

Die Anilinfarbstoffe,

ihre

Darstellung, Constitution, Synonymik und Verfälschungen.

Eine mit Genehmigung der Hochverordneten
Medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität zu
DORPAT

zur Erlangung der Würde

eines

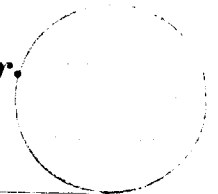
Magisters der Pharmacie

verfasste und zur öffentlichen Vertheidigung bestimmte

A b h a n d l u n g

von

August Geisler.



Dorpat.

Gedruckt bei E. J. Karow, Universitäts-Buchhändler.

1865.

Der Druck ist unter den gesetzlichen Bedingungen gestattet.

Dorpat, den 4. Juni 1865.

Dr. R. Buchheim,
d. Z. Decan d. med. Fakultät.

D 36 729

Sr. Excellenz,

Herrn Dr. med.

Leonhard v. Frohbeen,

Wirklichem Staatsrath und mehrerer hohen Orden Ritter,

in tiefster Hochachtung und Dankbarkeit

der Verfasser.

Einleitung.

Jahr für Jahr erscheinen in rascher Aufeinanderfolge und in verschiedenen naturwissenschaftlichen Blättern und technischen Journälen zerstreut, zahlreiche, zum grossen Theil in engerem Anschluss an einander stehende Angaben und Discussionen, welche die Gewinnung und Darstellung technisch-anwendbarer Farbstoffe aus dem Anilin (syn. mit Phenylamin, Krystallin (Unverdorben), Kyanol (Runge), Benzidam (Zinin), Phenamid (Hofmann und Laurent) und den mit demselben homologen Basen (Toluidin, Xylidin, Cumidin, Cymidin oder Tolyamin, Xylilamin, Cumilamin, Cymolamin) zum Gegenstande haben. Die Zahl der Veröffentlichungen, die Mannigfaltigkeit der Bildungs- und Darstellungsweisen solcher Pigmente, die Verschiedenheit der letzteren selbst, die zahlreichen, mitunter Ungleichartiges unter demselben Namen zusammenfassenden und vielleicht Gleichartiges mit verschiedenen Namen belegenden Benennungen, die Widersprüche verschiedener Forscher hinsichtlich der Eigenschaften und der Zusammensetzung derartiger farbiger Producte — haben diesen Gegenstand zu einem sehr verwickelten gemacht.

Eine Klassifikation der verschiedenen, aus dem Anilin dargestellten rothen und violetten Farbstoffe, wie sie von E. Kopp, P. Bolley und A. Béchamp versucht worden ist, aufzustellen,

dürfte so lange verfrüht zu nennen sein, als nicht Eigenschaften und chemische Constitution der verschiedenen Arten von Anilinroth (nach Bolley) oder Anilinviolett (nach A. Béchamp), und wol auch von Anilinblau von abweichend charakteristischen Eigenschaften, — in exacterer Weise festgestellt sind. Eine hauptsächlich auf die Bildungsweisen (das Einwirkungsmittel, mit welchem das Anilin behandelt wurde, und die Umstände der Einwirkung) basirte Klassification und Unterscheidung möchte kaum genügen, so lange die Angaben bezüglich der Aehnlichkeit, Identität oder Verschiedenheit der unter verschiedenen oder denselben Umständen erzeugten Farbstoffe so widersprechend sind, wie dies jetzt noch der Fall ist. Erst neuere Untersuchungen von A. W. Hofmann in London und nach dessen Vorgange mehrerer Chemiker der jüngsten Zeit haben auf die Constitution einiger Anilinfarbstoffe Licht geworfen und zur Lösung vieler Widersprüche in den bisherigen Angaben den Schlüssel geliefert.

Der hohe Aufschwung, den die Verwendung der Anilinpigmente, begründet in der Aechtheit und besonderen Schönheit der Farbentöne, in der Färberei und Druckerei namentlich in den letzten Jahren, seitdem man das Anilin auf ein wenig kostspielige Weise aus den Nebenproducten der Steinkohlentheeröl-Fabrikation darzustellen gelernt, gewonnen hat und ihre rasch zunehmende Verbreitung in den verschiedensten technischen Gewerben gegenüber den bisher angewandten mineralischen oder organischen Farbkörpern, haben in mir das Interesse rege gemacht, das bisher in der Literatur vorhandene Material über die Darstellung und Constitution der Anilinfarbstoffe in einer, der chronologischen Folge dieser Veröffentlichungen möglichst entsprechenden Reihenfolge zusammenzustellen.

Bei dem überraschend steigenden Verbrauch der Anilinfarben hat es in Folge des hohen Preises dieser Producte und

der gegenwärtig noch bedeutenden Kosten, Zeuge mit ihnen haltbar zu färben, an speculativen Industriellen und gewinnstichtigen Fabricanten nicht gefehlt, die den Consumenten der Anilinpigmente unächte Farbstoffe und sog. Surrogate in die Hände spielen. Diesen Verfälschungen¹⁾ haben theils die in jeder Fabrik verschiedene Darstellungsmethode der Farbstoffe, theils die nicht genug zu rügende, von jedem einzelnen Techniker meist willkürlich gewählte Bezeichnung derselben Vorschub geleistet. Es möchte daher an der Zeit erscheinen, die charakteristischen Unterschiede zwischen den am Ausgedehntesten in Anwendung gezogenen Farbmaterialien (Roth, Violett, Blau) zusammenzustellen. Den Versuch zur diagnostischen Bestimmung und Unterscheidung dieser gangbarsten Farbstoffe lege ich leichterem Uebersicht wegen in der beigefügten Reactionstabelle der gebräuchlichsten Anilinfarbstoffe und einiger Surrogate derselben vor, doch muss ich es einer späteren Zeit überlassen, meine Untersuchungen auf eine grössere Anzahl von Farbstoffen auszudehnen.

