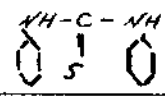
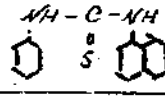
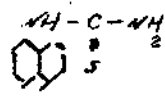
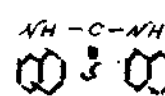


II		Blätter 153°	効果無	—	
III		Blätter 153~154°(Alcohol)	5mg	90%	空氣中에서紫色으로着色
IV		Prism 198°(Alcohol)	5mg	100%	空氣中에서紫色으로着色
V		Nadeln 207.5°	効果無	—	

3) 毒作用

(IV)가 最强이고 (III)도 相当하며 (II)은 若干이다 이毒作用은 그構造의 毒性에 肉耐性이 있는것 같다 即 少許를 어 어느程度로 크며 아민의 Anionoid 的性質이 弱하게 되는데 이것이 强하게 되면 空氣中에서 着色하는속도크고 毒作用도 크지않는가 生覺된다

備考

以上의 실험은 本人이 中央化學研究所有機化學部長으로 있으면서 1948年7月부터 9月까지에 걸쳐 實驗한것이다 至으로 그때에 協力해준 部員 高龍起 趙仁合 趙父成 金若植 金錫璣 諸位에게 謝意를 表한다

(國立서울大學校工科大学) (2284 11. 10 受理)

19-20 硫化染料製造에 관한 연구 (第1~2報)

崔 行 益 田 豊 鎮

(第1報) Picric-Acid 를 主原料로 한 黑色硫化染料

崔 行 益

黑色硫化染料의 原料로 各種이 있다 P-Amino-Phenol¹⁾, Dinitro-Phenol²⁾, Dinitro-Chlor-benzene³⁾, Dinitro-Phthaline⁴⁾ 등이 多量使用된은 間知의 事實이다

本研究는 1945-8-15. 直后 各處에 重要品總物로 多量徵任되 Picric-acid를

利用할目的으로 實施한것이다 Picric-acid를 原料로 한 硫化染料製造에는 文献⁵⁾이 있으나 그製造過程이 詳細치않으며 生成染料는 赤色味를 가지는 黑色染料이다 이缺點을 除去키爲하야 Pinitro-Phenol³⁾을 添加하야 微綠色味를 띠는 黑色硫化染料를 製造하였다 硫化染料製造에 있어 染料原料로

~50~
 加硫(含)水 Na_2S 와 S가 필요하다 본
 研究에特做은 Na_2S 代身 $NaOH$ 와 S를
 直接使用하여있다

實驗裝置及方法

還表冷却器, 溫度計及攪拌機를 具備한 「三
 口丸底후라스코」를 Sand bath 로 加熱
 케한后 $NaOH$ 及 S를 同후라스코中에
 混合後加하여 100°C 前後로 加熱하면 Na_2S
 가 主로 生産된다 그 純度는 約 80% 이었
 다 以上과如히製造한 Na_2S 中에 多硫化소
 -다를 製造하기爲하야 所定量의 S를 添加
 加熱한后 picric-acid 及 P-nitro
 -Phenal 의 必要量을 徐々히 添加하며
 加熱하면 NH_3 N_2S 等 氣體를 發生하
 며 粘度는 漸々增加하면서 染料가 製造된다
 染料는 精製를 經히하였다

實驗結果

第 1 表

實驗番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
S 添加量	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
染色率			3:1	4:1	7:1	8:1	10:1	10:1	9:1	8:1

第 1 表에依하면 S의 最適量은 60g인것을
 수가있다 60g보다少量이나 多量에 있어서
 은 Picric-acid 와 S가 染料에 未反應物
 로 混入되어 染色率은 低下하게한다
 染色率은 著者가 本實驗에서 定한標準으로
 서 1g의 染料로 綿糸에 染色하여 標準色

第 2 表

實驗番号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
picric-Acid(g)	10	20	25	30	35	40	45	50	55	60

