Масляная живопись — одна из живописных техник, использующая краски с растительным маслом в качестве основного связующего вещества.

В промышленности выпускают масляные краски двух видов: так называемые густотёртые (пастообразные) и готовые к употреблению (жидкие). При получении густотёртых масляных красок сначала готовят в смесителе однородную пигментную пасту, а затем растирают её на краскотёрках. Готовые к использованию масляные краски получают путём разбавления густотёртых красок олифой.

Помимо масляных красок общего назначения, важное значение имеют также художественные масляные краски, которые готовят растиранием пигментов в отбелённом рафинированном [льняном масле](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9B%D1%8C%D0%BD%D1%8F%D0%BD%D0%BE%D0%B5_%D0%BC%D0%B0%D1%81%D0%BB%D0%BE) (иногда с добавками [орехового](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D1%80%D0%B5%D1%85%D0%BE%D0%B2%D0%BE%D0%B5_%D0%BC%D0%B0%D1%81%D0%BB%D0%BE) и [подсолнечного](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BE%D0%B4%D1%81%D0%BE%D0%BB%D0%BD%D0%B5%D1%87%D0%BD%D0%BE%D0%B5_%D0%BC%D0%B0%D1%81%D0%BB%D0%BE)). Эти масляные краски наносят на предварительно загрунтованные [холст](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D0%BE%D0%BB%D1%81%D1%82) или древесину.

 Они не изменяют своего цвета и светлоты после высыхания (если нет пожухания), на поверхность могут наноситься как толстым (корпусным) слоем, так и тонким лессировочным слоем (как в акварели). В живописи используют в основном неорганические красящие вещества, как более стойкие, реже — органические. Существуют пигменты природного происхождения и приготовленные искусственным путем. В масляной живописи связующим для красок служат специально приготовленные высыхающие растительные масла. В производстве современных масляных красок употребляют главным образом льняное масло, а для некоторых красок — ореховое, а также маковое и подсолнечное масла. В отличие от льняного, они меньше желтеют, но зато при высыхании образуют менее долговечные пленки. Высыхание масла — сложный процесс, связанный с окислением, который длится очень долго.

 В древнейшие времена художники применяли исключительно красящие вещества, встречающиеся в природе в виде различных минералов: малахит, азурит, аурипигмент, лазурит (ляпис-лазурь) и всевозможные цветные земли. Кроме того, они использовали красящие вещества органического происхождения, которые добывались из различных растений и простейших животных организмов - моллюсков, червячков.

Но со временем многие натуральные пигменты были вытеснены искусственными. Так, например, синюю краску ультрамарин, ценившуюся дороже золота (ее получали из минералов лазурита), в Х1Х веке заменил дешевый искусственный ультрамарин.

Земляные краски добываются из природных земельных металлов и камней:, охра, умбра, сиенская земля, глауконит. Речь идет о соединениях железа и марганца, чаще всего смеси имеют характерную окраску, соответствующую месту добычи. Земляные краски отличаются спокойным, мало светящимся и «землистым» цветовым оттенком. Подобные краски всегда не ядовиты.

Из натуральных красящих веществ сохранили свое значение лишь земляные пигменты.
Они добываются обычно при разработке открытых карьеров.
Добытые породы высушивают, измельчают и подвергают сепарации, отделяя наиболее мелкие частицы.
Эти пигменты прочны, устойчивы к атмосферному воздействию, к свету. Они имеют не яркие, но самые разнообразные оттенки, а называются обычно по месту, где впервые был найден или добывается похожий по цвету пигмент: сиена натуральная, умбра натуральная, феодосийская коричневая, хотьковская коричневая, кудиновская коричневая, серпуховская красная, шахназарская красная, агаракская красная, гутанкарская фиолетовая, звенигородская черная, подольская черная, а также волконскоит, охры - светлые, золотистые и темные, марсы коричневые - темный и светлый.
Земляные краски известны с давних времен. Так, охрами, стертыми на животных жирах, рисовал силуэты животных еще первобытный человек.

Некоторые земляные пигменты подвергаются термической обработке (прокаливанию при различных температурах), в результате чего они приобретают новые оттенки. Таким образом, из охры светлой получают охру красную, из сиены и умбры натуральной - сиену и умбру жженую.

Большую часть палитры современных красок составляют искусственные неорганические пигменты. Они отличаются постоянным химическим составом и структурой, яркостью и чистотой цвета, который, как и в естественных пигментах, обусловлен соединениями различных металлов. Поэтому их еще называют искусственными минеральными пигментами.

Краски изготовлялись из окрашенной мягкой породы. Художник растирал породу в порошок костью и камнем, а затем смешивал этот порошок с животным жиром. Краску хранили в полых костях животных, концы которых затыкались комками жира. Зеленой и голубой краски древние живописцы не знали, так как пород такого цвета им не попадалось.

Органические пигменты уступают по прочности минеральным. Поэтому в масляной живописи они используются очень редко, применяются только искусственные органические пигменты, которые обладают достаточной прочностью и не могут быть заменены неорганическими из-за яркости, оригинальности оттенков, а также высоких лессирующих свойств (прозрачности). К ним относятся: краплак, голубая и зеленая ФЦ, тиондиго розовая и черная.

Из сырья растительного и животного происхождения прокаливанием получают черные пигменты: кость жженую, персиковую и виноградную черные.

Из пигментов могут быть приготовлены любые художественные краски: их можно смешать с клеем, яичным желтком, воском. Поэтому технику живописи определяют не пигменты, а связующие вещества: эмульсия (яичная, казеиновая, масляная, ПВА) - темперная живопись, воск - энкаустика. В масляной живописи связующим для красок служат специально приготовленные высыхающие растительные масла. В производстве современных масляных красок употребляют главным образом льняное масло, а для некоторых красок - ореховое, а также маковое и подсолнечное масла. В отличие от льняного, они меньше желтеют, но зато при высыхании образуют менее долговечные пленки. Высыхание масла - сложный процесс, связанный с окислением, который длится очень долго.



Из натуральных красящих веществ сохранили свое значение лишь земляные пигменты. Они добываются обычно при разработке открытых карьеров. Добытые породы высушивают, измельчают и подвергают сепарации, отделяя наиболее мелкие частицы. Эти пигменты прочны, устойчивы к атмосферному воздействию, к свету. Они имеют не яркие, но самые разнообразные оттенки, а называются обычно по месту, где впервые был найден или добывается похожий по цвету пигмент: сиена натуральная, умбра натуральная, феодосийская коричневая, хотьковская коричневая, кудиновская коричневая, серпуховская красная, шахназарская красная, агаракская красная, гутанкарская фиолетовая, звенигородская черная, подольская черная, а также волконскоит, охры — светлые, золотистые и темные, марсы коричневые — темный и светлый.

Земляные краски известны с давних времен. Так, охрами, стертыми на животных жирах, рисовал силуэты животных еще первобытный человек.

Некоторые земляные пигменты подвергаются термической обработке (прокаливанию при различных температурах), в результате чего они приобретают новые оттенки. Таким образом, из охры светлой получают охру красную, из сиены и умбры натуральной — сиену и умбру жженую.

Большую часть палитры современных красок составляют искусственные неорганические пигменты. Они отличаются постоянным химическим составом и структурой, яркостью и чистотой цвета, который, как и в естественных пигментах, обусловлен соединениями различных металлов. Поэтому их еще называют искусственными минеральными пигментами.

Органические пигменты уступают по прочности минеральным. Поэтому в масляной живописи они используются очень редко, применяются только искусственные органические пигменты, которые обладают достаточной прочностью и не могут быть заменены неорганическими из-за яркости, оригинальности оттенков, а также высоких лессирующих свойств (прозрачности). К ним относятся: краплак, голубая и зеленая ФЦ, тиондиго розовая и черная.

Из сырья растительного и животного происхождения прокаливанием получают черные пигменты: кость жженую, персиковую и виноградную черные.

Пигменты, в отличие от различных красителей, например, тех, которыми красят ткани, не растворяются в воде, связующем и органических растворителях.

Из пигментов могут быть приготовлены любые художественные краски: их можно смешать с клеем, яичным желтком, воском. Поэтому технику живописи определяют не пигменты, а связующие вещества: эмульсия (яичная, казеиновая, масляная, ПВА) — темперная живопись, воск — энкаустика.

Старые мастера 15-17 веков использовали для приготовления красок не чистые масла, а их соединения со смолами (копал, янтарь, мастикс). Это замедляло старение связующего и обеспечивало более равномерное и быстрое высыхание красочного слоя. Но краски, содержащие в большом количестве смолы, или уплотненное масло, быстро загустевают и не могут долго храниться. Поэтому при фабричном производстве красок применяют малообработанные масла, в некоторых случаях с небольшими добавками смол или воска (воск повышает пастозность красок).

Количество содержащегося в красках связующего тоже влияет на скорость высыхания. Каждый пигмент в зависимости от плотности дисперсности (степени измельчения), а также способность смачиваться маслом имеет определенную маслоемкость. ( На производстве нужное количество масла для той или иной краски определяют по таблице маслоемкости). Готовая краска должна иметь такую густоту, чтобы ее легко можно было выдавить из тюбика. Если в краске мало масла, она выдавливается с трудом, если много — течет и расплывается. Чтобы избавиться от лишнего масла, перед работой краску надо выдавить на бумагу или картон. Иногда масло отлаивается от пигмента — это означает, что пигмент и связующее не образовали достаточно прочную взвесь. Чтобы избежать этого, при приготовлении красок пигмент и связующее не просто перемешивают, а тщательно растирают. Сейчас эту работу выполняют на заводах специальные машины, а в старину сам художник или его ученики. Тогда краски растирались на каменной плите курантом, который имел грушевидную форму, с плоским основанием. Для его изготовления шли самые твердые сорта камня: порфир или гранит.

Палитра художника, какой бы многоцветной она ни была, не может сравниться с цветовым богатством природы. Известно, что живописцы Древней Греции использовали краски только четырех цветов: белую, желтую, черную и красную. Но и такой ограниченный набор не мешал античным мастерам добиваться большой выразительности в живописи.

Лучшие краски содержат всего один пигмент в максимальной концентрации. Но иногда, чтобы заменить токсичный, неустойчивый или дорогой пигмент, краску смешивают из нескольких пигментов. Часто такие краски смешиваются для того, чтобы придать красочному слою прозрачность там, где оригинал укрывист. Хотя большинство красок, полученных подобным способом, уступают оригиналу в чистоте и яркости, случается, что грамотно подобранная смесь ярче и чище оригинала. Единственное — в таких красках ни в коем случае не должно быть белил, так как краска будет абсолютно непригодна для темных глубоких смесей.

Для производства масляных красок наиболее популярно льняное масло. Лучшим маслом считается масло холодной выжимки. Качественное льняное масло имеет золотистый цвет и не имеет запаха. Для белой и холодных красок часто используется маковое масло, так как оно почти бесцветно, но основанные на нём краски дольше сохнут и могут потрескаться.

На свету и в присутствии воздуха масло «окисляется» и затвердевает, образуя прозрачную водоустойчивую пленку, удерживающую пигменты. Этот процесс не прекращается в течение 2-3 лет, за которые картина сначала существенно прибавляет в весе, а затем снова его теряет, но «подсохнуть» масло успевает за 4-12 дней. Полностью сухое масло очень хрупко и легко трескается при малейшем изгибе.

Чаще всего масляными красками пишут на льняном или хлопковом холсте, или на деревянной панели. Чтобы писать масляными красками на холсте, дереве, картоне или другом каком-либо основании, на него сначала наносят грунт, чтобы воспрепятствовать вытеканию масла из красок, обеспечить лучшее сцепление красочного слоя с поверхностью холста и придать основанию определенную фактуру и цвет.

Чтобы разбавить краску или сполоснуть кисточку, используют скипидар или любой другой растворитель — достаточно чистый, чтобы полностью испариться, не оставляя жирных пятен или других загрязнителей, способных испортить краску. Сильно разбавлять краску нельзя, так как она может не прилипнуть к предыдущему слою, если в ней не содержится достаточно масла. Минеральные растворители могут способствовать выцветанию краски. В верхних слоях картины для разжижения краски лучше использовать небольшое количество льняного масла.

Растворитель для мытья кисточки не выливают, а держат в специальной баночке с двойным дном — второе дно с отверстиями. Пигменты постепенно оседают на дно сквозь отверстия, и растворитель можно использовать снова, не боясь побеспокоить осевшую на дно грязь. Кисточку перед мытьем тщательно вытирают тряпкой. После мытья растворителем кисточки моют теплой водой с шампунем и тщательно вытирают, перед тем как убрать. Хранят кисточки обычно ставя вертикально в стакане, головой вверх, чтобы они быстрее высыхали и не теряли форму.



В XV веке открыли, что масло особенно эффективно связывает краски. С тех пор живопись маслом стала наиболее популярной техникой. Краски наносят на предварительно грунтованную основу -стену, деревянную доску, холст, бумагу, шелк, слоновую кость, металл, камень. Готовую картину обычно покрывают лаком, прозрачным раствором на масляной, бензиновой, смоляной основе, который позволяет ее лучше сохранить.