Die unstreitig zu den bedeutendsten Entdeckungen der neuesten Zeit gehörenden Beobachtungen des Farbenspectrums, welche zu einer, an Empfindlichkeit alle bisherigen Unter-

1) Zu den Pseudo-Anilinfarben gehören z. B. nach E. Jacobson (in Dingl. polytechn. Journ. 1864, Bd. CLXXI, p. 155):

1. Das sog. „Anilingelb in Lösungen“, angeblich ein englisches Fabricat. Es stellt eine stark nach Safran riechende, orangegelbe Flüssigkeit dar, die beim Stehen einen flockigen, schmutzig-gelben Bodensatz abgiebt und aus einer spirituösen Lösung von Pikrinsäure (daher der Geschmack bitter) besteht. Safrantinctur färbt sie orange; auf Zusatz von Salzsäure erscheint sie unter sichtlichem Verlust an Intensität rein safrangelb.
2. Das „Anilingrün in Lösungen“, eine dunkel-saftgrüne Flüssigkeit, ist ein Gemisch von Pikrinsäure und Anilinblau. Setzt man zu einer Probe dieses Grüns einige Tropfen Salzsäure, so schwindet die gelbe Farbe (Pikrinsäure erscheint in salzsäurehaltigem Wasser fast farblos) und der blaue Farbstoff tritt in seiner ganzen Intensität hervor.

suchungsarten übertreffenden neuen Methode der chemischen Analyse und mittelst letzterer zur Auffindung mehrerer neuen Metalle Veranlassung gegeben haben, sind für die Anilinfarbstoffe und deren Surrogate anhangsweise auf der beigegebenen Tabelle in dem „spectral-analytischen Verhalten“ angeführt. Zu diesen Versuchen diente mir ein Spectroskop von Desaga in Heidelberg, versehen mit einer photographirten Scala von 180 Theilstrichen. Die Lithionlinie (roth), zwischen den Fraunhofer'schen Linien B und C liegend, fällt bei demselben auf Theilstrich 23; die Natronlinie (gelb), bei Fraunhofer's D sichtbar, auf 41. Die stark verdünnten Farbstofflösungen wurden in planparallelwandigen Krystallfläschchen, à 2 Centimeter im Querschnitt, bei Kerzenlicht, vor den Eintrittspalt des Apparats gebracht.

Zum Schluss fühle ich mich allen meinen verehrten Lehrern an hiesiger Hochschule und insbesondere meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. C. Schmidt, für das Interesse und die mehrfachen Winke, welche dieser meiner Arbeit zu Theil geworden sind, wie für die mir gütigst zur Disposition gestellte Literatur über diesen Gegenstand zum lebhaftesten Danke verpflichtet.

Historischer Ueberblick.

Das Anilin wurde im Jahre 1826 von O. Unverdorben ¹⁾ durch trockene Destillation des Indigos unter dem Namen Krystallin isolirt und fast gleichzeitig mit den Reichenbach'schen Destillationsproducten bekannt. An die Untersuchung seines Verhaltens zu den verschiedensten chemischen Agentien knüpften sich bald durch fortgesetzte Studien bedeutender Chemiker (Runge, Fritzsche ²⁾, Laurent, Gerhardt, Zinin, Cahours, Hofmann u. A.) in überraschender Weise die interessantesten Aufschlüsse über die chemische Constitution der organischen Basen. Erinnern nun einerseits schon die ersten Reactionen, welche von den Phenylderivaten bekannt wurden, an Untersuchungen, welche die grösste Wichtigkeit für die organische Chemie erlangt haben, wenn man sie nicht überhaupt als Basis der heutigen Theorien betrachten will, so wurde andererseits den charakteristischen Färbungen derselben (violett, roth, blau, lila, gelb, orange, grün, braun und schwarz) zunächst nur geringe Bedeutung für industrielle Zwecke beigelegt. Man betrachtete sie anfänglich nur als zufällige, vorübergehende Erscheinungen oder nur als dazu dienend, Anilin nachzuweisen, oder endlich als die zufällige Wirkung einer unerwarteten Reac-

1) Poggendorff's Annalen der Chemie und Physik, Bd. VIII, p. 397.

2) Journ. für pract. Chemie 1840, Bd. XX, p. 453 und Ann. der Chem. u. Pharm. 1840, Bd. XXX, p. 84.

tion, von der man sich nicht Rechenschaft zu geben suchte, wie dies selbst aus der für die Folge wichtigen Abhandlung Hofmann's über die Einwirkung des Zweifach-Chlorkohlenstoffs auf Anilin (1858) hervorgeht. Seitdem man aber in den Anilinderivaten gefärbte Körper, also isolirbare Verbindungen (Oxydations-Substitutions-Producte jenes Körpers) erkannte, gelang es den vereinten Bemühungen tüchtiger Chemiker und rationeller Fabricanten, denselben auch industrielle Anwendung zu verschaffen und diese farbigen Reactionsproducte von constanten Eigenschaften und in beliebiger Quantität darzustellen. Zugleich erwies sich mit dem Aufblühen vieler bedeutenden Photogen- und Paraffin-Fabriken, also mit dem gründlichen Studium des Processes der trockenen Destillation von Torf, Braun- und Steinkohlen, bituminösem Schiefer u. s. w., dass die Darstellung von Anilin als Nebenproduct eben erwähnter Destillationen eine höhere Verwerthung des Rohmaterials bedingt und den Kattunfabriken, wie allen Färbereien ein Material liefert, aus dem sich durch die Einwirkung verschiedener Säuren, Basen, Sauerstoff- und Haloidsalze u. s. w. sehr wohlfeile und dauerhaft schöne Farbennuancen gewinnen lassen. Diese werthvolle Eigenschaft hat den von Anilin derivirenden Farbstoffen dieselbe Stellung in der Reihe der Farbmaterialien gesichert, welche bisher auch den übrigen, für Färberei und Druckerei wichtigen Pigmenten (Indigo, Cochenille, Safflor, Farbhölzer etc.) gebührte. Es möchte daher in nicht gar langer Zeit die schon vor 25 Jahren, als man an die technische Verwendung der Farben aus dem Steinkohlentheer nicht im Mindesten dachte, von einem der grössten deutschen Agricultur-Chemiker ausgesprochene Prognose, es werde eine Zeit kommen, in der die Steinkohle fast ausschliesslich die Farben für Gewebe geben werde, erfüllt sein.