硫代染料製造에 있어서 Na_2S 는 100g $NaOH$
 를 122CC. 中에 溶解시킨後 34g의 S를 加
 하여 攪拌使用하였는데 그 純度는 約 80%
 이며 不純物은 $Na_2S_2O_3$ Na_2SO_4 Na_2
 SO_2 Na_2SO_3 等이었다 上述 Na_2S 에
 多硫化소-다를 製造키爲한 S의 添加量 染
 料原料인 picric-acid 及 P-nitro
 -phenal 의 量 加熱時間及 加熱溫度를
 決定한 實驗結果는 다음과 같다

(1) 硫黃量의 決定

Na_2S (100g $NaOH$ + 34g S) picric
 -acid 35g 反應時間 20時間 反應溫
 度 120°C 를 一定케한后 硫黃의 量을 變化하
 야 染料를 製造한 實驗結果는 第 1 表 와
 같다

의 色調에 達케하는 需索의 g 數로 標示하였다

2) picric-acid 量의 決定

Na_2S (100g $NaOH$ + 34g S) S 60g 反應
 時間 20時間 及 反應溫度 120°C 를 一定케하고
 Picric-acid 量을 第 2 表와 같이 變化하게
 하였다

染色率	2:1	3:1	4:1	6:1	8:1	11:1	9:1	6:1	赤黑色
-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	-----	-----	-----

第2表에依하면 Picric-acid 의 濃 Na_2S (100g NaOH + 34S) S 60g Picric-acid 40g 을 一定劑하고 反應溫度를 第3表와如히變化시켰다

3) 反應溫度

第3表

實驗番號	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
反應溫度	100	105	110	115	120	125	130	135	140	200
染色率	赤色	2:1	8:1	11:1	10:1	10:1	10:1	9:1	8:1	8:1

第3表에依하면 反應은 105~110°C間에 Na_2S (100g + 35gS) Picric-acid 40g 對 急激히進行되니 것을알수가있으며 110~S 60g 反應溫度 110~115°C 染色一定劑하 115°C가 最適溫度임을알수가있다 時 反應時間은 第4表와같이變化시켰다

4) 反應時間

第4表

實驗番號	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
反應時間(時)	3	10	15	25	30	45	55	65	75	80	85	95	100
染色率	9:1	6:1	7:1	11:1	11:1	11:1	11:1	12:1	12:1	12:1	15:1	15:1	15:1

第4表에依하면 反應時間은 85~90時間 最初에 最大히發生하며 NH_3 gas 이適當하다 反應時間變化에따라 染料生成過程의 色調가 各種階程로變化하는데 그順序는 NH_3 gas가發生한後 H_2S gas가旺盛히發生한다 反應時間과 染色率의關係를 第5表에表示한다

第5表

實驗番號	44	45	46	47	48	49	50
反應時間(時)	3	10	20	40	60	80	100
染料率	A	A	B	B	C	C	C

A ----- / 1週日向日光直射時에 褪色하는 程度 B ----- / 1週日向日光直射後에 石鹼洗滌의 後 褪色하는程度

~52~

C----- A, B 후라도 靑色이 없이는 것

第5表의 堅牢度는 日光直射과 日光直射后 洗濯한 것에 靑色度를 試驗한 것이니 反應時間이 染料堅牢도에 關係가 없으나 60時間以上이 良好하였다

5. P-nitro-phenal 의 添加量

Picric-acid 로서의 酸化染料은 多少 靑色味를 가지므로 이 缺點을 除去키爲 目的 Blue 또는 green 色을 混合하면 目的을 達成케 된다 이러한 目的으로 P-

nitro-phenal 을 添加하였다 이 P-nitro-phenal 은 染料反應終結直前에 添加하였다

Na2S 100g NaOH + 34g S / Picric-acid 40g S 10g 反應溫度 110~115°C 反應時間 84時間을 一定케 하고 P-nitro-phenal 을 反應時間 84時間에서부터 1時間 反應시켰다 그結果는 第6表와 같다