В 1430-х гг. в тогдашней Фландрии, принадлежавшей герцогу Бургундскому (нынешние Бельгия и Нидерланды), начал развиваться совершенно новый стиль живописи. Подобно Италии, Фландрия была краем процветающих городов. Именно этому факту многие приписывают реалистичный, лишенный подчеркнутого аристократизма стиль местного искусства. И так же, как в Италии, расцвету фламандской живописи способствовало важнейшее техническое нововведение - масляные краски. Растертые с растительным маслом пигменты значительно превосходили по яркости преобладавшую тогда в живописи темперу, основой которой служил быстро сохнущий яичный желток. И если писать темперой и создавать фрески надо было быстро, не вдаваясь в мелкие детали, то масляные краски можно было накладывать слой за слоем, добиваясь удивительных живописных эффектов. С тех пор любой художник, стремившийся к совершенству, неизменно отдавал предпочтение масляной живописи.

Широкое применение в Европе масляная живопись получила в начале XV века благодаря искусству нидерландского живописца Яна ван Эйка.

В 1-й трети 15 века получает распространение станковая Масляная живопись после усовершенствования её Я. ван Эйком. С 16 века Масляная живопись является ведущей техникой в живописи .Вазари называет изобретателем масляной живописи, нидерландского живописца Яна ван Эйка - мастера первой половины XV века.

 Однако ряд ученых указывает, что масляные краски и лаки были известны раньше и в Европе, и в Азии (в Китае). В средние века для раскраски статуй пользовались масляными красками. Однако эти возражения не умаляют исторического значения Яна ван Эйка. Точно мы не знаем сущности его нововведения: может быть, он употреблял льняное или ореховое масло, прибегая к соединению масла и темперы в прозрачных лессировках - во всяком случае, именно только с ван Эйка масляная живопись становится самостоятельным методом, стилистической основой нового живописного мировосприятия.

Характерно, что итальянские живописцы в течение всего XV века независимо от ван Эйка экспериментируют с маслами и лаками, но настоящее развитие масляная живопись получает в Италии только в конце XV века, когда Антонелло да Мессина привозит в Венецию рецепты нидерландского живописца. Полный перелом происходит в североитальянской живописи в творчестве Джованни Беллини, который использует уроки Антонелло и в сочетании масляных красок с темперой находит стимул для своего глубокого, горячего, насыщенного колорита. А в следующем поколении венецианских живописцев, в мастерских Джорджоне и Тициана, происходит окончательное освобождение масляной живописи от всяких традиций темперы и фрески, открывающее полный простор для колористической фантазии живописцев.

**Краска и техника крашения.**

С древнейших времен люди применяли некоторые минеральные, растительные, животные и неорганические краски. Для наскальной и стенной живописи в Египте применялись земляные краски, а также искусственно полученные окрашенные окислы и другие соединения металлов. Особенно часто применяли охру, сурик, белила, сажу, растертый медный блеск, окислы железа и меди, кобальт и свинцовую глазурь. Так, *египетская лазурь*, изготовление которой описано Витрувием, состояла из песка, прокаленного в смеси с содой и медными опилками в глиняном горшке.

Наряду с минеральными красками в Египте даже в глубокой древности население использовало растворимые природные красители. Имеются циновки, окрашенные в красный цвет. В это время были известны способы не только прямого, но и протравного крашения. В качестве источников красителей использовали растения: алканну, вайду, куркуму, марену, сафлор, а также и некоторые животные организмы.

Алканна – род многолетних растений семейства Asperifoliaceae, близких к известной у нас медунице. Наиболее интересна A. tinctoria, фиолетово-красный корень которой содержит смолистое красящее вещество, растворяющееся, например, в маслах, с образованием раствора яркого красно-малинового цвета. Краситель, растворенный в водном растворе соды, окрашивает его в голубой цвет, но при подкислении он выпадает в виде красного осадка. Дает окраску, но весьма непрочную.

Вайда (синильник) – один из видов растений рода Isatis, к которому принадлежит также и знаменитая индигофера. Образует синюю краску. Как выяснилось уже в конце XIX века, в состав лучшего индийского «индиго», полученного из индигоферы, входит не только синий краситель – индиготин, но и красный – индигорубин. В видах рода Isatis количество индигорубина различно, и из растений, где его мало или вовсе нет, выделяется синий краситель унылого цвета, именно поэтому ярко окрашивающее индиго из Индии ценилось особенно дорого, но доставка его была нелегка. Согласно Геродоту, на территории Палестины имелись значительные плантации вайды. Ею окрашена туника Тутанхамона.

Куркума – многолетнее травянистое растение семейства имбирных. Для крашения использовали желтый корень С. longa. Краситель легко экстрагируется содой с образованием красно-бурого раствора; окрашивает в желтый цвет без протравы и растительные волокна, и шерсть. Легко изменяет цвет при малейшем изменении кислотности, бурея от щелочей, даже от мыла, но так же легко восстанавливает яркий желтый цвет в кислоте. Нестоек на свете.

Марена красильная – хорошо известное растение, толченый корень которой носил название крапп. Содержащийся в краппе ализарин давал с железной протравой фиолетовые и черные выкраски, с алюминиевой – ярко-красные и розовые, а с оловянной – огненно-красные. В Египте этот краситель был в большом ходу.

Сафлор – однолетнее травянистое растение с яркими оранжевыми цветками, из лепестков которых изготовляли краски – желтую и красную, легко отделяемые друг от друга с помощью уксуснокислого свинца. Несмотря на относительную нестойкость к свету и мылу, сафлор использовали для прямого, без протравы, окрашивания хлопка в желтый или оранжевый цвет.

Кермес – этот краситель получали из особого насекомого – дубового червеца, паразитирующего на разновидности дуба, произрастающей в Средиземноморье. Для приготовления красителя самок насекомых в определенное время собирали (в Испании, например, это делали в июне), умерщвляли уксусом, выдерживали на солнечном свету и высушивали. Красящее начало растворимо в воде, от кислоты желтеет, а от щелочи приобретает фиолетовый цвет. С алюминиевой протравой дает кроваво-красный цвет, с железной – фиолетово-серый, с медной и винным камнем – оливково-зеленый, с оловянной и винным камнем – канареечно-желтый. С железным купоросом дает черный цвет. Согласно Плинию, половина податей, выплачиваемых Испанией Риму, погашалась поставками кермеса.

Пурпур – самая знаменитая краска древности. Источником ее служил напоминающий мидию двустворчатый моллюск рода мурекс, обитавший на отмелях острова Кипр и у финикийского побережья. Образующее краску вещество находится в маленькой железе в виде мешочка, из которого выдавливали студенистую бесцветную массу с сильным чесночным запахом. При нанесении на ткань и высушивании на свету вещество начинало менять окраску, последовательно становясь зеленым, красным и, наконец, пурпурно-красным. После простирывания с мылом окраска становилась ярко-малиновой. Из 12 000 моллюсков получали 1,5 г сухого красителя.

Краски органические естественные. — Красящие вещества весьма распространены в природе и многие естественные органические К. до сих пор употребляются в больших количествах в красильном и ситцепечатном деле. Наибольшее количество красящих веществ извлекается из растений; пигмент находится или в листьях, стеблях и цветах (индиго, сафлор), или в коре (кверцитрон), или в древесине (кампеш, желтое дерево), или же в корне (крапп, куркума). В означенных частях растений пигмент большей частью не находится в свободном состоянии, а выделяется только или под влиянием воздуха, или при ферментации. Большинство естественных пигментов имеют характер слабых кислот, поэтому закрепляются на волокнах только при содействии протрав и, что в особенности характерно, не обладают достаточной прочностью по отношению к свету. В особенности это справедливо по отношению к древесным краскам. Извлечение пигментов из растений и приготовление экстрактов производится путем последовательных измельчения, ферментации, экстракции и выпарки (см. Дерево красильное).

Из красных естественных К. наибольшее значение имеют: красное дерево, сандал, крапп, кошениль, орсейль, орлеан и сафлор. *Красное дерево* (см.) представляет древесину деревьев семейства Caesalpinia, содержит красящее начало бразилин, под влиянием воздуха образующее пигмент бразилеин, и, как самостоятельная К., по своей малой прочности, значения не имеет. Лучший сорт *сандала* (см.) назыв. калиатур. От красного дерева отличается цветом и структурой и содержит до 16% пигмента, санталина. Сандал дает более прочное, чем красное дерево, окрашивание и употребляется для окрашивания грубых шерстяных тканей, причем протравой служат квасцы. Для воспроизведения красивого и прочного красного цвета еще не так давно огромное значение имел *крапп* (см.). *Сафлор* представляет высушенные цветы Carthamus tinctorius, культивируемого в Египте, Персии и южной Европе. Пигмент сафлора, картамин, содержится в цветках в количестве 3—6%. Сафлор применяется для окрашивания хлопка и шелка в красный и розовый цвет, и хотя это окрашивание само по себе не отличается большой прочностью, но все же прочнее эозинов. *Орсейль* (синон. персио, кудбир, красное индиго) приготовляется из различных пород лишаев (Rocella tinctoria, Rocrlla fuciformis), произрастающих в Занзибаре, Цейлоне и Мозамбике. Красящее начало, орсеин, представляет смесь сложных фенолов. Употребляется исключительно для окрашивания шерсти в лиловый и фиолетовый цвета. Из лишаев приготовляется также и другое красящее вещество, так назыв. «французский пурпур». Довольно большое значение имеют красные К. животного происхождения: *кошениль* (см.), *кермес* (см.) и *лак-дэй* (см.). Желтый цвет весьма распространен в природе и из очень большого числа желтых растительных пигментов некоторые сохранили свое значение и поныне, несмотря на конкуренцию искусственных К. *Желтое дерево* (см.) не имеет самостоятельного значения и употребляется, главным образом, для смешанных цветов; то же самое справедливо и для *фустика* или *физетового дерева* (см. Желтое дерево). *Кверцитрон* (см.), с введением в красильную практику искусственных пигментов, не потерял своего значения и до сих пор представляет совершенно самостоятельную К. и употребляется в значительных количествах, в особенности в ситцепечатном деле. *Куркума* (см.), а также *вау* или *церва* (см. Bay) имеют ограниченное применение. *Грушка* (см.) или персидская ягода представляет плод различных видов Rhamnus. Красящее начало грушки представляет, по исследованиям Либерманна, глюкозид ксанторамнин, распадающийся при нагревании с кислотами на пигмент рамнетин и изодульцит. *Аннато* или *орлеан* (син. року) приготовляется из оболочек плода кустарниковидного дерева Bixa orellana, распространенного в Вестиндии и Южной Америке. В продажу поступает проферментировавший, сгущенный сок из оболочек плода в виде желто-красной пасты консистенции коровьего масла или в виде твердых плиток. Орлеан содержит два пигмента: желтый ореллин и красный биксин. Употребляется при окрашивании шелка и в очень значительных количествах, для подкрашивания масла и сыра. Из синих пигментов наибольшее значение имеют, конечно, *индиго* (см.) и *кампеш* (см.). *Вайда* (см.) прежде, до открытия Америки, имевшая в Европе очень большое значение, ныне его совсем потеряла и употребляется лишь в незначительном количестве в кубовом крашении. *Лакмус* (см.), для приготовления которого употребляются лишай Lecanora orcina, L. dealbata, L. parella, в красильной практике значения не имеет. Из зеленых естественных пигментов большого практического значения не имеет ни один, несмотря на то, что зеленый цвет самый распространенный в природе. *Хлорофилл* (см. Зеленые краски) употребляется для подкрашивания жиров и различных пищевых веществ, а также духов, и с цинковой протравой дает очень красивое, хотя и очень непрочное, окрашивание. *Ло-као* или китайская зелень, как пигмент, тоже мало употребляется. Коричневые или бурые естественные К. имеют уже очень большое значение в практике красильного и ситцепечатного дела; в особенности это справедливо относительно *кашу* (см.). *Кино,* коричневое красящее вещество, очень похожее на кашу, приготовляется из различных растений. Бенгальское кино получается из Butea frondosa и Butea superba, восточно-африканское из Pterocarpus crinaceus, австрийское из Eucalyptus corymbosa и других видов эвкалиптового дерева. Красящее начало киноин, С14Н12О6. Употребляется подобно кашу в красильном и ситцепечатном деле, для воспроизведения коричневых оттенков.