Runge's Beobachtung, dass das Anilin, von ihm im

Jahre 1834 im Steinkohlentheer entdeckt, mit Chlorkalk und (A. W. Hofmann) mit allen unterchlorigsauren Alkalien ein lasur- oder violettblaues (daher von Runge Kyanol genannt), mit Säuren sich rosenroth färbendes Gemisch giebt, bildet den Ausgangspunkt für die Gewinnung und Fabrikation der Anilinfarbstoffe.

Nach Berthelot³⁾ ist jedoch die von Runge angeführte Reaction für das Anilin nicht exclusiv charakteristisch, insofern auch Phenylsäure (Carbolsäure) bei Gegenwart von Ammoniak durch Chlorkalklösung eine ähnliche blaue Färbung bedingt. A. Béchamp⁴⁾ macht hiergegen geltend, dass reines Anilin durch Chlorkalk nur violett, niemals blau gefärbt wird, — die blaue Färbung zeige sich nur dann, wenn das Anilin, aus Steinkohlentheer dargestellt, Phenylsäure enthält, — Anilin (und ebenso Toluidin) mit Phenol in sehr verdünnter wässriger Lösung aber bei vorsichtigem Zusatz von Chlorkalklösung eine schöne rein indigoblaue Färbung giebt, welche Flüssigkeit nach Zusatz von kohlensaurem Ammoniak, wo sich der Kalk ausscheidet, noch blau bleibt (von einem gelösten blauen Ammoniaksalz), aber auf Zusatz von Salzsäure roth wird (durch die rothe Säure dieses Salzes, die zum Färben dienen kann). Nach H. Köchlin ist dies in der That auch bei andern Säuren der Fall. H. Schiff indessen stimmt Béchamp nicht unbedingt bei, da auch noch Temperatur und Concentration auf die hervorgerufene Färbung einwirken. Dasselbe reine Anilinchlorhydrat gab mit derselben Chlorkalksolution in concentrirter Lösung eine blaue, in verdünnter eine violette Färbung und dieselbe war nicht etwa wegen der Concentration nur intensiver,

3) Aus dem Répert. de chim. appliq. Mai 1859, I, p. 284 in Dingl. polytechn. Journ. 1859, Bd. CLIII, p. 159 und Chem. Centralbl. 1859, p. 463.

4) Aus den Comptes rendus, Mars 1861, t. LII, p. 538 in Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLX, p. 140. — Répert. de chim. appl. III, p. 129.

denn bei nachträglichem Wasserzusatz bis zum gleichen Volumen beider erhielt das Blau auch nicht den geringsten Stich in's Violette. Mit phenolhaltigem, sonst reinem Anilin erhielt er ebenfalls unter veränderten Verhältnissen bald blaue, bald violette Färbungen. Reines Anilinviolett wird übrigens auch durch Alkalien gebläut, doch sind die auf diese Weise erhaltenen blauen Farbstoffe, so wie auch der mit Salzsäure und Kaliumchlorat dargestellte, mit dem gewöhnlichen Anilinblau nicht identisch.

A. W. Hofmann⁵⁾ hat bei einer Vergleichung der Eigenschaften des auf verschiedenen Wegen dargestellten Anilins beobachtet, dass reines, bei 182° C. siedendes, durch Destillation des Indigos mit Kali oder aus reinem Benzol (nach Zinin⁶⁾) erhalten durch Destillation von Benzoesäure mit Kalk oder aus Steinkohlentheeröl durch fractionirte Destillation und Erstarrenlassen bei niedriger Temperatur) dargestelltes Anilin durch die Einwirkung der in der Technik angewendeten Agentien (Quecksilberchlorid, Zinnchlorid oder Arsensäure) kein Anilinroth liefert, welche Beobachtung auch schon Nicholson gemacht hatte. In einer weiteren Mittheilung⁷⁾ führt H. an, dass auch von den Homologen des Anilins reines Toluidin, unter den verschiedensten Umständen mit den genannten Agentien zusammengebracht, keinen Farbstoff bildet. Erhitzt man aber ein Gemenge von reinem Anilin und reinem Toluidin mit Queck-

5) Aus den Comptes rendus, t. LVI, p. 1033 und Chem. News VII, p. 292 durch die Zeitschrift für Chem. u. Pharm. 1863, p. 393 in Dingl. polytechn. Journ. 1863, Bd. CLXIX, p. 374 u. Chem. Centrbl. 1864, p. 159

6) Die Darstellung des Anilins aus dem Benzol, resp. Nitrobenzol durch Schwefelwasserstoff ist im Grossen nicht zweckmässig, wohl aber die Methode von Béchamp, der das Nitrobenzol durch Eisenfeile und Essigsäure reducirt, — eine Methode, nach der jetzt allgemein das Anilin dargestellt wird.