第 6 表

Picric-Acid	P-nitro-Phenal	染色率	色 相
40	0	12:1	赤色味
39	1.1	14:1	— " —
38	2.1	15:1	灰色味
37	3.2	14:1	— " —
36	4.3	14:1	微綠色味
35	5.3	13:1	— " —

第6表는 微綠色이 良好함을 表示한다 따라서 P-nitro-phenal 量은 1.1~2.3g 가 適量임을 알 수가 있다 P-nitro-phenal 을 添加한 후 그 反應時間變化의 影響은 未하기 爲하야 第6表와 同一條件下에 Picric-

acid와 P-nitro-phenal 와의 反應時間이 85時間 以上이 適宜하고 P-nitro-phenal 2g 을 添加하여 實驗한 結果는 第7表와 같다

第 7 表

實驗番号											
P-nitro-Phenal 添加時間(時)	1	2	3	4	5	6	10	20	30	50	85
染 色 率	15:1	11:1	15:1	14:1	15:1	15:1	15:1	14:1	12:1	12:1	12:1

第7報 P-nitro-phenal 의 反應時
間은 5~6時間이 最適임을 알 수가 있다

總括

Picric-acid 를 主要原料로 하여 黑色硫
化染料을 製造함에 있어 그 製造條件은 다음
과 같다

(1) Na₂S는 NaOH 100g (45% 溶液)
과 534g로 製造하기 사용하였다

(2) Picric-acid 40g

S

60g

反應時間

85時間

反應溫度 110~115°C

} 此이 最適染料製造
條件이다

(3) P-nitro-phenal의 添加로서 Picric-
acid 单独使用時에 發生하는 未色味를 除
去하니 그 添加量은 Picric-acid 量의
1/40~1/50 이었고 그 添加時間은 反應終了
(反應時間 85時間) 5~6時間 直前에 添加함
이 適當하였다

(第2報) P-nitro-phenal 을 主要原料로 한 國防色 (Olive & Khaki 色)

硫化染料製造에 관한 工業實驗 (予報)

崔 行 益 田 豊 鎮

P-nitro-phenal 을 主要原料로 하여
國防色所謂 olive 色과 khaki 色 硫化染
料을 製造하려 한다

P-nitro-phenal 은 1945-8-15.
直右南條에 比較的 其在 工業에 豐富 하였다

P-nitro-phenal 을 原料로 한 ol-
ive 色 硫化染料製造는 P-nitro-phenal
에 CuSO₄를 添加하는 "法과 vital
black" 의 CuSO₄를 除外한 것이었다

Khaki 色에 는 Tri-nitro-tolual 을
使用하는 法이 있으나 著者等은 前者에 있
어서는 CuSO₄의 使用을 省略하고 250~
300°C 로 上昇시켰으며 後者에 있어서는

Tri-nitro-tolual 을 主要原料로 하
며 P-nitro-phenal 을 少量添加하
고 NaOH-S-H₂O 系를 並用함을 特
徵으로 한다 本研究에 있어서는 olive 色及
khaki 色 硫化染料은 工業的으로 製造함에
必要한 裝置及操作 方法의 研究에 있다

1950-5-17부터의 數回에도 成功裡에 完
了하고 1950-6-17. 日本三池 硫化 olive
의 比較試驗도 完了하여 工業的인 data를
研究中 1950-6-25. 幸蒙으로 永登浦
에서의 本工業實驗의 完備를 中絶시켰음으로
本報文에 있어서는 二三의 工業的인 實驗結果를
報告키로 한다