Краски органические искусственные. — Развитие производства и применения искусственных органических К. тесно связано с историей научного исследования каменноугольной смолы. Изучая состав последней, Рунге в 1834 г. впервые нашел в ней анилин и фенол. Анилин, полученный уже ранее (1826) при сухой перегонке индиго, научились в сороковых годах приготовлять из бензола, также содержащегося в каменноугольной смоле, а искусственное получение его из нитробензола, по способу Зинина, и подробные исследования, произведенные Гофманном, совершенно разъяснили химическую природу этого вещества, сделавшегося одним из главных материалов при приготовлении искусственных органических К. Анилин дает при действии на него окислителей фиолетово-красные соединения. Применяя эту реакцию, Перкин в Англии, в 1856 г., впервые приготовил фиолетовую К., названную им мовеином и образующуюся при действии двухромовокалиевой соли и серной кислоты на анилин. Гофманн в 1858 г. получил подобную же К. действием четыреххлористого углерода на анилин, а в следующем 1859 г. Вергуэн, в Лионе, приготовил красную К., названную им фуксином, обработкой анилина хлорным оловом и стал приготовлять ее технически в больших размерах на фабрике Ренара. По справедливости, поэтому, Вергуэн должен считаться основателем промышленности искусственных органических или так назыв. смоляных К. Вслед за открытием фуксина начинается лихорадочная деятельность в области открытия новых К., исходя из составных частей каменноугольной смолы; открывают анилиновую синь и анилиновый фиолет, а в 1863 г. Гофманн доказывает, что эти К. суть производные розанилина, представляющего основание фуксина. В 1869 г. Гребе и Либерманн приготовляют искусственно ализарин из антрацена, находящегося в наименее летучих порциях каменноугольной смолы; в 1874 г. Байер открывает обширную группу фталеинов. В 1876 г. братья Эмиль и Отто Фишеры устанавливают химическое строение розанилина и производных из его К. и вслед за тем открывают способы приготовления красивой горькоминдальной зелени. Начиная с 1876 г. разрабатывается огромный ряд красивых и разнообразных азо-красок, а в 1884 г. открывают смоляные К., годные для прямого окрашивания хлопчатобумажных тканей. Открытие громадного числа красивых новых К. резко отразилось на производстве цветных и расцвеченных тканей, направив эти производства по совершенно новым путям. Красильщики, привыкшие работать по старым, эмпирически установленным рецептам, были вынуждены отказаться от многих своих приемов окрашивания и ознакомиться с результатами новейших научных исследований, что и привело их к блестящим успехам. Фабрикантами К. должны были сделаться научно-подготовленные химики, и тесная связь между чисто-научными химическими исследованиями и практикой красильного дела стала очевидной и неизбежной. Там, где эта связь наипрочнее укрепилась, как напр. в Германии и в Швейцарии, красильная промышленность наиболее развилась и дала наивыгоднейшие результаты. Развитие производства смоляных К. вызвало развитие переработки каменноугольной смолы, прежде имевшей весьма малую ценность и употреблявшейся только в ограниченном количестве как противогнилостное средство для пропитывания дерева. Ныне каменноугольная смола, получаемая как побочный продукт на газовых заводах, имеет для них высокую ценность и составляет их существенный побочный доход. Получив применение как материал для искусственных органических К., каменноугольная смола стала ныне доставляться не только светильногазовыми заводами, но и заводами кокса, на которых прежде попутно с коксом получаемую смолу не находили выгодным собирать, а просто сжигали в топках. Зато с введением смоляных К. в практику крашения значительно уменьшилось производство естественных органических К.: орсейля, сафрана, кошенили и особенно краппа. Еще в конце шестидесятых годов производство краппа на юге Франции, в Эльзасе и на Кавказе процветало в обширных размерах; ныне от него остались лишь ничтожные следы. В промышленности смоляных К. обращаются крупные капиталы; так, по данным, приводимым Каро, в 1882 г. всего производили смоляных К. на сумму в 80—90 миллионов марок, причем 2/3 этого количества было добыто в Германии; остальное в Англии, Франции и в Швейцарии. В 1890 г. одна Германия приготовила смоляных К. на 65 миллионов марок. Ныне в Германии работает 21 фабрика смоляных К. и на них занято более 10000 рабочих. На большинстве из этих фабрик существуют обширные, роскошно устроенные химические лаборатории, в которых значительное число научно-подготовленных химиков постоянно работает над решением многих сложных вопросов, относящихся к производству, и над открытием новых смоляных К., удовлетворяющих требованиям современного красильного дела. У нас, в России, пока еще не существует фабричного производства смоляных К. в широких размерах и почти вся их масса, потребляемая красильными и ситцепечатными фабриками, привозится к нам из Германии и отчасти из Англии, несмотря на высокую таможенную пошлину, которой обложен этот товар. Только немногие русские красильные и химические фабрики устроили у себя отделения, в которых приготовляют некоторые смоляные К., исходя из продуктов переработки каменноугольной смолы, покупаемых за границей. Так, напр., мануфактура Баранова и фабрика Рабенека в Ярославской губернии приготовляют искусственный ализарин из антрахинона, получаемого из Германии; кроме того, несколько филиальных отделений заграничных фабрик занимаются у нас превращением привозимых из-за границы готовых К. в продукты, более удобные для употребления в красильном деде. Не подлежит, однако, сомнению, что в будущем производству смоляных К. в России предстоит обширное развитие наряду с общим развитием у нас химической промышленности. Русские светильногазовые заводы доставляют громадную массу смолы, нужной для этого дела и не имеющей в настоящее время выгодного применения, а стоимость химических реактивов, необходимых для приготовления смоляных К., ныне у нас весьма высокая, конечно, значительно уменьшится по мере расширения деятельности русских содовых и других химических заводов и увеличения числа их. Кроме того, в России добывается продукт, весьма ценный как исходный материал для смоляных К.: колоссальные богатства нефти на Кавказе, перерабатываемые на керосин, дают попутно так называемый нефтяной остаток, из которого удобно и дешево готовится светильный газ, заменяющий более дорогой газ каменноугольный; при этом нефтегазовом производстве накопляется, как побочный продукт, смола, содержащая в своем составе бензол, толуол, а также антрацен и притом в довольно значительных количествах, не менее, чем каменноугольная смола. При постоянном возрастании числа нефтегазовых заводов в России предвидится накопление больших масс нефтегазовой смолы, которая найдет себе применение для получения материалов производства смоляных К. Число ныне приготовляемых искусственных органических К. или, как их также называют, пигментов — весьма велико и постоянно быстро увеличивается, по мере открытия и введения в практику новых К.; за немногими исключениями искусственные пигменты принадлежат к числу так называемых ароматических соединений, представляя собой производные бензола, нафталина, антрацена и хинолина. В нижеследующем кратком обзоре важнейших искусственных органических К. мы распределим их на следующие пять групп: 1) производные трифенилметана; 2) азо-пигменты; 3) антраценовые пигменты; 4) нитро-пигменты; 5) хинолиновые производные, сафранины, индулины и некоторые другие мало изученные К.

1. *Производные трифенилметана:* а) *розанилиновые* К. Исходными материалами для приготовления розанилиновых, или, как их также называют, анилиновых К. служат: анилин, толуидины, метиланилины и гомологи, добываемые из бензола и гомологичных ему углеводородов, содержащихся в наиболее легко летучих частях каменноугольной смолы. Прежде анилиновые К. готовили, исходя из сырого 50-ти или 90-ти процентного бензола, доставляемого фабриками, занимающимися переработкой каменноугольной смолы (см. Деготь каменноугольный); ныне почти всегда из сырого бензола сначала выделяют чистые углеводороды, бензол, толуол и ксилол, применяя для этой цели несколько раз повторенную дробную перегонку в сложных колонных перегонных аппаратах систем Савалля, Гекмана и др. Исходя из чистых углеводородов, получают более чистые пигменты и более значительный выход их. Углеводороды бензол и толуол превращают в нитросоединения, действуя на них смесью крепких азотной и серной кислот. Для этого в закрытый чугунный сосуд, снабженный мешалом, помещают предназначенный к нитрированию углеводород и к нему медленно приливают смесь азотной кислоты уд. в. 1,42—1,45 (2 ч.); и 66-ти градусной серной кислоты (1 ч.) вначале прибор охлаждают снаружи водой, под конец дают температуре подняться до 80—90°. Полученную жидкость перепускают в высокие железные цилиндры, где она, при стоянии в покое, разделяется на два слоя: внизу собирается серная кислота, содержащая только немного (ок. 1%) азотной — она с удобством служит для питания башни Гловера при производстве серной кислоты; а вверху собирается полученное нитросоединение. Кислоту спускают снизу, а нитросоединение несколько раз промывают водой, отгоняют из него содержащиеся в нем бензол и толуол, не успевшие вступить в реакцию, а также незначительную примесь углеводородов предельного ряда, помощью струи водяного пара, и остающееся желтое масло очищают перегонкой из железных реторт. Этим путем из чистого бензола получается чистый или «легкий» *нитробензол,* C6H5.NO2, кипящий при 206—2080, а из толуола смесь изомерных *нитротолуолов* С7Н7.NO2, в которой преобладают изомеры орто-и пара-, а мета-изомеры содержатся лишь в небольшом количестве. Нитросоединения затем превращают в амидосоединения действием восстановляющих веществ. Для этой цели применяли прежде различные восстановители; в настоящее время все прежние способы амидирования оставлены и заменены наиболее удобным и дешевым, так наз. английским методом. По этому методу нитросоединение помещают в чугунный сосуд, снабженный пустотелым мешалом, в которое можно пропускать водяной пар, прибавляют крепкой соляной кислоты и воды и к жидкости постепенно, при постоянном размешивании, присыпают через воронку железные стружки. Железо с соляной кислотой развивает водород, который превращает нитросоединение в амидосоединение, напр.:

С6Н5.NO2 + 6 Н = С6Н5.NH2 + 2H2O.

Образующееся из железа и соляной кислоты хлористое железо действует, в свою очередь, как восстановитель, образуя гидрат окиси железа и хлористоводородную соль амидосоединения; соль эта с новым количеством железа дает вновь хлористое железо и свободное амидосоединение. Ряд этих реакций, сопровождающихся нагреванием массы, повторяется, пока все нитросоединение не превратится в амидосоединение, причем, при достаточном количестве железных стружек, требуется сравнительно небольшое количество соляной кислоты. На практике берут, напр., в реакцию на 100 частей нитросоединения 100 частей стружек и только 10 частей соляной кислоты в 21° Б. По окончании реакции в сосуд наливают известкового молока до сильно щелочной реакции и отгоняют амидосоединение струей водяного пара, причем в приемнике собирается смесь воды и свободного амидосоединения, которое после отстаиванья получается в виде маслянистой жидкости, собирающейся вверху. Отделенный от водянистой жидкости слой масла подвергается перегонке с термометром из железных котлов, а водянистая жидкость, содержащая всегда в растворе некоторое количество амидосоединения, во избежание потери последнего, служит вместо воды для питания парового котла, доставляющего пар для отгонки. Остаток в котле после отгонки амидосоединения содержит все введенное в реакцию железо, в виде водной окиси; его перерабатывают или на металлическое железо, или на железный купорос. Вышеописанными приемами на практике удается получать из 150 ч. нитросоединения, образующихся из 100 ч. углеводорода, около 100 ч. очищенного перегонкой амидосоединения. Для целей производства анилиновых красок готовят, исходя из чистого бензола, *чистый анилин,* C6H5NH2, идущий в дело под именем *«анилина для сини*», а исходя из чистого толуола — смесь изомерных *толуидинов* C7H8NH2, из которой иногда довольно сложными приемами выделяют в чистом состоянии жидкий ортотолуидин, кипящий при 197°, и твердый кристаллический паратолуидин, плавящийся при 45° и кипящий при 198°. Кроме того, приготовляют также в значительных количествах смесь, состоящую приблизительно из равного числа частиц анилина, ортотолуидина и паратолуидина. Эта смесь известна под именем *«анилинового масла для красных К.»* (Rothöl, Anilin für Roth).

*Фуксин* C20H19NH3.HCl. Эта чудная кармуазиново-красная краска, служащая также исходным материалом для получения других анилиновых К., — хлористоводородная соль особого органического основания — розанилина C20H21N3O. Розанилин образуется при окислении смеси, состоящей из равного числа частиц анилина, ортотолуидина и паратолуидина, т. е. анилинового масла для красных К., по уравнению:

C6H5NH2 + 2C7H7.NH2+3O=C20H21N3O +2Н2O.