7) Aus den Comptes rendus, t. LVI, p. 1062, durch die Zeitschr. für Chem. u. Pharm. 1863, p. 395 in Dingl. polytechn. Journ. 1863, Bd. CLXIX, p. 376 u. Chem. Centrbl. 1864, p. 159.

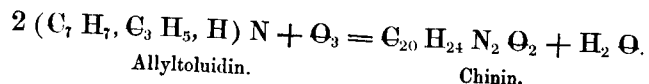
silberchlorid, Zinnchlorid oder Arsensäure, so wird sofort ein prachtvolles, intensiv tingirendes Roth erzeugt. Nach diesem Versuch muss das Roth zugleich der Phenyl und Toluylreihe angehören. Auch liessen sich aus käuflichem, zur Darstellung des rothen Farbstoffs besonders geeigneten (d. h. toluidinhaltigen) Anilin durch Ueberführung in oxalsaures Salz (nach der von Gerhardt beschriebenen Methode) beträchtliche Quantitäten von reinem Toluidin darstellen⁸⁾.

Die Einwirkung des doppelchromsauren Kalis und der Chromsäure auf Anilinsalze, welche schon längst durch die Abhandlungen von Fritzsche⁹⁾, Hofmann, Gerhardt und Laurent bekannt war, erhielt ihre industrielle Anwendung erst in den Jahren 1856—1857 nach den glücklichen und mühsamen Untersuchungen über gefärbte Derivate von A. H. Church und W. H. Perkin¹⁰⁾ in London. Im Beginn des Jahres 1856 versuchte Letzterer, Assistent A. W. Hofmann's, künstliches Chinin darzustellen durch Einwirkung von Jodallyl auf Toluidin und Oxydation des so gebildeten Allyl-Toluidins nach der Gleichung:

8) S. hiezu die Notiz (über Trennung des Toluidins von Anilin) von R. Brimmeyr in Dingl. polytechn. Journ. 1865, Bd. CLXXVI, p. 461.

9) Aus dem Bull. de St. Pétersb. t. I, No. 7 im Journ. f. pract. Chem. 1843, Bd. XXVIII p. 198.

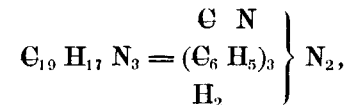
10) Aus dem Quarterly Journal of the Chemical Society, vol. XV, p. 3, durch die Zeitschr. für Chem. u. Pharm. 1861, p. 700 in Dingl. polytechn. Journ. 1862, Bd. CLXIII, p. 372; Chem. News, III, p. 346. Uebrigens hatten schon 1855 Fr. C. Calvert (Dingl. polytechn. Journ. 1855, Bd. CXXXV, p. 378 u. 1858, Bd. CXLIX, p. 137 und Chem. Centrbl. 1858, p. 909) und Ch. Lowe in Manchester, Barreswil (Répert. de chim. appliq. I, p. 108) und P. Bolley (Aus der Schweizer polytechn. Zeitschrift 1858, Bd. III, p. 124 in Dingl. polytechn. Journ. 1858, Bd. CL, p. 123), der Versuche über die technische Anwendung des Anilins und anderer aus dem Steinkohlentheer darstellbaren organischen Basen zur Erzeugung violetter (röthlich-blauer), mit der Orseille rivalisirenden, dem Einfluss des Lichts widerstehenden, und mit dem Krapp, Safflor und der Cochenille concurrirender rother, auch dem Indigo vergleichbarer blauer Farbmateriale kurz erwähnt.



Beim Vermischen des neutralen Sulfats der substituirten Base mit Kaliumbichromat wurde indessen statt des erwarteten Chinins nur ein schmutzig rothbrauner Niederschlag erhalten und als er darauf, um die Reaction an einer einfacher zusammengesetzten Base zu studiren, Anilinsulfat mit Kaliumbichromat behandelte, erhielt er einen wenig versprechenden schwarzen Niederschlag, dessen nähere Untersuchung jedoch auf die Entdeckung des violetten Anilinpigments führte. Während zweier Jahre war diese Fabrikation des Anilinvioletts (Engl. pat. 1858) fast geheim geblieben und nur aus wenigen Fabriken, welche für dieses Product das Monopol behaupteten, konnte man es zu verhältnissmässig enormen Preisen in vorzüglicher Qualität beziehen. In Frankreich wurde dieses Verfahren mit doppeltchromsaurem Kali zuerst von Monnet und Dury, dann von Poirier und Chappal angewandt.

In der Folge hat man, doch vergeblich, versucht, das doppeltchromsaure Kali durch Chlor, Blei und Manganhyperoxyd, übermangansaures Kali, Kupferchlorid u. dgl. zu ersetzen, doch konnten diese und andere in Vorschlag gebrachten Methoden zur Darstellung des Anilinvioletts die ursprüngliche Vorschrift nicht verdrängen, weil die Ausbeute nicht befriedigte, insbesondere aber, weil man nur mittelst des Kaliumbichromats die so beliebt gewordene blaue Nuance erhalten konnte. Chlor oder vielmehr das unterchlorigsaure Kali hat sich zwar der Chromsäure gegenüber ziemlich lange behauptet, musste ihm aber dennoch weichen, obgleich man mit Chlor in sehr kurzer Zeit eine verhältnissmässig grössere Menge von Anilincarmin erhielt. Gegenwärtig wird das Anilinviolett auf ähnlichem Wege wie das Anilinblau erzeugt.