實驗裝置及方法

(1) 予備實驗

予備實驗裝置는 釜 1個와 같은 裝置는 硝子
器를 使用하며 加熱은 Sand bath 에 依하고
攪拌은 蒸餾計로 應用한다 5% NaOH 熱溶液
에 硫黃을 添加하여 Na₂S를 生成시킨 後 P-
nitro-phenal 을 添加하면 agitation
을 하면 -Na₂가 過元된다 여기에 硫黃을
다시 添加하여 加熱을 繼續하면 NH₃ gas
가 發生하면서 發熱反應이 始作된다 反應溫度
가 155°C 以上에 達하면 反應物의 粘稠度가 甚
하여져서 攪拌을 不可能케 한다 均一加熱도

~54~

특히 반응 온도 250-300°C
를 유지한다. 반응 시간은 평균 10시간이다

(2) 工業裝置及操業方法

本試驗에 있어 重要한點은 工業的裝置에
있어 反應에서 Na_2S 溶液을 均一加熱한다는
問題이다. 前者는 2階級의 裝置를 考案하여
그 目的을 達하였다

Reaction oven에 熱은 어떻게 供給하는
나에 있다. 130°C 以上에서는 特別한 溫熱
感氣를 使用하지 않는 以上 初期의 溫度에 到
達하기 困難함으로 oil bath를 使用함으로
서 Heating furnace 와의 予熱利用을
充分히 하였으며 Heating furnace의 作業
을 自然化하기 위하여 oil tank와 距離를
3m로 하고 oil tank를 加熱한 予熱은
Heating furnace 內의 二層을 通하여
放出하게끔 하였다. oil tank와 Reaction
Oven의 oil層과의 溫度差는 3~4°C
程度이었다. Heating furnace 內에 軌
道를 設置하며 大車式運搬車로 柒棒을 移
動하게끔 하였다. 本裝置의 配置關係는 第3圖
와 같다.

(A) 反應爐 (Reaction oven)
第1號으로 反應爐를 使用하였다. 工端
速은 第2圖와 같다. 所需量의 50%
 $NaOH$ 溶液에 S를 反應爐에 投入
한 후 oil bath로 攪拌하면서
110°C로 加熱하면 Na_2S 는 生成된
다. Na_2S 가 生成된 후 p-nitro
-Phenol을 投加 120°C로 加熱
한 후 S를 再投入하고 攪拌한다. 粘
度가 높아지거나 攪拌이 不可能한 程度는
아니다. 이 時點에 p-nitro-

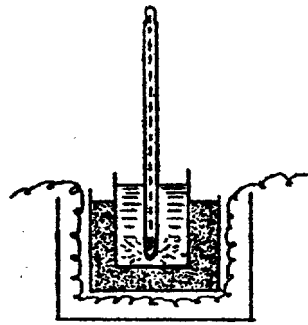
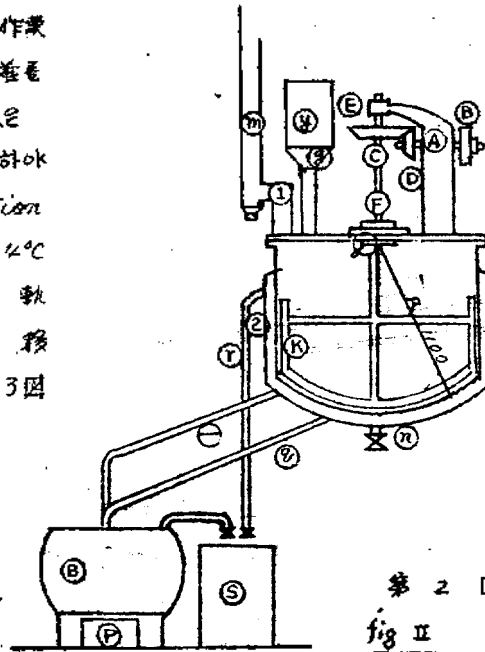