Как окислители для этой цели предлагались и применялись в практике различные вещества: хлорное олово, четыреххлористый углерод, азотная кислота, азотнортутная соль, сулема, сурьмяная кислота, мышьяковая кислота, нитробензол и др. Из всех этих веществ только мышьяковая кислота и нитробензол нашли себе обширное применение и употребляются на фабриках для приготовления фуксина, так что в настоящее время практикуются лишь два способа производства этого пигмента. По первому, так назыв. *мышьяковому способу,* поступают следующим образом. Анилиновое масло надлежащего состава (Rothöl) в количестве 500 кг смешивается с 750 кг сиропообразного водного раствора мышьяковой кислоты в 75° Б. в чугунном эмалированном внутри котле, снабженном мешалом, термометром, шлемом с пароотводной трубкой и широким спускным краном; смесь нагревается при постоянном размешивании, поднимая температуру постепенно до 190°. При этом из котла перегоняется вода и масло, состоящее, главным образом, из смеси анилина и ортотолуидина. Масло это, количество которого составляет около 1/3 взятого в работу анилинового масла, собирают и отчасти употребляют при следующей операции, а отчасти оно служит для приготовления пигмента, называемого сафранином, как о том будет сказано далее. По мере нагревания, масса в котле постепенно густеет и окрашивается в темно-красный цвет. По временам из котла берут пробы и нагревание прекращают, когда проба будет достаточно густа и интенсивно окрашена. Готовый плав еще горячим выпускают из котла в выложенные камнем бассейны, в которых он застывает в хрупкую смоловидную массу с зеленоватым металлическим оттенком. Масса эта разбивается на куски с возможной осторожностью, чтобы избегнуть весьма ядовитой пыли, и вываривается в котлах в воде: получается темнокрасный раствор, содержащий мышьяковорозанилиновую соль, а нерастворенной остается часть мышьяковистой кислоты, происшедшей из мышьяковой, вместе с довольно значительным количеством смолистых веществ, образующихся как побочный продукт при окислении анилинового масла. К раствору, отделенному помощью фильтр-прессов от нерастворимого, прибавляют поваренной соли и немного соляной кислоты и дают ему медленно охлаждаться, причем выделяются кристаллы хлористоводородной соли розанилина, которые довольно трудно растворимы в растворах поваренной соли. Маточные растворы, слитые с кристаллов, при дальнейшем сгущении и прибавлении поваренной соли, дают еще несколько кристаллизаций менее чистых сортов фуксина, содержащих посторонние примеси. Для получения самых чистых сортов, сырые кристаллы очищают повторенной несколько раз кристаллизацией из растворов поваренной соли. Чистые сорта фуксина, в виде красивых, довольно крупных призматических кристаллов, лестнично расположенных и имеющих зеленый с металлическим отблеском цвет, поступают в продажу под различными названиями: *диамант-фуксина, рубина, маджента, розеина;* менее чистые сорта, дающие окраску с желтым оттенком, продаются под именем *сериз.* Из последних маточных растворов выделяют еще бурую краску, так называемую *маррон* или *гренадин,* идущий в дело при окрашивании кож в красно-бурые цвета; в этом продукте, кроме фуксина, содержится желтоокрашивающая соль особого основания — *хризанилина* C19H15N3. В продажу поступает также и чистая азотнокислая соль хризанилина, под названием *фосфина;* пигмент этот служит для получения красивых золото-желтых окрашиваний. В смолистом остатке, получающемся после вываривания в воде сырого фуксинового плава и накопляющемся между салфетками фильтр-прессов, содержатся еще несколько красящих веществ различных оттенков фиолетового и темно-синего цвета, как-то: *виоланилин, мованилин, индулин* и др.; пытались извлекать и эти побочные продукты, но дело это ныне оставлено, так как переработка смолистого остатка на К. весьма сложна, а получаемые продукты не представляют собой ярких, красивых и прочных пигментов. Весьма важное значение имеют содержащие мышьяк остатки, накопляющиеся массою при производстве фуксина по описываемому способу. Весь мышьяк, употребленный в виде мышьяковой кислоты, получается частью в растворе, в виде мышьяковистонатриевой соли в последних маточных жидкостях, частью в виде мышьяковистой кислоты в смолистом остатке от выщелачивания плава; отбросы эти, вследствие их ядовитости, весьма тягостны для фабриканта; прежде их зарывали в глубокие ямы, но из них мышьяковистые соединения, медленно выщелачиваясь почвенной водой, проникали в почву, ручьи и реки, гибельно действуя на растительное и животное царство. Мышьяковые остатки упаковывали также в бочки и отвозили в море, чтобы там выбросить их как можно дальше от берега; этот прием уничтожения остатков обходится недешево, особенно, если расстояние фабрики от моря значительно. Ныне пытаются получить обратно мышьяк из остатков и, превратив его в мышьяковую кислоту, опять пустить в производство; предложенные для этого приемы сложны и обходятся тоже слишком дорого. Необходимо еще заметить, что даже несколько раз повторенной кристаллизацией не удается удалить последних следов ядовитых мышьяковистых соединений из фуксина, а в менее тщательно очищенных сортах его содержание этих соединений может быть довольно значительным, чем и объясняются случаи отравления людей от предметов, окрашенных не вполне очищенным фуксином. Если еще вспомнить, что фуксином и из него получаемыми пигментами иногда подкрашивают пищевые вещества: ликеры, сиропы, кондитерские произведения и пр., то понятно, как важно иметь способ, дающий фуксин, совершенно не содержащий мышьяка, а потому и не ядовитый. Только что сказанное уже давно побудило техников искать других способов приготовления фуксина и после долгих опытов был, наконец, разработан, особенно трудами Купье, а затем и введен в практику на многих фабриках, новый, так назыв. *нитробензольный способ* производства, все более и более вытесняющий прежний мышьяковый способ. Нитробензольный способ, по-видимому, несколько затруднительнее мышьякового и дает меньший выход фуксина; детали этого способа составляют поныне секрет фабрик, применяющих его. В общих чертах, поступают следующим образом: 100 частей анилинового масла для красных К. нейтрализуют крепкой соляной кислотой, прибавляют 40 ч. нитробензола и 3 ч. мелких железных опилок, смесь нагревают до 180—190°. По окончании реакции, получаемый плав перерабатывается на фуксин совершенно как при мышьяковом способе, причем получаются те же главные и побочные продукты. В этом способе окисление анилинового масла происходит на счет кислорода нитробензола, при посредстве железных соединений; подробный ход реакции по настоящее время еще не разъяснен. Чистый *хлористо-водородный розанилин* или *фуксин* довольно трудно растворим в холодной воде, легче в горячей и весьма легко в спирте. Из темно-красных его растворов щелочи выделяют бесцветный кристаллический осадок свободного розанилина, имеющего после высушивания состав C20H19N3.H2O; на воздухе он краснеет, притягивая углекислоту. Розанилин, как основание, соединяется с 1 эквивалентом кислот, выделяя при этом воду и образуя яркого кармуазиново-красного цвета соли; эти соли могут присоединять еще по два эквивалента кислот, причем происходят непрочные, разлагаемые избытком воды, желто-бурые трехкислотные соли. В продаже встречается, кроме хлористоводородного розанилина, также отлично кристаллизующаяся уксуснокислая соль его. Фуксин идет на окраску шелка и шерсти, которые прямо, без протрав, поглощают пигмент из среднего раствора; кроме того, фуксин употребляется для окрашивания джута, кожи, бумаги, ликеров, сиропов, для приготовления цветных карандашей и пр.; хлопок и другие растительные волокна окрашиваются фуксином после протравления их таннином или рвотным камнем (см. Крашение). Чрезвычайно красивое и яркое окрашивание фуксина, к сожалению, непрочно и весьма скоро бледнеет под влиянием света. Кроме разных сортов обыкновенного фуксина, ныне готовят так называемый *кислотный фуксин* (Euchsin S.), представляющий натриевую соль розанилиндисульфокислоты C20H17N3(SO2.ONa)2. Она получается при обработке свободного розанилина, выделенного из низших сортов фуксина щелочью и высушенного избытком дымящейся серной кислоты при 120°. Продукт выливают в воду, нейтрализуют известью, отделяют гипс фильтр-прессами и смешивают раствор кальциевой соли с содой, причем осаждается и углекальциевая соль, а в растворе остается натриевая соль розанилиндисульфокислоты. Красный раствор выпаривают досуха в железн. чашах. Сухой остаток от испарения легко растворим в воде. Им окрашивают шелк и шерсть в кислых ваннах и получают окраску, не изменяющуюся от влияния слабых кислот. Химическое строение розанилина и розанилиновых пигментов вообще было разъяснено в 1876 г. работами Е. и О. Фишер. Уже ранее было замечено, что чистые анилин и паратолуидин в отдельности не дают с окислителями красных пигментов, между тем как смесь анилина, ортотолуидина и паратолуидина (каждого по одной частице) дает при окислении розанилин C20H21N3O, а смесь из двух частиц анилина и одной частицы чистого паратолуидина дает ближайший нижний гомолог, состава C19H19N3O, названный *парарозанилином;* соли этого последнего основания всегда содержатся в небольшом количестве, как примеси, в продажных сортах фуксина. Е. и О. Фишер приготовили парарозанилин в большом количестве в чистом состоянии и действием на него водорода в момент выделения получили бесцветное, не содержащее кислорода основание C19H19N3, названное *паралейканилином.* Наследование этого последнего показало, что оно есть аммиачное производное углеводорода *трифенилметана* — триамидо-трифенилметан (C6H4NH2)3.CH. Действительно, паралейканилин дает при действии азотистой кислоты, как все ароматические амины, диазосоединение, которое при кипячении со спиртом образует углеводород трифенилметан (C6H5)3.CH. Обратно, парарозанилин можно получить из трифенилметана; если этот углеводород, приготовленный синтетически, нитрировать, то образуется тринитротрифенилметан (C6H4NO2)3.CH, который при окислении переходит в третичный ароматический алкоголь, тринитротрифенилкарбинол (C6H4NO2)3.С.OH, дающий при восстановлении соответствующее амидо-соединение — триамидотрифенилкарбинол (C6H4NH2)3.С.OH, который оказывается тожественным со свободным парарозанилином. Свободный розанилин, C20H21N3O, основание обыкновенного фуксина, отличается по составу на CH2 от парарозанилина и есть первый его высший гомолог — *триамидодифенилтолилкарбинол* (C6H4NH2)2 C6H3CH3NH2. C.OH. Итак, парарозанилин и розанилин, бесцветные в свободном состоянии, содержат кислород и суть триамидо-производные третичных ароматических алкоголей. Когда эти основания встречают кислоту, то тотчас соединяются с нею, выделяя по частице воды и образуя ярко-красные соли, строение которых может быть выражено, напр., формулами:



Недавно фабрика анилиновых К. в Гехсте патентовала новый способ приготовления фуксина и целого ряда сходных с ним пигментов. Способ этот, по словам патента, дает выход К. лучший, чем все прежние способы, и основывается на следующем: если альдегид муравейной кислоты CH2O, получаемый в больших размерах осторожным окислением древесного спирта, привести в прикосновение с анилином или его гомологами и производными, то образуются сложные продукты конденсации — производные дифенилметана. Если эти соединения смешать с анилином или другими ароматическими аминами и на смесь действовать окислителями, напр. мышьяковой кислотой или нитробензолом и железными опилками при 200°, то получаются парафуксин, фуксин или их производное, смотря по природе взятого в дело амида. Особенно красивый голубовато-красный пигмент состава C22H23N3. HCl получается этим путем, исходя из ортотолуидина; он продается под именем *нового фуксина* (Neufuchsin).

*Анилиновый фиолет.* — Водородные атомы аммиачных остатков в солях парарозанилина и розанилина, как заметил Гофманн в 1863 г., могут быть замещаемы остатками метильного и этильного спиртов, группами СН3 или C2H5, при чем получается ряд фиолетовых красок, имеющих тем более синий оттенок, чем более введено замещающих групп. Применяя эту реакцию, прежде приготовляли так наз. *йодный* или Гофманновский *фиолет* или *дама,* нагревая в автоклавах розацилин с йодистым метилом или этилом. Дорогой препарат этот, требующий для своего приготовления весьма дорогого йода, ныне вытеснен из употребления гораздо более дешевым *метилфиолетом* или *парижским фиолетом,* предложенным Лаутом и получаемым из диметиланилина. Последний приготовляют, нагревая в эмалированных автоклавах анилин с избытком чистого метилового спирта и соляной кислотой. По окончании реакции, в котел прибавляют извести и отгоняют свободные основания; чистый диметиланилин отделяют от примеси монометиланилина и неизмененного анилина вымораживанием в холодильных машинах; он замерзает при 0,5° и кипит при 192°. Для получения метилфиолета 1 часть диметиланилина смешивают с 1/2 частью медного купороса и с 6 частями поваренной соли, прибавляют немного фенола и смесь нагревают в течение нескольких часов при доступе воздуха и при постоянном размешивании до 60°; при этом через посредство медной соли кислород воздуха окисляет диметиланилин. Подробности течения этой реакции, а также роль фенола в ней, по настоящее время еще не выяснены. Продукт обливают раствором хлорного железа, чтобы окислить трудно растворимое соединение пигмента с хлористой медью и сделать его растворимым, вываривают в воде и из раствора отсаливают пигмент, прибавляя поваренной соли. Метилфиолет, поступающий в продажу, представляет собой черное смолообразное вещество с металлическим зеленоватым отливом. Он легко растворим в воде и спирте и дает раствор прекрасного фиолетового цвета. По составу это смесь солей тетра-пента-и гекса-метилпарарозанилина. Смотря по преобладанию той или другой соли, продажный препарат имеет или красноватый, или голубой оттенок, и поэтому разные сорта продажного метилфиолета обозначаются приставками к их названию букв R, 2R 3R и т. д. (для красноватых сортов) и В, 2В… до 6В (для синеватых сортов). В новейшее время баденская анилиновая фабрика старается улучшить менее ценные красноватые сорта метилфиолета, нагревая их под давлением в автоклаве с хлористым бензилом C6H5CH2Cl, причем водородные атомы аммиачных остатков, еще не замещенные группами СН3 или C2H5, замещаются радикалами C6H5CH2 и получается пигмент более синего оттенка, что и ценится особенно красильщиками. Та же баденская фабрика недавно стала выпускать в продажу, под именем *кристалл-фиолета,* фиолетово-синий пигмент, отлично окристаллизованный. Это чистая хлористоводородная соль гексаметилпарарозанилина [C6H4N(CH32]3)C.Cl, весьма легко растворимая в воде. Она готовится весьма своеобразным приемом, именно при действии фосгена COCl2 на диметиланилин, причем сначала образуется соединение СО.[C6H4N(CH3)2]2 — тетраметилдиамидобензофенон, это соединение конденсируется, в присутствии хлористого алюминия, хлорокиси фосфора или фосгена, с новой частицей диметиланилина и образует гексаметилпарарозанилин, [C6H4N(CH3)2]3С.OH, основание кристалл-фиолета.