Die von Natanson¹¹⁾ angegebenen Reactionen bei dem Studium der Einwirkung des Aethylenchlorids auf Anilin, mehr noch die epochemachenden Untersuchungen A. W. Hofmann's¹²⁾ in London, der zuerst als Assistent Liebig's die Beobachtungen Runge's bestätigt hat, namentlich die bei Bereitung des Cyantriphenyldiamin's von der Formel



in welcher demnach 3 Aeq. H durch Phenyl und 1 Aeq. H durch Cyan vertreten, beobachtete Bildung einer prachtvoll carmoisinrothen Substanz aus Anilin durch längeres Erhitzen desselben mit Zweifach-Chlorkohlenstoff gaben nicht bloss die Idee zur Fabrikation von rothen Anilinpigmenten, welche seit dieser Zeit noch mehr als das Anilinviolett industrielle Anwendung gefunden haben, sondern es ist auch in Hofmann's im Jahre 1858 der französischen Akademie eingereichten Abhandlung über die Einwirkung des Zweifach-Chlorkohlenstoffs auf Anilin der Inbegriff der ganzen industriellen Nutzenanwendung anzuerkennen.

Verguin, später Renard und Franc zu Lyon haben die ersten glücklichen Versuche der Darstellung des Anilinroths (Fuchsin) im Grossen gemacht. Ihre Methode aber, Zinnchlorid auf Anilin einwirken zu lassen, ist entschieden sowol durch die von Gerber-Keller (Quecksilbernitrat) als durch die von R. Heilmann, Girard und de Laire, Medlock und Nicholson (AsO₅) übertroffen. Die letztere Methode namentlich scheint der Sicherheit wegen, welche durch dieselbe hinsichtlich

11) Ann. der Chem. und Pharm. von Liebig, Wöhler u. Kopp 1856, Bd. XCVIII, p. 291.

12) Aus den Comptes rendus, t. XLVII p. 492 im Chem. Centrbl. 1858, p. 863; Journ für pract. Chemie 1859, Bd. LXXVII, p. 190 u. Jahrbr. von Kopp u. Will für 1858, p. 351.

der Menge und Beschaffenheit des Pigments erreicht wird, in allgemeinen Gebrauch gekommen zu sein.

Nach der Isolirung des Violetts und Roths versuchte man durch Behandlung des Anilins mit verschiedenen chemischen Agentien auch einen blauen Farbstoff darzustellen. Das Verhalten von Anilinviolett zu chlorsaurem Kali, zu concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure gab den ersten Anstoss, aus der sauren, schon blauen Flüssigkeit den Farbstoff zu isoliren und die Beobachtung, dass aus dem Anilinroth durch Erhitzen mit überschüssigem Anilin, Blau entstehe, welche Methode in Frankreich durch Verleihung eines Patents namentlich von Renard und Franc in Lyon ausgebeutet wird, ist fast gleichzeitig von Girard und de Laire, Persoz, de Luynes und Salvétat gemacht worden. Letztere gaben dem Producte die Bezeichnung „Bleu de Paris“.

Von den übrigen Anilinpigmenten scheint auch die Bildung des Anilingelb schon frühe beobachtet zu sein. C. Lauth, welcher die Einwirkung von Jodsäure auf Anilin ¹³⁾ studirte, erhielt bei Anwendung sehr verdünnter Jodsäure nach Verlauf einiger Stunden bei gewöhnlicher Temperatur einen rothen Farbstoff, welcher durch Säuren nicht verändert, dagegen durch Alkalien in Gelb übergeführt wurde. Wenn man ferner nach Mène ¹⁴⁾ Anilin entweder in reinem Zustande oder in alkoholischer Lösung mit Salpetrigsäuregas behandelt, so erhält man eine gelbbraune Flüssigkeit, welche durch Säuren prachtvoll roth gefärbt wird; die rothe Farbe geht durch starke Verdünnung mit Wasser in Gelb über und Säuren stellen das Roth,

13) Aus dem *Répert. de chim. appliq.* Juillet 1861, t. III, p. 274 in *Dingl. polytechn. Journ.* 1861, Bd. CLXII, p. 57.

14) Aus den *Comptes rendus*, t. LII, p. 311 in *Dingl. polytechn. Journ.* 1861, Bd. CLIX, p. 465.

welches Mène auch krystallisirt erhalten, worüber er aber keine weiteren Mittheilung macht, wieder her.

Die Erfahrung, dass die Praxis so häufig der Theorie voraneilt und ihr öfters den Weg zeigt, hat sich auch in der Geschichte der Anilinfarbstoffe bestätigt. Nachdem von den Anilinfabrikanten ein für die chemische Analyse geeignetes Material herbeigeschafft wurde, wie es zunächst Nicholson in der Darstellung des essigsäuren „Rosins“ gethan, konnte sich A. W. Hofmann umgekehrt das Verdienst erwerben, seine wissenschaftlichen Forschungen über die chemische Constitution der Anilinfarbstoffe für die industrielle Praxis nutzbar zu machen.

beim Erkalten abscheidet, da es in Wasser unlöslich ist), salzsaures Anilin und den rothen Farbstoff. Letzterer lässt sich in Folge seiner Unlöslichkeit in gewissen Salzlösungen (Kochsalz, Chlorkalium, Chlorcacium, Sublimat, salpetersauren, essigsäuren, neutralen weinsäuren oder phosphorsauren Alkalien oder alkalischen Erden) in fester Form als goldgrüne Masse abscheiden, während salzsaures Anilin in Lösung bleibt, und durch Digestion mit Benzol, das ihm eine harzartige Substanz entzieht, reinigen. Dieses „Lyoner-Roth“ erscheint in braunrothen Blättchen, ohne ausgesprochene Krystallform.

