termes, les progrès réalisés de nos jours dans ce domaine ont trait surtout à des procédés de teinture. Ces innovations sont basées essentiellement sur deux principes, soit sur l'introduction, dans des positions nouvelles, de groupes auxochromes connus, soit sur l'emploi de groupes auxochromes nouveaux. On comprend quel intérêt peut avoir pour les fabricants de matières colorantes l'utilisation de ces nouveautés dans les industries d'application.

* *

On sait que des groupes hydroxyle et carboxyle ou azoïque bien placés nous permettent de teindre sur mordants. Ce procédé repose sur le fait que certains oxydes métalliques (oxyde de fer, de chrome, d'alumine, etc.) se combinent sur la fibre à certaines matières colorantes en produisant des combinaisons à couleur très intense et d'une grande solidité.

Arrêtons-nous à ce point; on connaît la vogue très grande des colorants ortho-oxy-azoïques qui sont d'une préparation très simple et qui donnent des teintures très solides. Rappelons seulement le *noir ériochrome* de Geigy qui répond à la formule suivante:

$$NO_2$$
 SO_3H

$$OH$$

$$N = N$$

Ce colorant, combiné à l'oxyde de chrome, fournit un des noirs les plus utilisés pour la laine. Mais l'emploi des colorants à mordants nécessite toujours deux opérations, l'une destinée à introduire sur la fibre l'oxyde métallique, l'autre ayant pour but la fixation de la matière colorante. Dans le cas qui nous intéresse, il faut avoir recours soit à un chromatage de la laine avant la teinture, soit à un traitement au bichromate de potasse postérieur à la teinture.

C'est rendre un grand service aux teinturiers que de supprimer la nécessité d'une double opération pour l'utilisation des colorants à mordants. La Société pour l'industrie chimique à Bâle a réussi à préparer des colorants à mordants, auxquels on incorpore directement, au cours de leur fabrication, l'oxyde de chrome nécessaire à la teinture. Cet oxyde est-il contenu comme colloïde ou comme combinaison complexe dans ces produits, c'est ce qu'on ignore.

Les colorants basés sur ce principe ont été lancés sous le nom de colorants néolane. Ils possèdent une grande vivacité de ton; ils sont aussi brillants que les colorants acides et aussi solides que les anciens colorants à mordants. Quelques-uns d'entre eux sont constitués selon le schéma suivant:

Le noyau de β -naphtol peut être chloré ou bromé; ce sont alors des colorants bleu-verdâtre, gris ou noirs ¹.

En remplaçant le β -naphtol par des sulfonamides de la naphtaline², on obtient des bleus:

$$\begin{array}{c|c} OH & SO_2NH_2 \\ \hline N=N- \\ \hline -OH \\ \hline SO_3H \end{array}$$

Les colorants néolane représentent un progrès sensible dans une classe de colorants qui semblait ne plus devoir connaître une grande nouveauté.

¹ D. R. P., **35**0697,

² E. P., 207162.

Un problème de teinture qui a beaucoup préoccupé les chimistes est celui de la fixation des colorants sur la soie artificielle à base d'acétate de cellulose.

Cette fibre est très peu perméable à l'eau; au point de vue textile, c'est là un avantage sur les autres soies artificielles, mais c'est aussi un très gros inconvénient pour la teinture.

La teinture de la soie artificielle à base d'acétate de cellulose semble être un phénomène physique de dissolution du colorant dans la fibre. On ne peut guère admettre dans ce cas qu'il y ait formation d'une combinaison chimique entre colorant et substratum, comme c'est probablement le cas dans la plupart des phénomènes de teinture. En effet, le point d'attache chimique des colorants dans les dérivés de la cellulose est constitué par les groupes hydroxyle libres de ces derniers. Or, dans l'acétate de cellulose, tous les hydroxyles sont rendus inactifs par l'acétylation. Ce fait explique la différence entre cette soie artificielle et les autres fibres obtenues à partir de la cellulose. Les colorants sulfonés, en particulier, qui sont les colorants les plus courants, ne se fixent pas du tout sur l'acétate de cellulose.

Aussi quelques procédés de teinture de cette fibre reposent-ils sur sa désacétylation partielle. D'autres sont basés sur l'adjonction, au bain de teinture, de dissolvants de l'acétate de cellullose ou de certains colloïdes.

Green et Saunders, aidés par la British Dyestuffs Corporation, ont tourné ces difficultés d'une façon très remarquable. Leurs colorants, les *ionamines*, sont solubles dans l'eau, mais se décomposent au fur et à mesure de la teinture en donnant des molécules insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'acétate de cellulose.

Au point de vue chimique, ces nouveaux colorants sont constitués de la façon suivante: une amine secondaire aromatique est condensée avec la combinaison bisulfitique de l'aldéhyde formique 1:

$$\begin{split} {\rm R-NH-C_2H_5+HO-CH_2-SO_3Na=H_2O+R-N-C_2H_5} \\ &\qquad \qquad {\rm CH_2-SO_3Na} \,. \\ ({\rm R=C_6H_5-}\,, \quad {\rm H_3C-C_6H_4-}\,, \quad {\rm etc.}) \end{split}$$

¹ Voir p. ex. E. P. 212 030.