*Анилиновая синь.* Если в солях розанилина аммиачные атомы водорода замещать остатками бензола C6H5, то образуются сначала фиолетовые пигменты, а затем, при введении трех фенильных групп, и синий. Жирард и де-Лер первые приготовили этим путем чисто синюю краску, а Гофманн доказал, что эта, так называемая *лионская синь* есть соль трифенилрозанилина. Для приготовления ее розанилин нагревают до 180° с большим избытком чистого анилина, прибавив к смеси небольшое количество бензойной кислоты, роль которой, впрочем, до сих пор не выяснена. По мере хода реакции отгоняется значительная часть анилина и выделяется аммиак. Продукт еще горячим выливают в разбавленную соляную кислоту и выделяющийся кристаллический осадок пигмента промывают кипящей водой. Смотря по употребленному рецепту и по времени нагревания, полученная К. имеет более или менее красноватый оттенок, что зависит от содержания в ней большего или меньшего количества солей моно-и дифенилрозанилина фиолетового цвета; чистые трифенилрозанилиновые соли имеют чисто синий цвет. В продажу поступают несколько сортов лионской сини, обозначаемых прибавкой к их названию букв В, 2В… 4В, смотря по степени чистоты синего их цвета; прежде готовили также фиолетовые смеси моно-и дифенилрозанилиновых солей, продававшихся под названиями *фиолет-империал* и *фиолет пармский;* ныне эти К. не употребляются, так как они не особенно ярки, а главное, неоднородны в своем составе. Лионская синь весьма трудно растворима в воде, легче в спирте, отчего и называется часто «спиртовой синью»; она красит в спиртовом растворе шерсть и шелк прямо, подобно фуксину, но употребляется редко, вследствие дороговизны необходимого растворителя, спирта. Чрезвычайно важным для практики является прием, введенный впервые Никольсоном и служащий для приготовления из лионской сини и ей подобных, лишь в спирте растворимых К., препаратов, легко растворимых в воде. Прием этот сводится к приготовлению сульфокислот и из них щелочных солей, легко растворимых в воде и окрашивающих ткани в кислом водном растворе в тот же цвет, как и первоначально взятый пигмент. Лионская синь, напр., весьма легко реагирует с крепкой серной кислотой, при 50° образуя моно-, а при 90° трисульфокислоту; эти сульфокислоты сначала переводят в кальциевые соли, чтобы удалить в виде гипса избыток серной кислоты; затем обменным разложением с содой получают в растворе натриевые соли, которые, по испарении досуха раствора, остаются в виде темно-синих кристаллических порошков, легко растворимых в воде. Натриевая соль моносульфокислоты под именем «щелочной сини» (Alkaliblau) идет, главным образом, для окраски шерсти, а натриевые соли ди-и трисульфокислот, под именем «водной сини» (Wasserblau) — для окраски протравленных хлопчатобумажных тканей. Кроме лионской сини, в продаже имеется похожая на нее, так назыв. *дифениламиновая синь,* растворимая лишь в спирте, и натриевая соль ее сульфокислоты, растворимая в воде. Пигмент этот готовится, по указаниям Гофманна, окислением дифениламина в смеси с гомологами азотномедной солью и представляет хлористоводородную соль трифенилпарарозанилина. Наконец, исходя из упомянутого выше тетраметилдиамидобензофенона (из фосгена и диметиланилина) и конденсируя это соединение с фенил-α-нафтиламином, баденская фабрика К. стала недавно приготовлять чудного цвета пигмент под именем *виктория-сини* или нафтиламиновой сини; пигмент этот растворим в воде и красит в синий цвет, не линяющий при мытье, не только шелк и шерсть, но и протравленный хлопок.

*Анилиновая зелень.* Первый зеленый анилиновый пигмент был получен Лаутом при кипячении смеси фуксина, уксусного альдегида и серноватистонатриевой соли. Эта так называемая *альдегидная зелень* (vert d’aldehyde), состав которой поныне не разъяснен, получается лишь в ничтожно малых количествах, дает окрашивание весьма непрочное и потому ныне совсем не употребляется. Затем Гофманн получил так называемую *годную зелень,* нагревая в автоклаве йодный фиолет с большим избытком йодистого метила под давлением в 25 атмосфер. При этом образуются несколько продуктов присоединения йодистого метила к вполне метилированному розанилину; между ними соединение C20H14(CH3)5N3.2CH3J представляет красивый зеленый пигмент; отделенный постепенным отсаливанием и дробной кристаллизацией от сопровождающих его фиолетового цвета пигментов и переведенный в хорошо окристаллизованное соединение с хлористым цинком; он употреблялся прежде, особенно для окрашивания шелка, несмотря на дороговизну. Сходный с йодной зеленью Гофманна, зеленый пигмент гораздо выгоднее получается, исходя из метилфиолета. Для этого раствор метилфиолета в древесном спирте нагревают в автоклавах до 80° с азотнометиловым эфиром или, по предложению Ревердена и Моппе, с хлористым метилом, сгущенным охлаждением и давлением в жидкость, и с небольшим количеством извести. По окончании реакции отгоняют летучие вещества, обрабатывают остаток соляной кислотой и вываривают в воде, причем в раствор, кроме зеленого пигмента, переходит небольшое количество фиолетового. Последний удаляют отсаливанием поваренной солью, а зеленый пигмент осаждают или в виде двойной соли с хлористым цинком, или пикриновой кислотой. Полученный этим путем препарат поступает в продажу под именем *метиловой зелени,* представляющей производное парарозанилина. Если при приготовлении метиловой зелени древесный спирт заменить этиловым, а метиловый эфир частью или вполне соответствующими этиловыми соединениями, то получаются зеленые К. с желтоватым оттенком, которые поступают в продажу под разными наименованиями.

Конкурентом метиловой зелени является так наз, *малахитовая* или *горькоминдальная зелень,* или *зелень виктория.* Эта красивая, ныне весьма распространенная зеленая с синеватым оттенком К. была открыта одновременно и независимо друг от друга О. Фишером и Дебнером в 1877 г. По способу О. Фишера исходят из горькоминдального масла или бензойного альдегида C6H5CHO, приготовляемого в больших размерах нагреванием бензальдихлорида C6H5CHCl2 с едким натром. Смесь горькоминдального масла с диметиланилином и хлористым цинком нагревают на водяной бане, причем весьма легко и чисто образуется бесцветное соединение тетраметилдиамидотрифенилметан C6H5[C6H4N(СН3)2]2СН; при действии окислителей это соединение превращается в соответствующий карбинол C6H5[C6H4N(СН3)2]2С.OH, который, будучи бесцветным в свободном состоянии, с кислотами образует ярко-зеленые соли — малахитовую зелень. В продажу пигмент поступает в виде красивых металлически блестящих призматических кристаллов, представляющих двойную соль с хлористым цинком или иногда соль щавелевой кислоты. Малахитовая зелень легко растворима и красит шелк и шерсть прямо, а хлопок по протравам в яркий зеленый цвет с несколько синеватым оттенком. Если при приготовлении заменить диметиланилин соответственным этильным соединением, получается препарат, красящий в зеленый цвет с желтоватым оттенком, названный *бриллиантовой зеленью* (Brillantgrün), если же заменить бензойный альдегид его хлоропроизводным C6H3Cl2.COH, то получается пигмент, названный *заместителем индиго* (Indigoersatz), потому что дает окрашивания, сходные с теми, которые получаются при применении смесей индиго с желтыми красками. По способу Дебнера, малахитовая зелень получается прямо из бензотрихлорида C6H5CCl3 и диметиланилина при действии металлического цинка или хлористого алюминия на смесь этих соединений; если здесь вместо диметиланилина взять некоторые другие ароматические амины, то образуется целый ряд зеленых пигментов различных оттенков, более или менее сходных с малахитовой зеленью. Так, напр., применяя дифениламин, получают препарат, который, будучи превращен в натриевую соль сульфокислоты, образует красивую темно-зеленую краску, красящую в кислых растворах и названную *виридином.* Малахитовая зелень и сходные с нею зеленые пигменты, вследствие их красоты и дешевизны, ныне вытеснили все остальные зеленые К., тем более что многие из описываемых пигментов дают окрашивание, кажущееся чисто зеленым даже и при искусственном вечернем освещении, что особенно ценится в практике (Vert lumière, Lichtgrün). Прежде, исходя из фуксина, готовили также пигменты и других цветов, бурого, коричневато, серого и пр., пользуясь реакциями энергического окисления. Получаемые при этом препараты — суть сложные продукты разложения фуксина, неизвестные по составу и разнородные в своей массе. Производимое ими окрашивание не ярко и, главное, неоднородно, почему ныне приготовление этих К. совершенно оставлено.

б) *Фенольные К.* По составу *парарозоловая* и *розоловая кислоты,* образующиеся из фенола, относятся к нему так же, как парарозанинилин и розанилин — к анилину. Парарозоновая кислота есть триокситрифенилкарбинол (C6H4OH)3С.ОН, а розоловая кислота — следующий гомолог (C6H3CH3.OH)(C6H4OH)2С.ОН; они известны в виде растворимых в воде яркокрасных солей. Выделенные кислотами из этих солей, они тотчас теряют частицу воды и получаются в виде ангидридов C19H14О3 и C20H16О3. Ангидрид парарозоловой кислоты получил название *аурина.* Аурин и ангидрид розоловой кислоты могут быть получены в чистом состоянии из парарозанилина и розанилина, если эти соединения обработать азотистой кислотой и полученные диазопроизводные прокипятить с водой. Технически приготовляют так назыв. *кораллит* — смолообразную бурого цвета массу, представляющую смесь аурина, розоловой кислоты и других красящих веществ. Ее готовят, нагревая при 120—130° смесь фенола (8 ч.), щавелевой кислоты (2 части) и купоросного масла (1,5 части) до прекращения выделения углекислоты. Кораллин трудно растворим в воде, легко в спирте, образуя оранжево-желтые растворы; в щелочах он легко растворяется с малиново-красным цветом; в таких щелочных растворах соли щелочноземельных и тяжелых металлов образуют осадки — лаки, довольно ярко окрашенные. Окрашивание, получаемое помощью кораллина, весьма непрочно по отношению к свету, мылу и слабым кислотам, почему кораллин, несмотря на его дешевизну, только редко применяется в красильном деле; чаще употребляют кораллиновые лаки при печатании обоев, а сам кораллин, несколько очищенный, под именем розоловой кислоты, служит хорошим индикатором (см.) в алкалиметрии. Интересно, что многие производные аурина и розоловой кислоты представляют вещества яркого цвета. Так, напр., ярко-синего цвета вещество, уже давно найденное Рейхенбахом в буковом дегте и названное им *питтакалем,* оказалось, по исследованиям Гофманна, гексаоксиметилаурином. Далее Дебнером был получен целый ряд аналогов аурина действием хлористого алюминия на смесь бензотрихлорида с различными фенолами; эти соединения, как напр. *бензаурин* C6H5(C6H4OH)2C.OH, дают металлические соли, ярко окрашенные в красный или фиолетовый цвета. Ни одно из этих соединений не нашло себе еще практического применения, вследствие непрочности получаемых помощью их окрашиваний.