I. Fabrikation rother Anilinfarbstoffe.

1) Unter der Bezeichnung Fuchsin (ursprünglich Fuchsianin, entnommen von der Aehnlichkeit der Farbe des corollinisch gefärbten Kelehes der Fuchsia coccinea) stellten Verguin zu Lyon, später die Gebrüder Renard und Franc¹⁵⁾ in Paris ein Anilinroth dar (Frankr. pat. 8. April 1859) durch die Einwirkung wasserfreier Metallechloride (namentlich Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Kupferchlorür), ferner der Bromide, Jodide und Fluoride derselben Metalle (Zinn, Quecksilber, Eisen), ebenso der schwefelsäuren, salpetersäuren (bes. Quecksilberoxydul, Silber- oder Eisenoxyd), chlorsauren u. s. w. Salzen — also überhaupt reducirbarer binären Verbindungen erster Ordnung, oder der Salze mit Sauerstoffsäuren, deren Basen auf eine niedrigere Oxydationsstufe oder zu Metall reducirt wird, auf Anilin oder mit ihm homologe Basen.

Darst. Man erhitzt ein teigiges Gemisch von Anilin und wasserfreiem Zinnchlorid (Spiritus fumans Libavii) oder verschiedenen Haloid- oder Sauerstoffsalzen von Metallen zum Sieden und erhält diese Temperatur 15–20 Min. lang, wodurch das Gemisch zunächst gelb, dann röthlich und endlich schön carminroth wird (in dünnen Schichten erkennbar, in dickeren erscheint die Farbe schwarz), kocht dann die Flüssigkeit mit vielem Wasser und filtrirt die siedend heisse Lösung, da sie nach dem Erkalten gallertartig wird. Der Rückstand ist eine feste braune, sehr viel Zinn enthaltende Masse, das Filtrat enthält Harz (welches sich grösstentheils

15) Aus dem Moniteur scientifique vom 1. Novbr. 1859 in Dingl. polytechn. Journ. 1859, Bd. CLIV, p. 236 u. 397 und 1861, Bd. CLIX, p. 223; — durch das Polytechn. Centrbl. 1860, p. 205 im Chem. Centrbl. 1860, p. 128. — Répert. de chim. appliq. II, p. 300.

C. Chevreul macht¹⁶⁾ auf die Schönheit der Nuancen, die Lebhaftigkeit, Intensität und Reinheit, aber auch auf die Unbeständigkeit der mittelst Fuchsin auf Zeugen hervorgebrachten Farbe aufmerksam.

2) R. A. Brooman's Verfahren¹⁷⁾ in London (Engl. pat. 27. October 1859) stimmt im Wesentlichen mit der sub 1 angegebenen Methode (Einwirkung wasserfreier Metallechloride, — jodide, — bromide auf Anilin) überein. Eine ähnliche Darstellungsweise des Anilinroths (Anilin 1 Th. und Quecksilberchlorid 1–2 Th.) hat Guido Schnitzer¹⁸⁾ angegeben.

3) H. Köchlin erhielt nach Barreswil¹⁹⁾ durch Behandeln eines Gemisches von Anilin und roher Holzsäure (auch Holztheer) mit einer Säure (z. B. Salzsäure) eine sehr schöne rothe Substanz, die ähnliche Eigenschaften besitzt, wie das Franc'sche Fuchsin.

4) Die Bildung eines rothen, sowol in seinen physikalischen Eigenschaften als technischem Verhalten mit dem Fuchsin analogen Pigments beobachtete Natanson, später Bolley und

16) Aus den Comptes rendus, Juillet 1860, t. LI, p. 73 in Dingl. polytechn. Journ. 1860, Bd. CLVII, p. 294.

17) Aus dem Lond. Journ. of arts, Decbr. 1859, p. 357 in Dingl. polytechn. Journ. 1860, Bd. CLV, p. 61; durch das polytechn. Centrbl. 1860, p. 205 im Chem. Centrbl. 1860, p. 143; — Répert. de chim. appliq. II, p. 110.

18) Chem. Centrbl. 1861, p. 636.

19) Aus dem Répert. de chim. appliq. Septbr. 1859, p. 404 in Dingl. polytechn. Journ. 1859, Bd. CLIV, p. 235.

E. Kopp²⁰⁾ durch Erhitzen des Elaylechlortr's (Liquor hollandicus, Chloräthylen) mit Anilin in zugeschmolzenen Röhren zum Siedepunkt des Anilins (180°—200° C.).

5) A. W. Hofmann²¹⁾ in London erhielt durch Erhitzen von Anilin mit Zweifach-Chlorkohlenstoff (CCl₂) in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 180° C. eine prachtvoll carmoisinrothe Substanz (Hofmann's Roth), die sich nach den Versuchen, welche C. Köchlin, Schneider, Schützenberger und C. Dollfuss-Galline²²⁾ anstellten, in ihren färbenden Eigenschaften vollkommen gleichwirkend mit dem Fuchsin erwies, in ihrem chemischen Verhalten zu Reagentien aber von letzterem unterscheidet.