Le groupe —SO₃Na n'est fort probablement pas un groupe sulfonique; nous ne pouvons pas faire entrer dans le cadre de cet article une discussion de ce point.

Cette amine « \omega-sulfonée » est copulée avec un sel de diazonium, par exemple avec le diazorque de la paranitraniline. Le groupe nitro est réduit en groupe amino. On obtient ainsi le colorant amino-azorque suivant, soluble dans l'eau grâce à la présence de la fonction sulfonique:

On teint en bain acide. Dans ces conditions, le groupe sulfonique est éliminé avec régénération d'aldéhyde formique, de bisulfite et du colorant amino-azoïque suivant, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acétate de cellulose dans lequel il se dissout au fur et à mesure de sa mise en liberté:

$$\mathbf{H_2N} - \mathbf{C_6H_4} - \mathbf{N} \, \equiv \, \mathbf{N} - \mathbf{C_6H_4} - \mathbf{NHC_2H_5} \ .$$

L'application de ce procédé ingénieux est limitée aux colorants amino-azoïques simples qui seuls possèdent une solubilité suffisante dans l'acétate de cellulose. Ces colorants sont tous jaunes. On peut cependant étendre la gamme des couleurs par le procédé suivant. Le groupe amino primaire du colorant fixé peut être diazoté sur la fibre et le diazoïque résultant peut être copulé avec un phénol comme la résorcine, le β -naphtol, etc. Cette opération entraîne encore l'avantage d'améliorer la solidité des teintures, les disazoïques obtenus ainsi étant moins solubles et plus stables à l'air et à la lumière que les mono-azoïques primitifs.

Des colorants teignant aussi la soie artificielle à l'acétate de cellulose sont ceux que la British Dyestuffs Corporation a décrit récemment ¹; ils forment peut-être quelques-uns des colorants lancés dans le commerce sous le nom de colorants duranols.

¹ E. P., 207 711.

On les obtient en condensant des chloro- ou des bromoanthraquinones avec l'acide anthranilique. Ainsi la 1,5-dichloroanthraquinone, condensée avec l'acide anthranilique, donnera le colorant suivant:

qui est un violet rougeâtre.

On peut aussi condenser des amino-anthraquinones avec le sulfochlorure de l'acide salicylique.

Il est intéressant de rapprocher du principe de la teinture par les ionamines celui que la maison Durand et Huguenin de Bâle a appliqué dans son indigosol O aux colorants à cuve. Dans les colorants à cuve, on a affaire à des corps totalement insolubles dans l'eau; par réduction en solution alcaline cependant, ils sont transformés en substances incolores solubles dans l'alcali et susceptibles de se fixer dans cet état sur la fibre; par oxydation subséquente, ces leucodérivés sont transformés dans les colorants primitifs. Ce procédé présente un inconvénient, l'obligation de travailler en milieu alcalin, ce que la fibre animale, la laine, supporte mal. Certains colorants à cuve, nécessitant une cuve très alcaline, ne peuvent de ce fait être utilisés pour la teinture de la laine.

Pour tourner cette difficulté, on a cherché à obtenir des leucodérivés sous une forme soluble en milieu neutre ou légèrement acide et présentant toujours la propriété d'être transformée en colorant par oxydation. Deux chimistes de la maison que nous venons de mentionner. MM. Bader et Vaucher, y ont réussi en appliquant à la teinture les éthers sulfuriques du leuco-indigo. Pour les préparer, on traite le leuco-indigo par l'acide chlorosulfonique en solution pyridique. Le sel de pyridine ainsi préparé est transformé en sel de sodium de la formule 1:

Ce corps, appelé *indigosol O*, est incolore, soluble dans l'eau et parfaitement stable. Soumis à l'action d'un oxydant approprié, il régénère l'indigo avec un excellent rendement. Cette réaction peut s'interpréter de la façon suivante:

O-SO₃Na
$$C - C - C + H2O + \frac{1}{2}O2 =$$
indigosol O
$$C - SO3Na - O - SO3Na - O - SO3Na + O - SO3Na$$

L'oxydation se fait soit avec le chlorure ferrique, soit avec l'acide nitreux produit au moyen d'acide sulfurique et de nitrite de sodium.

¹ M. Bader. Chimie et Industrie, No spécial de mai 1924, p. 455.

La teinture à l'indigo au moyen de l'indigosol se fera donc de la façon suivante: on imprègnera la fibre d'une solution d'indigosol, on sèchera et oxydera ensuite en passant dans un bain oxydant.

On peut ainsi teindre très facilement la laine; ce principe, appliqué à d'autres colorants à cuve, permettra de les employer pour les fibres animales.

L'indigosol rendra encore de très grands services dans l'impression des tissus; dans ce résumé, nous ne pouvons pas entrer dans des détails.

Voilà donc trois cas typiques du développement actuel de la chimie des matières colorantes organiques; aucun d'entre eux ne nous montre un nouveau groupe chromophore ou un nouveau chromogène. Leur importance pratique n'en est pas moins très grande; elle est due uniquement à l'introduction de nouveaux procédés de teinture.

Ce point, qui peut paraître secondaire à ceux qui ne sont pas spécialisés dans la chimie des colorants, a une énorme importance, car c'est de lui que dépend pour beaucoup la vogue d'un colorant.