в) *Фталеины,* открытые в 1871 г. Байером, состоят в связи с анилиновыми пигментами, так как представляют собою тоже производные трифенилметана. Фталеины, вообще, получаются конденсацией ангидрида ортофталевой кислоты (C6H5СО)2О с каким-нибудь фенолом под влиянием водоотнимающих веществ: серной кислоты, хлористого цинка, фосфорного ангидрида, или просто под влиянием высокой температуры. Простейший их представитель, *фенолфталеин* C20H14О4, получается нагреванием до 120° в течение нескольких часов 3 частей фталевого ангидрида с 4 ч. фенола и 5 ч. крепкой серной кислоты или хлористого цинка. По химическому строению, установленному Байером, фенолфталеин есть ангидрид диокситрифенилкарбинолкарбоновой кислоты:



В чистом виде он представляет желтоватые кристаллики, трудно растворимые в воде и легко в спирте, образуя бесцветные растворы; в щелочах легко растворяется с густым кармуазиново-красным цветом; в практике крашения не применяется, но составляет один из лучших индикаторов (см.) в алкалиметрии. Если нагревать до 190—200° смесь фталевого ангидрида с резорсином, то и без содействия водоотнимающих веществ выделяется вода и образуется отвечающий резорсину фталеин, C20H14О6, который тотчас же, теряя еще одну частицу воды, превращается в ангидрид, C20H12О5, называемый *флуоресцеином.* Это весьма интересное по своим свойствам вещество представляет бурый, весьма трудно растворимый в воде порошок. В щелочах он легко растворяется, образуя желто-бурые растворы, которые в сильно разбавленном виде отличаются характерной, весьма красивой зеленой флуоресценцией (см.): в проходящем свете такие растворы кажутся желтыми и прозрачными, а в отраженном они непрозрачны и окрашены в яркий светло-зеленый цвет. Замечательно ничтожно малое количество флуоресцеиновой соли, достаточное для сообщения резкой флоуресценции большой массе воды (именно 1 на 1000000 ч.). Этой характерной особенностью солей флуоресцеина пользуются иногда в практике, чтобы обнаружить, напр., не просачивается ли содержимое выгребной ямы или клоаки в соседний колодезь. Пользуясь флоуоресцеином, геолог Копп обнаружил подземную связь между водными системами Дуная и Рейна, несмотря на внешнее разделение их водоразделами; он всыпал в верховье Дуная 10 кг соли флуоресцеина и через 10 час. маленькая речка Аах, впадающая в Боденское оз. и, след., принадлежащая к водной системе Рейна, стала заметно флуоресцировать, что продолжалось ок. 36 час. Флуоресцеин сам по себе, хотя и окрашивает шелк в оранжево-желтый цвет с зеленой флуоресценцией, но окраска эта непрочна в отношении к свету, а потому и редко применяется. Зато флуоресцеин имеет весьма важное значение как исходный материал для получения целого ряда красивых и довольно прочных пигментов, представляющих по химическому составу его галоидопроизводные. Изготовлением этих соединений в настоящее время занимаются несколько специальных фабрик в Германии, Швейцарии и Франции, приготовляя в больших количествах нужные для дела резорсин и фталевый ангидрид. Резорсин готовят, исходя из бензола. Чистый бензол нагревают с дымящейся серной кислотой в течение нескольких часов, постепенно поднимая температуру до 275°. Массу выливают в воду, и кислую жидкость насыщают мелом, причем в растворе получается кальциевая соль бензолдисульфокислоты, а избыток серной кислоты дает труднорастворимый в воде гипс. К раствору, отделенному от гипса, прибавляют соды и, отфильтровав от осадка углекальциевой соли, раствор выпаривают досуха; полученную в остатке натриевую соль бензолдисульфокислоты C6H4(SO3Na)2 плавят с едким натром, причем образуется сернисто-натриевая соль и двуатомный фенол — резорсин C6H4(ОН)2. Сплав извлекают эфиром в сложного устройства экстракционных приборах и перешедший в эфирный раствор резорсин очищают перегонкой; он получается в виде кристаллического вещества буроватого цвета. Фталевый ангидрид готовится из нафталина окислением; окисляют, однако, не самый нафталин, а четыреххлористое его соединение C10H8Cl4, потому что в этом случае, как было указано еще Лораном, выход продукта получается больший, и реакция идет ровнее и легче. В расплавленную массу нафталина пропускают струю совершенно сухого хлора и к образовавшемуся четыреххлористому нафталину приливают азотной кислоты уд. в. 1,35. Операция окисления ведется в объемистых глиняных чашках при постоянном подогревании; масса при этом выделяет хлор и газообразные окислы азота — продукты раскисления азотной кислоты; их отводят в особые поглотители. Образовавшуюся в чашках в виде лепешки фталевую кислоту промывают водой для удаления избытка азотной кислоты, отжимают досуха и, поместив в перегонный аппарат, возгоняют в струе сухого горячего воздуха. Фталевая кислота при этом разлагается на воду и ангидрид; сначала струя воздуха уносит пары воды, а затем возгоняется и фталевый ангидрид, который, попадая в холодную камеру, осаждается на стенках ее, в виде длинных, гибких, игольчатых кристаллов. Для приготовления флуоресцеина берут 5 ч. фталевого ангидрида и, смешав с 7 ч. резорсина, нагревают 5 часов до 200° на масляной бане в эмалированных железных чашках. Получающаяся после этого темно-коричневая смолообразная масса представляет сырой флуоресцеин. Его иногда очищают, вываривая в воде или, еще лучше, промывая слабым спиртом, в котором флуоресцеин растворяется трудно, а смолистые примеси довольно легко. Совершенно чистый флуоресцеин получается кристаллизацией из смеси спирта с эфиром. Если в флуоресцеине заместить часть водорода галоидами, то образуются соединения, щелочные соли которых, легко растворимые в воде, представляют собою необычайно яркие и красивые пигменты. Они были впервые приготовлены Байером и Каро и получили общее название *эозинов*. Обыкновенный эозин есть калиевая соль тетрабромфлуоресцеина C20H6Br4O5K2. Его получают, приливая бром к спиртовому раствору флуоресцеина, растворяя выделившийся осадок в едком кали и выпаривая раствор досуха. Эозин окрашивает шелк и шерсть прямо в водном растворе в желтовато-розовый цвет с желто-зеленой флуоресценцией; хлопок окрашивается им по оловянным или свинцовым протравам. Если действием на эозин бромистого метила заместить половину калия метальной группой, то получается пигмент, дающий розовое окрашивание с голубоватым оттенком; он нерастворим в воде, а только в спирте, и поступает в продажу под именем *спиртового эозина* или *примроза* (Spirteosin, Primrose). Если, вместо брома, взять йод и поступить как при приготовлении эозина, то получается пигмент *эритрозин* — соль тетрайодфлуоресцеина C20H6J4О5K2, дающий весьма красивые голубовато-розовые оттенки. При действии на эозин азотной кислоты на холоде два атома брома замещаются двумя группами NO2 и образуется пунцовый пигмент — *сафрозин,* C20H6Br2(NO2)2О5K2. Если вместо флуоресцеина взять дихлорфлуоресцеин, получаемый из охлоренного фталевого ангидрида и резорсина, то при действии брома получается *флоксин* C20H4Cl2Br4О5K2, а при действии йода — *бенгальская роза* (Rose bengale) C20H4Cl2J4О5K2. Все эти пигменты поступают в продажу в виде растворимых в воде щелочных солей и, несмотря на высокую их цену, употребляются в больших количествах при крашении шелка и отчасти хлопка, так как производят оттенки замечательного блеска и красоты, к сожалению, не всегда вполне прочные. Недавно стали продавать новые, сюда же относящиеся К. под назван. *родаминов,* которые представляют собою кислотные соли фталеинов с основным характером и получаются при нагревании фталевого ангидрида с амидными производными фенолов. Представитель их, *родамин,* собственно говоря, имеет состав C28H30N2О.HCl и образуется при сплавлении фталевого ангидрида с диэтилметаамидофенолом; он красит в чудные темно-розовые цвета с сильной флуоресценцией, и притом довольно прочно. Заменяя резорсин различными другими многоатомными фенолами, можно приготовить длинный ряд фталеинов, из которых многие, подобно флуоресцеину, способны давать производные, обладающие свойствами более или менее ценных пигментов. Важное техническое значение получили производные фталеина, отвечающего трехатомному фенолу, пирогаллину C6H3(ОН)3. Если нагревать смесь 2 частей галловой кислоты C6H2(ОН)3COOH с 1 частью фталевого ангидрида до 190—200° при доступе воздуха, то получается пигмент. названный *галлеином* и имеющий состав C20H10О7. При этом из галловой кислоты сначала выделяется углекислота и образуется пирогаллин, дающий с фталевым ангидридом фталеин C20H14О8; это соединение теряет частицу воды и, вследствие окисления насчет кислорода воздуха — два атома водорода, и образует галлеин. При выливании продукта в воду галлеин осаждается в виде бурых клочьев, которые превращаются кристаллизацией из спирта в мелкие кристаллики с зеленоватым металлическим блеском. Галлеин нерастворим в воде, в щелочах он растворяется с сине-фиолетовым цветом и дает с глиноземом и окисью хрома прочные фиолетово-серые лаки, применяемые для окрашивания хлопчатобумажных тканей. Еще большее применение находит себе пигмент *иерулеин* или *антраценовая зелень* C20H8О6, образующийся при нагревании галлеина с избытком крепкой серной кислоты. Церулеин, происходящий вследствие выделения одной частицы воды из галлеина, есть производное антрахинона; в чистом виде он представляет синевато-черный порошок, нерастворимый в воде и спирте. В щелочах он растворяется с зеленовато-синим цветом и дает с глиноземом и с окисью хрома оливково-зеленые лаки, весьма прочные по отношению к свету и мылу. Церулеин идет на окрашивание шерсти и в ситцепечатании и дает цвета не менее прочные, чем ализарин. В продажу церулеин поступает или в свободном состоянии, в виде нерастворимой в воде пасты или в виде растворимого в воде соединения с кислой сернистонатриевой солью, состава C20H8О6 + 2NaHSO3.

2. *Азокраски.* Группа употребляемых ныне в технике азопигментов чрезвычайно многочисленна и разнообразна по составу и цвету; более 200 азокрасок приготовляются фабрично и поступают под различными наименованиями в продажу и число это постоянно и быстро растет. Между азокрасками многие весьма прочны, другие, будучи весьма красивыми, не выдерживают действия света и мытья и, несомненно, пройдет немало времени, пока практика отделит действительно технически ценные К. от малопригодных, только временно появляющихся на рынке, как интересная новинка. Заслуга открытия обширной области азопигментов принадлежит П. Гриссу, который открыл и изучил диазосоединения и многие азокраски, а затем Каро и Витту, которые открыли и ввели в технику в 1876 г. первую азокраску — хризоидин. Азосоединениями, вообще, называются органические соединения, содержащие в своей частице двуатомную группу — N2 —, связывающую между собой два одноатомные ароматические радикала. Простейшее азосоединение есть *азобензол* C6H5 — N2 — C6H5. Вещество это, образующееся при восстановлении в щелочном растворе нитробензола, хотя и окрашено в красный цвет, но не представляет собой пигмента; если же в него ввести, вместо водорода, аммиачный или водный остатки, то получаются азопигменты. Технически азопигменты приготовляют, действуя солями диазосоединений на различные фенолы или амины. Необходимые диазосоли (см. Диазосоединения) готовят, растворяя какое-нибудь амидосоединение в соляной кислоте и прибавляя к жидкости хорошо охлажденной азотистонатриевой соли; полученный раствор диазосоли служит прямо для приготовления азопигментов: его прибавляют к щелочному раствору какого-нибудь фенола, или к какому-нибудь амину, растворенному или разболтанному в воде. Образующийся азопигмент или прямо выделяется в осадок, или получается в растворе и осаждается из него поваренной солью. Все вышеприведенные реакции протекают весьма чисто и чрезвычайно общи, так что каждое диазосоединение можно комбинировать со всеми фенолами, нафтолами, с анилином, толуидинами, ксилидинами, нафтиламинами, с разными диаминами и их производными, а также с различными сульфокислотами, отвечающими фенолам и аминам. Азопигменты из аминов имеют характер оснований; они красят шелк и шерсть прямо, подобно фуксину, а хлопок, протравленный таннином или рвотным камнем. Пигменты из фенолов и сульфокислот имеют кислотный характер; они особенно идут для прочного окрашивания шерсти в желтый, оранжевый, коричневый, красный, фиолетовый, синий и черный цвета и готовятся для этой цели в обширных размерах, заменяя и вытесняя все более и более естественные К., как напр. орсейль и кошениль. Мы ограничиваемся приведением важнейших азопигментов, нашедших себе применение в практике. *Амидоазобензол* C6H5 — N2 — C6H4.NH2 получается действием хлористого диазобензола на анилин; он кристаллизуется из спирта в золотисто-желтых иглах и с кислотами образует красного цвета малопрочные соли. Сам по себе амидоазобензол дает весьма непрочные окрашивания, но он служит для приготовления так назыв. *прочной желти* (Echtgelb, Saüregelb), представляющей натриевую соль дисульфокислоты, ему отвечающей, C6H4(SO3Na) — N2 — C6H3NH2(SO3Na). Этот пигмент получают, нагревая амидоазобензол с дымящейся серной кислотой и превращая полученную дисульфокислоту в натриевую соль. Прочная желть легко растворима в воде; она идет для нюансирования окрашиваний индигокармином, фуксином и др. К. *Хризоидин* или диамидоазобензол C6H5 — N2 — C6H3(NH2)2 получается из хлористого диазобензола и метафенилендиамина. Он желтого цвета и трудно растворим в воде; хлористоводородная соль его образует длинные кровяно-красные иглы. Хризоидин окрашивает в оранжево-желтый цвет, не особенно прочный; он также употребляется для нюансирования др. К. *Триамидоазобензол* или *везувин,* или *пигмент Бисмарка* NH2.C6H4 — N2 — C6H3(NH2)2 образуется, вместе с другими соединениями, при действии азотистой кислоты на водный раствор метафенилендиамина. Хлористоводородная соль этого основания, идущая в продажу, и служит для окрашивания хлопчатобумажных тканей, а также кожи, в бурые цвета. *Гелиантин* или *метилоранж* C6H4(SO3Na) — N2 — C6H4N(CH3)2, получается из парадиазобензолсульфокислоты (из сульфаниловой и азотистой кислоты) и диметиланилина. В красильной практике он мало применяется, но служит весьма удобным индикатором (см.) при титровании соды. *Тропеолин* 00, или *оранж* IV, или дифениламиноранж C6H4(SO3Na) — N2 — C6H4.NH.C6H5 готовится из парадиазобензолсульфокислоты и дифениламина. Он окрашивает шелк и шерсть в красивый оранжево-желтый цвет и употребляется весьма часто. С этим пигментом изомерен *тропеолин G* или *метанилевая желть*, из металиазобензолсульфокислоты и дифениламина, производящий чисто желтые цвета, прочные при мытье. *Тартразин,* красивый и прочный светло-желтый пигмент, образуется при действии сульфопроизводного фенилгидразина на диоксивинную кислоту. Это представитель новой группы К., происходящих из гидразинов (см.), интересный еще и потому, что готовится при помощи производного винной кислоты, не представляющего соединения ароматического ряда.