Darst. Er erhitzt ein aus 1 Vol. Zweifach-Chlorkohlenstoff und 3 Vol. Anilin bestehendes Gemisch etwa 30 Std. lang auf 170°—180° C. und erhält je nach der Temperatur und Dauer der Einwirkung eine weiche oder feste schwärzliche Masse, von der sich ein Theil im Wasser löst, der andere darin unlöslich ist. 1) Die wässrige Lösung giebt mit Kali einen ölarartigen, viel unverändertes Anilin enthaltenden Niederschlag; durch Kochen mit verdünnter Kalilösung von Anilin befreit, verwandelt er sich in ein zähes Oel, welches nach und nach fest und krystallinisch wird. Durch Waschen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus kochendem wird dieser Körper vollkommen rein und weiss (von der Formel $C_{19}H_{17}N_3$); eine prachtvoll carmoisinrothe Substanz bleibt in Lösung. 2) Der in Wasser unlösliche Theil der schwärzlichen Masse löst sich leicht in Salzsäure; Alkalien fällen aus dieser Lösung ein schmutzigröthes, in Alkohol mit carmoisinrother Farbe lösliches amorphes Pulver, welches zum grössten Theil aus demselben färbenden Stoffe besteht, der die krystallinische Substanz begleitet.

20) Annalen der Chem. und Pharm. von Liebig, Wöhler und Kopp. 1856, Bd. XCVIII, p. 291; — Répert. de chim. appliq. III, p. 5.

21) Aus den Comptes rendus, t. XLVII, p. 492 im Chem. Centrbl. 1858, p. 863 u. Journ. für pract. Chem. 1859, Bd. LXXVII, p. 191. Vgl. Köchlin (aus den Comptes rendus, t. LI, p. 599 im Journ. für pract. Chem. Bd. LXXXI, p. 451 und Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLIX, p. 223) und E. Kopp (Répert. de chim. appliq. II, p. 302).

22) Aus dem Bull. de la soc. industr. de Mulhouse, Decbr. 1860, t. XXX, p. 556 in Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLIX, p. 390; — durch das Polytechn. Centrbl. 1861, p. 398 im Chem. Centrbl. 1861, p. 249.

Nach Dollfuss ist Hofmann's Roth ein Farbstoff mit gelblich rothem Ton, wogegen Gerber's Anilinroth (Azalein) eine mehr ins Violette ziehende Farbe liefert, überhaupt erhält man aus dem durch Chlorverbindungen dargestellten Anilinroth eine mehr zinnberrothe, aus dem durch Sauerstoffsalze erzeugten dagegen eine schwach ins Violette stechende Farbe.

Nach Lauth²³⁾ lässt sich die von Hofmann angegebene Reaction ohne Anwendung höheren Drucks in der Weise zur Darstellung eines wegen Abwesenheit jeden Metallsalzes reineren Anilinroths benutzen, dass man das Gefäss, welches die Mischung von Chlorkohlenstoff und Anilin enthält und auf 170°—180° C. erhitzt werden muss, mit einer Kühlvorrichtung verbindet, welche das beim Beginn der Einwirkung verflüchtigte Chlorid wieder in den Apparat zurückführt.

Nach Hofmann's Methode haben Monnet und Dury²⁴⁾ in Lyon Anilinroth fabrikmässig dargestellt (im Verhältniss von 1 Th. Zweifach-Chlorkohlenstoff auf 4 Th. Anilin).

Erneute Versuche²⁵⁾ haben die leichte und gefahrlose Darstellung von Anilinroth mittelst Zweifach-Chlorkohlenstoff im Kleinen wie im Grossen erwiesen.

6) Nach Alb. Schlumberger²⁶⁾ lässt sich der rothe Farbstoff aus Anilin (Frankr. pat. 23. October 1859) leichter, gefahrloser und vortheilhafter als nach der Renard-Francoischen Methode erhalten durch Erhitzen von 100 Th. wasserfreien Anilin's mit 60 Th. krystallisirten neutralen salpetersauren Quecksilberoxyduls (oder Silberoxyds) in einem vorher gut getrockneten Glaskolben bis zum Sieden (170°—180° C.).

Die braun und dann schön rosenroth gewordene Masse wird mit dem 2—3-fachen Vol. kochenden Wassers zur Beseitigung unzersetzter Substanz mehrmals extrahirt und es verbleibt schliesslich bloss ein harziger

23) Répert. de chim. appliq. t. III, p. 416.

24) Aus dem Répert. de chim. appliq. Janr. 1861, t. III p. 11 in Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLIX, p. 392.

25) Aus dem Bull. de la soc. industr. de Mulhouse 1862, t. XXXII, p. 503 in Dingl. polytechn. Journ. 1863, Bd. CLXVII, p. 307.

26) Aus dem Bull. de la soc. industr. de Mulhouse, Mars 1860, t. XXX, p. 170 in Dingl. polytechn. Journ. 1860, Bd. CLVII, p. 292 und Chem. Centrbl. 1860, p. 790; — Répert. de chim. appliq. II, p. 113 u. 304.

violettbrauner Farbstoff, der aber bisher noch nicht zum Färben benutzt worden ist; am Boden des Gefässes findet sich metallisches Quecksilber.

Ein vorzügliches Oxydationsmittel für das Anilin ist nach S. statt Zinnchlorids auch ein Gemenge von Quecksilberchlorid mit Zinnamalgam: es bildet sich wasserfreies Zinnchlorür, welches bei seiner Entstehung das Anilin in Fuchsin umwandelt.

7) Ein ganz ähnliches Verfahren, unter Anwendung von wasserfreiem neutralen oder basischen salpetersauren Quecksilberoxydul- oder -oxydsalze (6—8 Th.), auch neutralem schwefelsauren oder salpetrigsauren Quecksilberoxydul — auf (10 Th.) wasserfreies Anilin (oder mit ihm homologe Basen), ist in England (15. Novbr. 1859) für Thomas Dix Perkin²⁷⁾ patentirt worden.