Fig I
第 1 圖



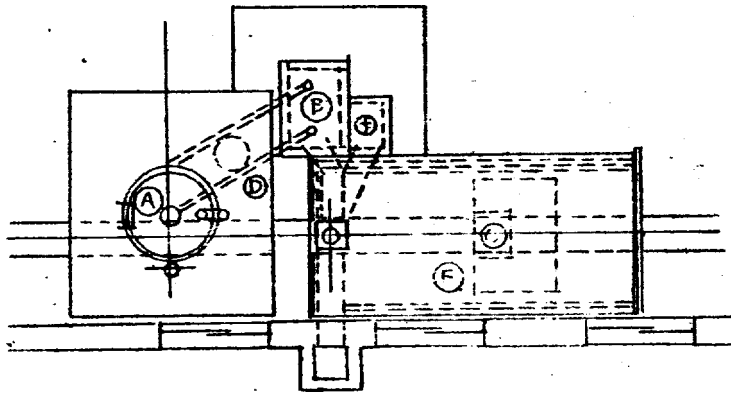
第 2 圖
fig II

- ① oil bath
- ② 攪拌機 Hopper
- ③ Agitator
- ④ 排出口
- ⑤ tapping Bulb
- ⑥ oil tank
- ⑦ oil 通路
- ⑧ oil siphon tank

Phenol이 원재료이고 鹼化及鹼되어 染料가 생성되기가 쉽다

(B) 加熱釜 (heating furnace)
 反應釜에서 나온 反應物을 ②로 筒式小煙囪
 車上의 煤基인 140 x 100 x 12 cm 되는 鐵板
 에 反應物이 7cm 약 길이가 되도록 注入한다
 以上과 같은 釜 6 個를 組一車를 2乃至3 台式

~55~
 第3圖와 같은 加熱釜中에 裝入한다 第3圖에
 서 圖示하는 바와 같은 加熱方法으로 250~
 300°C 範圍로 加熱한다 加熱時間은 約85分
 鐘과 같은 長時間이다 加熱中 溫度가 230°C以
 상으로 上昇되면 SO₂가 多量에 發生한다



第 3 圖 fig II

- Ⓐ Reacting
- Ⓑ 煤基小煙囪車
- Ⓒ heating
- Ⓓ 煤基小煙囪
- Ⓔ air tank
- Ⓕ air soft tank

實驗結果

(A) 予備實驗結果
 予備實驗結果는 다음과 같다 NaOH 100g +
 35g로 Na₂S를 生成되게 한 뒤로 P-nitro-
 Phenol 31g을 裝入하여 再次 540g을 裝

入하여 此 染料를 生成시킨다 染料를 生成
 시킬 때 있어서 P-nitro-phenol을 裝
 入後의 加熱溫度의 變化가 色調에 影響하는 바는
 第1表와 같다

第 1 表

反應溫度	反應時間	色調	備考
200-220°C	10	綠色	
220-240°C	10	.	

~06~

240 ~ 260°C	10	olive 色 增加	
260 ~ 285°C	10	yellow olive 色	堅牢度良好
285 ~ 300°C	10	" "	色澤不安定

第1表에依하면 240~280°C에서 色調 不安定하다 反應時間의變化가 色調에影響하
 가 堅牢度가弱하며 260~280°C以下에서 色結果는 第2表와같다
 는 綠色이弱하다 300°C 以上에는 色素가

第2表

(NaOH 100g + S 34g S---- 40g p-nitro-phenal 31g Temp
 260°C ~ 280°C)

反應時間	反應溫度°C	色 調	備 考
5	260 ~ 280°C	綠 色	堅牢度強甚
10	"	"	" 弱甚
15	"	olive 綠色	" 弱甚
25	"	"	" "

第2表에依하면 反應時間은 15時이하 (B) 工業試驗結果
 olive 綠色의堅牢度가強한染料가 生成됨을 工業試驗結果는 다음과같다
 알수가있다

(1) olive 色硫化染料(第1号)

NaOH ----- 315 kg
 S ----- 240 kg
 p-nitro-phenal 95 kg
 製造된染料 576 kg

(2) olive 色硫化染料(第2号)

NaOH ----- 350 kg
 S ----- 200 "
 p-nit - phenal 108 "
 製造된染料 583 "