Особенное значение в практике приобрели азокраски, происходящие из нафталина. Открытие и введение в технику этих К. сделало из нафталина, легко и в больших количествах получаемого из каменноугольной смолы и не находившего себе достаточного практического применения, важный и ценный продукт. Очищенный возгонкой, нафталин прежде всего перерабатывается в нафтолы и амидопроизводные, необходимые для получения азокрасок. Если нагревать нафталин с равным по весу количеством крепкой серной кислоты, то образуются две изомерные сульфокислоты состава С10Н7 — SO2ОН; если температуру держать при этом ниже 100°, то образуется главным образом α-сульфокислота; при 160° происходит главным образом изомерное β-соединение. Изомеры можно отделить друг от друга помощью их кальциевых солей, имеющих различную растворимость в воде. Если сплавлять сульфонафталиновые кислоты с едким натром, то образуются, вместе с сернистонатриевой солью, изомерные нафтолы С10Н7.ОН. Эта реакция и применяется для фабричного приготовления нафтолов. На 1 часть сульфонафталиновонатриевой соли берут 2 части едкого натра в виде весьма крепкого водного раствора и смесь нагревают в закрытом железном котле с мешалом, постепенно поднимая температуру до 300°. По окончании реакции массу растворяют в воде и из раствора осаждают нафтол серной кислотой; продукт очищают перегонкой, помощью перегретого пара, из железных реторт. Оба нафтола — кристаллические вещества, трудно растворимые в воде и легко растворимые в щелочах; α-нафтол плавится при 95°, кипит при 279°, β-нафтол плавится при 122°, кипит при 286°. Особенно важен β-нафтол для производства нафталиновых азокрасок. Из обоих нафтолов приготовляют изомерные между собой основания, нафтиламины С10Н7.NH2, нагревая нафтолы под сильным давлением в автоклавах с аммиаком в присутствии хлористого цинка или хлористого кальция. Так получается особенно легко β-нафтиламин, плавящийся при 112° и кипящий при 294°. Изомерный α-нафтиламин, плавящийся при 50° и кипящий при 300°, этим путем получается труднее; его готовят фабрично чаще из чистого α-нитронафталина (легко получаемого без примеси изомера при нитрировании нафталина азотной кислотой), восстановляя α-нитронафталин железом и соляной кислотой, и продукт очищают перегонкой. Из обоих нафтолов и нафтиламинов приготовляется целый ряд моно-ди-и три-сульфокислот, которые и служат для получения нафталиновых азокрасок; особенно важны сульфокислоты из β-нафтола. При действии серной кислоты β-нафтол дает две изомерных моносульфокислоты С10Н6.ОН.SO2OH; при низких температурах образуется преимущественно α-кислота, названная *кроцеиновой кислотой;* при более высоких температурах получается, главным образом, β-кислота, названная *кислотой Шефера;* их можно разделить помощью натриевых их солей. Обе эти кислоты дают азокраски совершенно различных цветов и свойств. Кроме того, фабрично приготовляют из β-нафтола несколько изомерных ди-сульфокислот С10Н5.ОН.(SO2OH)2, из которых особенно важна *кислота Баума* или *кислота R* (R-Saüre). В новейшее время стали готовить еще значительное число изомерных диокси-, диамидо-и амидооксисульфокислот нафталина для азокрасок. Подробности приготовления в чистом виде этих соединений, часто весьма хлопотливого, составляют фабричный секрет; разработка этой области, еще только начатая, представляет весьма большие трудности при громадном числе возможных здесь случаев изомерии. Так, по Фридлендеру, теория предвидит существование 84 изомерных амидонафтолмоносульфокислот и 210 изомерных амидонафтолдисульфокислот! Как представителей нафталиновых азокрасок, можно привести нижеследующие: *тропеолин* 000 № 1 или *α-нафтоловый оранж* состава C6H4(SO3Na) — N2 — C10H6.HO из α-нафтола и парадиазобензолсульфокислоты. Эта натриевая соль дает оранжевое окрашивание, красивое, но непрочное по отношению к мылу — оно краснеет от слабых щелочей. *Тропеолин* 000 № 2, или β-нафтоловый оранж, изомерный с предыдущим, готовится также из β-нафтола. Он не изменяется в мыльной ванне и составляет оранжевую краску, часто употребляемую для шелка и шерсти. *Роцелин или прочный красный* C10H6(SO3Na) — N2 — C10H6.OH, из диазопроизводного β-нафтиламин-сульфокислоты и β-нафтола. Он красит шелк и шерсть в красные цвета с синеватым оттенком и служит как замена орсейля. Обширный ряд красивых пунцовых азокрасок был выпущен в продажу фабрикой в Гехсте под именем *понсо* и *пурпуров* (Ponceau, Scharlach); разные сорта их, смотря по оттенку производимых ими окрашиваний, обозначаются буквами R, G, GT, S и т. д. Эти азокраски получаются из изомерных β-нафтолдисульфокислот, действием на них солей диазопроизводных толуидинов, ксилидинов и псевдокумидина; они идут вместо кошенили для окрашивания шерсти в различные оттенки пунцового цвета. Подобные же азокраски, несколько более буроватого оттенка, готовятся из тех же нафтолсульфокислот и диазопроизводных α-нафтиламина или его сульфокислот; они продаются под именем различных сортов *бордо.*

*Ализариновая желть GG* получается из диазопроизводного метанитроанилина и салициловой кислоты; она красит протравленную хромовыми солями шерсть в желтый цвет того же оттенка и столь же прочно, как кверцитрон, и желтое дерево. Недавно появились в продаже новые азокраски под именем *хромотропов;* их приготовляют при помощи одной из изомерных диоксидисульфонафталиновых кислот, названной *хромотроновой кислотой,* и различных диазосоединений. Они окрашивают протравленную шерсть в различные цвета, и получаемой окраске можно сообщить разнообразные, так называемые модные оттенки последующей обработкой хромовыми протравами.

Кроме вышеприведенных азокрасок, в составе которых всегда содержится одна группа — N2, существуют краски, содержащие две таких группы; это так называемые *дизазо-*или *тетразо-краски.* Представителем их служит так назыв. *бибрихский пурпур* или *понсо* 3R, имеющий состав: C6H4(SO3Na) — N2 — C6H3(SO3Na) — N2 — C10H6.OH. Для получения этой краски обрабатывают амидоазобензолсульфокислоту или прочную желть в водном растворе азотистонатриевой солью и соляной кислотой и полученный раствор диазо-соли смешивают со щелочным раствором β-нафтола, при чем и образуется бибрихский пурпур, окрашивающий шерсть красиво и прочно в пурпурово-красный цвет. Еще красивее и ярче, совершенно как кошениль, окрашивает шерсть пигмент, названный *кроцеиновым пурпуром* и получаемый действием диазопроизводного прочной желти на упомянутую выше кроцеиновую кислоту. Между дизазо-красками существуют также черного цвета пигменты; сюда относится *нафтоловая чернь* из диазопроизводного амидоазонафталиндисульфокислоты и β-нафтолдисульфокислоты, также аналогично составленная *нафтиламиновая чернь, бриллиантовая чернь, чернь виктория* и пр. Эти черные К. красят шерсть совершенно, как синий сандал по железным протравам, но еще более прочно по отношению к свету и слабым кислотам. Они наверно вытеснили бы из употребления синий сандал и приготовляемые из него препараты, если бы тому не мешала их высокая цена.

К разряду дизазокрасок относятся также *бензидиновые К*., открытые Беттихером в 1884 г. Они получили особенное значение, потому что способны окрашивать хлопчатобумажные ткани прямо из мыльной ванны, без помощи протрав, подобно весьма небольшому только числу природных К.: куркуме, сафлору и орлеану. Интересны и важны эти К. еще и потому, что обладают свойством служить как бы протравою для других К.: хлопок, окрашенный ими, может быть затем окрашен довольно прочно такими другими К., которые в отдельности не пригодны для его крашения. Бензидиновые К. готовятся, исходя из бензидина или его гомологов и производных. *Бензидин,* диамидодифенил, NH2.C6H4 — C6H4.NH2, приготовляют фабрично из нитробензола. Для этого нитробензол действием цинковой пыли и едкого натра восстановляют в гидразобензол C6H5.NH — NH.C6H5; это соединение превращается при нагревании с соляной кислотой в хлористоводородную соль бензидина. Выделенный из соли едким натром свободный бензидин очищается кристаллизацией из горячей воды, причем он получается в виде блестящих, бесцветных листочков, плавящихся при 122°. Если бензидин, действием азотистонатриевой соли и соляной кислоты, превратить в диазопроизводное и действовать этим последним на α-нафтиламинсульфокислоту, то образуется дизазокраска — *конго,* имеющая состав:

C10H5(NH)2.SO3Na — N2 — C6H4 — N2 — C10H5(NH2).SO3Na.

Конго (см.) — красно-бурый порошок, растворимый с тем же цветом в воде; он окрашивает хлопчатобумажные ткани в красный цвет, по оттенку сходный с цветом кумача, прочный по отношению к мылу, но не выдерживающий действия даже слабых кислот, от которых красный цвет переходит в синий. Из других бензидиновых К. следует упомянуть о *бензопурпурине* 4В из диазопроизводного ортотолидина, гомолога бензидина (из ортонитротолуола) и β-нафтиламинсульфокислоты и о *бензоазурине,* из диазопроизводного дианизидина и α-нафтолсульфокислоты. Первый из них дает на хлопке окрашивание красное, второй — сине-фиолетовое, более прочное относительно кислот, чем окрашивание конго. Весьма ценится красильщиками желтая дизазокраска, *хризамин,* из диазопроизводного ортотолидина и салициловой кислоты; он употребляется в больших количествах при фабрикации ситцев цвета крем.

Особую группу дизазокрасок, также прямо окрашивающих хлопок, образуют производные углеводорода *стильбена,* C6H5.СН = СН.C6H5. При кипячении паранитротолуолсульфокислоты со щелочами образуется азоксистилбендисульфокислота — светло-желтый пигмент, названный *солнечной желтью* (Sonnengelb). Если это соединение восстановить цинковой пылью, то получается диамидостильбендисульфокислота C6H3(NH2).SO3Н.СН=СН.C6H3(NH2).SO3Н; диазопроизводное этого соединения образует с различными амидо-и окси-соединениями ряд разноцветных дизазокрасок, годных для прямого окрашивания хлопка. Так, с α-нафтиламинсульфокислотой получается пунцовый пигмент — *гессенский пурпур,* с этилфенолом — оранжево-желтый *хризофенин.* Подобные же дизазокраски образуются из диазопроизводных парафенилендиамина, диамидонафталинов и диамидокарбазола. Область азопигментов, уже и ныне весьма обширная, постоянно увеличивается введением в их производство новых, иногда весьма сложных соединений, и фабриканты К. постоянно берут патенты на приготовление новых «модных» пигментов всевозможных цветов и оттенков.

3) *Антраценовые пигменты.* Между всеми естественными и искуственными К. по обширности применения в красильном деле на первом месте, рядом с индиго, должен быть поставлен ализарин. Вещество это, до 1869 г. добывавшееся исключительно из корня марены, ныне готовится в огромных количествах искусственно, исходя из антрацена каменноугольной смолы. О свойствах его и приемах фабрикации см. Ализарин. Кроме диоксиантрахинона или чистого ализарина C14H6O2(OH)2, из моносульфоантрахиноновой кислоты, идущего в продажу под названием *ализарина для синих цветов* (Alizarin für Blau), готовят сплавлением двух изомерных дисульфоантрахиноновых кислот с едким натром и бертолетовой солью два изомерных триоксиантрахинона C14H5O2(OH)3. Один из них — *антрапурпурин* — идет для красных цветов; другой — *флавопурпурин* — для желтых цветов. Смешением этих триоксиантрахинонов с ализарином по выработанным практикой рецептам ализариновые фабрики приготовляют целый ряд продажных сортов или марок ализарина, обозначаемых знаками *R*, *RR, G*, *GG, RG* и т. д.; они дают при окрашивании различные оттенки, смотря по их составу. *Пурпурин,* триоксиантрахинон, содержащийся в корнях марены и изомерный с двумя предыдущими, также приготовляется искусственно, окисляя чистый ализарин смесью перекиси марганца с серной кислотой: его готовят, впрочем, редко, так как он обходится слишком дорого и в практике красильного дела вполне заменяется более дешевым антрапурпурином. Наконец, четвертый изомерный предыдущим триоксиантрахинон, названный *антрагаллолом,* приготовляется действием водоотнимающих веществ при нагревании на смесь кислот бензойной и галловой. Антрагаллол по глиноземным и хромовым протравам дает весьма прочные коричневые цвета и потому много употребляется в ситцепечатном деле под именем бурой антраценовой К. (Anthracenbraun). В новейшее время стали приготовлять из ализарина ряд важных, растворимых в воде К., идущих для прочного окрашивания шерсти по хромовым протравам в различные оттенки пунцового цвета. Эти К. идут в продажу под именем *ализаринового бордо* разных сортов (Alizarinbordeaux). Они получаются обработкой ализарина или его смеси с антрапурпурином и с флавопурпурином дымящейся серной кислотой, содержащей 70—80% серного ангидрида и затем нагреванием продукта с водой. При этом происходят сначала сернокислые эфиры продуктов окисления ализарина, а из них при нагревании с водой выделяются и самые продукты окисления ализарина; так бордо из чистого ализарина есть диоксиализарин C14H4O2(OH)4*.* В продажу поступают щелочные соли этих оксипроизводных.

Ализарин дает при нитрировании два изомерных нитроализарина C14H5(NO2)O2(OH)2; один из этих изомеров, образующийся при пропускании паров азотистого ангидрида через раствор ализарина в нитробензоле был приготовлен Штробелем и пущен в продажу под именем *ализаринового оранжа,* как К., дающая красивые и прочные оранжевые цвета на тканях, протравленных глиноземными и оловянными солями. Как оранжевая К. ализариновый оранж, вследствие высокой его цены, употребляется редко, но он служит для приготовления весьма ценной *ализариновой сини,* употребляемой для окрашивания шерсти и хлопка, протравленных хромовыми солями, в красивые и прочные синие цвета. Ализариновая синь получается при нагревании ализаринового оранжа с глицерином и серной кислотой. Она есть хинолиновое производное ализарина и по составу C14H7NO2(OH)2 стоит к последнему в том же отношении, как хинолин к бензолу. Ализариновая синь есть коричнево-фиолетовый порошок, совершенно нерастворимый в воде, но в щелочах растворяющийся с чисто синим цветом. Как и все другие ализариновые пигменты, синь образует соединение с кислой сернистонатриевой солью, растворимое в воде. В виде такого соединения синь и находится в продаже под именем *ализариновой сини S* (Alizarinblau S). Если синь обработать ангидридом серной кислоты и продукт нагреть с водой, то, как и при ализарине, образуются продукты ее окисления зеленого цвета. Этим путем готовят зеленые К. различных оттенков под именем *ализариновой зелени* (Alizaringrün).

4. *Нитропигменты.* Большинство нитросоединений окрашено в желтый или в оранжевый цвета; но только те из них имеют свойства годных для дела К., в которых, кроме группы NO2, содержится также водная или аммиачная группа ОН или NH2, обусловливающие способность этих соединений образовать соли со щелочами или с кислотами. Прежде желтые нитропигменты имели весьма важное значение; ныне они вытесняются более прочными азокрасками. Представителем нитропигментов является *пикриновая кислота* или тринитрофенол C6H2(NO2)3.OH, старейшая из всех искусственных органических К. Ее готовили уже в конце прошлого столетия из разных смол, из индиго, оческов шелка и из других животного происхождения отбросов, а затем из чистого фенола. Теперь пикриновая кислота (см.) применяется, главным образом, для приготовления взрывчатых веществ, в качестве же К. для окрашивания шелка и шерсти в светло-желтый цвет, по его непрочности (линяет от действия горячей воды), значения большего не имеет. К тому же еще она и ядовита. С пикриновой кислотой сходны по цвету нитропроизводные крезолов, динитрокрезолы, красящие волокна животного происхождения в канареечно-желтый цвет; соли их носят в продаже название *виктория-оранж* (Victoriaorange). Это весьма ядовитая К., похожая по цвету на шафран, употреблялась, к сожалению, для подцветки пищевых веществ. Ныне продажа ее в Германии запрещена законом. К числу нитропигментов относится так называемая *желть Марциуса* (Martiusgelb). Это натриевая соль динитро-α-нафтола C10H5(NO2)2ONa, получаемая нитрированием α-нафтола азотной кислотой и превращением продукта в натриевую соль. Желть Марциуса дает красивые золотисто-желтые цвета, но не очень прочные; она не ядовита. Так же красиво, но более прочно, красит пигмент, названный *нафтоловой желтью S* (Naphtolgelb S); он получается нитрированием α-нафтолтрисульфокислоты и превращением продукта в довольно трудно растворимую калиевую соль состава C10H4(NO2)2.OH.(KSO3). Прочие нитропигменты, прежде приготовлявшиеся, как напр. *ауранциа* и др., ныне не имеют практического применения.

5. *Остальные искусственные органические К.* Современная техника ввела в дело производства искусственных органических К. новые исходные материалы и новые реакции и стала приготовлять в больших размерах пигменты, по составу не принадлежащие ни к одной из четырех выше рассмотренных групп. Между этими пигментами для многих еще не установлено химическое их строение, для многих еще не выяснена степень их пригодности в разных отделах красильного производства; но есть и такие, которые уже успели распространиться в практике и оказались на деле весьма пр*Индофенолы.* Эти соединения образуются при окислении смесей фенолов с диаминами параряда. Так смесь парафенилендиамина с обыкновенным фенолом дает фиолетового цвета *индофенол,* малопрочный. Если же окислять смесь парадиметилфенилендиамина с фенолом, то получается пигмент синего цвета, образующий прочные и красивые лаки, особенно с хромовыми солями; — это *индофеноловая синь* или *индофенол Витта.* Другой весьма прочный синий пигмент, *индонафтол,* получается при окислении смеси парадиметилфенилендиамина с α-нафтолом. Он представляет собою нерастворимый в воде синий порошок, похожий на природное индиго. Индонафтол употребляется как прибавка к индиговому кубу. В близкой связи с индаминами находятся несколько пигментов, содержащих в составе серу; их представителем является *фиолет Лаута,* образующийся при осторожном окислении раствора парафенилендиамина, насыщенного сероводородом. Подобным же образом в 1876 г. Каро приготовил так называемую *метиленовую синь,* синюю К., ставшую ныне одной из самых употребительных при окрашивании хлопчатобумажных тканей. Пигмент этот готовится, исходя из нитрозодиметиланилина. Сначала это соединение восстановляют сероводородом в парадиметилфенилендиамин, и это вещество в присутствии избытка сероводорода или серноватистонатриевой соли окисляют хлорным железом. К синей жидкости прибавляют хлористого цинка и избыток поваренной соли, причем осаждается кристаллический синего цвета порошок, представляющий собой соединение метиленовой сини с хлористым цинком, состава C16H18N3SCl + ZnCl2, поступающее прямо в продажу. Метиленовая синь легко растворима в воде; она дает на хлопке, обработанном таннином, весьма прочное синего цвета окрашивание с несколько зеленоватым оттенком. Недавно Бернтсен получил фиолет Лаута и метиленовую синь синтетически, исходя из дифениламина, и выяснил связь этих пигментов с индаминами. Из нитрозодиметиланилина получаются также пигменты, не содержащие серы, похожие по свойствам на метиленовую синь и названные *оксиазинами.* Так, действуя нитрозодиметиланилином на β-нафтол, готовят *синь Мелдола* или *новую синь* (Neublau); из нитрозодиметиланилина и галловой кислоты получается фиолетовый пигмент — *галлоцианин* (Solidviolett), дающий весьма прочные фиолетового цвета лаки с солями хрома и нашедший себе обширное применение в ситцепечатном деле.

Обширное применение в технике нашла себе группа красящих веществ, названных *сафранинами.* Они образуются вообще при совместном окислении какого-нибудь индамина с каким-нибудь амином. В практике не готовят отдельно индамин, а берут смеси, в которых он содержится. Обыкновенно для приготовления продажного сафранина исходят из так называемого «eschapée», того анилинового масла, которое отгоняется из котла при приготовлении фуксина и которое имеется в продаже под именем «анилинового масла для сафранина». Этот продукт есть смесь, состоящая, главным образом, из ортотолуидина и анилина, а отчасти и других гомологов; его обрабатывают на холоде смесью азотистонатриевой соли и соляной кислоты. Полученными диазосолями действуют на эквивалентное количество того же самого неизмененного анилинового масла, причем образуется смесь амидоазобензола с амидоазотолуолом. Продукт обрабатывается металлическим цинком и соляной кислотой, причем амидоазосоединения, восстановляясь, распадаются на соответствующие амины и диамины. В результате этих реакций получается масса, содержащая анилин и ортотолуидин в смеси с парадиаминами C6H4.(NH2)2 и C6H3.CH3.(NH2)2, а также и другие амины и диамины из высших гомологов, содержащихся в eschapée. К массе прибавляют еще анилина, хромовокалиевой соли и серной кислоты и кипятят. Происходит окисление, причем сначала образуются индамины, а затем, под влиянием избытка моноаминов и окислителя, образуются сафранины. Отварив полученную по окончании реакции смолообразную массу в воде, отцеживают смолистые примеси и из раствора осаждают свободные сафранины известью; осадок растворяют в соляной кислоте и из раствора пигмент осаждают поваренной солью. После высушивания осадка получается буроватый порошок — хлористоводородная соль сафранинов, которая и идет в продажу. Сафранины, смотря по составу анилинового масла, взятого для их приготовления, окрашивают протравленный дубильными веществами хлопок в различные оттенки пурпурово-красного цвета; шелк окрашивают они прямо в весьма красивые розовые цвета с голубоватой флуоресценцией, вроде эозинов. Заменяя при реакции окисления анилин другими аминами, получают целый ряд сафранинов разных цветов и оттенков. Так, например, с анизидином получается *сафранизол* или искусственный сафлор (Safflorersatz) — красный пигмент с желтоватым оттенком, сильно флуоресцирующим; с диметиланилином получается *аметист* фиолетового цвета. К отделу сафранинов относится также чрезвычайно красивый розовый с голубым отливом *пигмент Магдала* или *нафталиновая роза,* получаемый при совместном окислении одного из диамидонафталинов и α-нафтиламина. Вследствие высокой его цены, обусловливаемой малым его выходом, он ныне редко применяется.

*Хинолиновые пигменты.* Нужные для приготовления этих пигментов хинолиновые основания готовят, пользуясь реакцией, открытой Скраупом, а именно нагревая нитробензол или нитротолуол с глицерином и крепкой серной кислотой. Получаемые хинолиновые основания очищаются затем перегонкой. При действии йодистого амила на смесь этих оснований образуется весьма красивый синий пигмент *цианин* С29Н35N2J, строение которого пока не выяснено. Цианин слишком дорог для применения в красильном деле; его употребляют, однако, в фотографии при изготовлении ортохроматических броможелатинных пластинок. Имеющаяся в продаже *хинолиновая желть* есть натриевая соль сульфокислоты *хинофталона,* получаемого нагреванием метилхинолина или хиналдина с ангидридом фталевой кислоты и хлористым цинком. Хинолиновая желть красит чисто желтым цветом без красноватого оттенка, в роде пикриновой кислоты, но гораздо более прочно; ее обширному применению пока препятствует, однако, высокая цена. Красивый *красный хинолиновый пигмент* получается при действии бензотрихлорида С6Н5CCl3 на смесь хинолина с хиналдином.

*Галлофлавин,* желтый пигмент, выпущенный в продажу баденской фабрикой К., есть продукт окисления галловой кислоты, получаемый при пропускании струи воздуха через раствор щелочных солей галловой кислоты; детали его приготовления не опубликованы, равно как не определен в точности его состав. Галлофлавин красит шерсть и хлопок по хромовым протравам в прочный желтый цвет. *Канарин,* по-видимому, щелочная соль одного из продуктов окисления персульфоциана (см.), получается при действии соляной кислоты на смесь растворов роданистого калия и бертолетовой соли. Образующийся при этом желтый осадок растворяют в едкой щелочи и из раствора осаждают канарин спиртом. Канарин употребляется для получения довольно прочных и ярких светло-желтых цветов (см. Канарин). До введения в практику анилиновых К. в красильном деле часто употребляли красный пигмент, *мурексид,* аммиачную соль пурпуровой кислоты С8Н4N5O6.NH4, получаемую обработкой мочевой кислоты азотной кислотой и затем полученного продукта аммиаком. Ныне мурексид потерял техническое значение, как пигмент не особенно яркий и прочный и притом слишком дорогой. Французская фирма Croissant в Лавалле патентовала и выпустила в продажу несколько сортов К. бурого цвета под именем *лавалльского кашу* (Caschou de Lavalle). Эти сравнительно дешевые К., еще совершенно неизученного состава, судя по краткому описанию патента, готовятся из различных фабричных отбросов, содержащих в своем составе углеводы. Остатки крахмального производства, древесные опилки, отруби, солома и т. под. материалы сплавляют с едким натром и серой при 200°. Полученная масса затем выщелачивается водой, раствор отцеживается и выпаривается досуха; сухой остаток испарения темно-бурого цвета и составляет продажную К. При крашении, ткани пропитывают раствором этой К. и затем пропускают через ванну, содержащую хромовокалиевую соль и серную кислоту; при этом на ткани получается прочная окраска коричневого цвета, смотря по сорту К. и рецепту, различного оттенка, сходная с окраской, получаемой помощью естественных сортов кашу. К числу искусственных органических К. ныне должно отнести также *индиго* (см.). Действительно, пути к приготовлению этой важной К. уже намечены и искусственному приготовлению ее фабричными приемами в больших размерах препятствует лишь конкуренция с природным индиго, обходящимся пока дешевле искусственного.