8) Ch. L. Smith's Anilinroth²⁸⁾ (Engl. pat. 3. Decbr. 1859) entsteht durch Kochen einer Mischung von 1 Th. Jod oder 2 Th. Quecksilberjodid mit 2 Th. Anilin (Toluidin etc.).

Die Farbe der Mischung durchläuft die verschiedensten Nuancen von Braun und Dunkelroth, bis sie zuletzt (durch Zusatz von wenig Salzsäure) hellroth geworden; darauf kocht man die Masse mit heissem Wasser, die Lösung wird heiss filtrirt und nach dem Erkalten scheidet sich auf Zusatz von Kochsalz der grösste Theil des Farbstoffs aus, den man in Wein- oder Holzgeist wiederum auflöst.

9) Gerber-Keller's²⁹⁾ (Mülhausener) Verfahren zur Gewinnung eines als „Azalcin“ bezeichneten rothen Farbstoffs (Frankr. pat. 1860.) beruht auf der Behandlung des Anilins mit Sauerstoffsalzen (Metalloxydsalzen, deren Metall leicht reducirbar ist), namentlich mit salpetersaurem Quecksilberoxyd.

Darst. Zu 10 Th. Anilin, die im Wasserbade erwärmt sind, werden allmählig 7 Th. fein gepulverten trockenen salpetersauren Quecksilberoxyds gesetzt

27) Aus dem Lond. Journ. of arts, Juli 1860, p. 29 in Dingl. polytechn. Journ. 1860, Bd. CLVII, p. 133; — Répert. de chim. appliq. II, p. 303.

28) Aus dem London Journ. of arts, August 1860, p. 86 in Wagner's Jahresber. 1860.

29) Aus dem Répert. de chim. appliq. 1860, II, p. 52, 300 und 803 im Chem. Centralbl. 1860, p. 896.

und das Ganze 8—9 Std. lang bei einer Temperatur von 100° C. erhalten. Die dann schön violettroth gewordene Masse (ein Gemisch variabler Verhältnisse von zwei Farbstoffen, einem rothen und einem violetten, einer schwarzen theerigen Substanz, salpetersaurem Anilin und Spuren unzersetzten salpetersauren Quecksilberoxyds) erstarrt beim Erkalten talgartig und zur Verwendung des so erzeugten Farbstoffs in der Färberei oder beim Zeugdrucken hat man die Masse blos mit siedendem Wasser, wässrigem Alkohol, Essigsäure oder einem anderen Lösungsmittel zu behandeln. Der grösste Theil des Quecksilbers findet sich reducirt, am Boden des Gefässes.

Um das Roth und Violett des Azalcins zu trennen, verfährt Th. Schneider³⁰⁾ folgendermassen: Das zur Entfernung anhängender Anilin- und Quecksilbersalze mit kaltem destillirten Wasser ausgewaschene, dann sorgfältig getrocknete Product wird durch wiederholtes Verreiben mit reinem Schwefelkohlenstoff, in welchem sich die theerige Substanz löst, von dieser befreit, dann fein gepulvert mit der 10fachen Menge Weingeistes von 50% Tr. behandelt, die alkoholische Lösung mit dem gleichen Vol. kalten destillirten Wassers versetzt, wobei sich der violette (von sog. Indisin verschiedene) Farbstoff nebst wenig rothem ausscheidet, und der im Filtrat enthaltene, als rein betrachtete rothe Farbstoff durch Concentriren der Flüssigkeit bei 100° C. und Erkaltenlassen ausgeschieden. Dieses sog. reine Azalcin, als ein die Abdampfshale bekleidendes grünes krystallinisches Häutchen erhalten, löst sich vollständig in Wasser und Alkohol zu einer carmoisinrothen Flüssigkeit.

10) H. Medlock in London³¹⁾ stellt den rothen Farbstoff (Engl. pat. 18. Januar 1860) aus 2 Th. Anilin und 1 Th. wasserfreier Arsensäure dar.

30) Aus den Comptes rendus, Decbr. 1860, t. LI, p. 1087 in Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLIX, p. 227 und Zeitschr. für Chem. u. Pharm. 1861, p. 67; — Répert. de chim. appliq. II, p. 294 et 402.

31) Aus dem Repert. of patent-invent., Octbr. 1860, p. 293 in Dingl. polytechn. Journ. 1860, Bd. CLVIII, p. 146.

Darst. Dieses Gemisch wird durch Erhitzen zu seinem Siedepunkt tief purpurn. Man setzt darauf kochendes Wasser hinzu und filtrirt oder decantirt nach dem Erkalten. Die durch das Filter gehende wässrige Lösung enthält den rothen Farbstoff; auf dem Filter bleibt eine theerige Substanz zurück, welche in alkoholischer Lösung ebenfalls ein purpurrothes Pigment liefert.

11) J. C. Hughes' ³²⁾ Anilinroth (in Manchester, Engl. pat. 24. Janr. 1860) entsteht durch Oxydation des Anilins mit Salpetersäure.

Darst. Ein Gemenge von 100 Th. Anilin und 32,5 Th. Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. wird auf 150--200° C. erhitzt. Nach der Destillation eines Theils des mit dem Wasser der Salpetersäure übergegangenen Anilins erhält man das Product 1 Std. lang im Sieden: es bildet sich ein dicker Syrup von dunkelrother Farbe; nach Zusatz einer kleinen Menge Wasser und Neutralisation mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron wird das Product mit Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Entfernung dem rothen Farbstoff beigemengten bräunlich violetten Harzes erhitzt man 1 Th. des Productes mit 20 Th. reinen Wassers zum Sieden und schöpft das Harz an der Oberfläche ab, filtrirt und verwendet den zurückbleibenden teigartigen rothen Farbstoff als Lösung in Arsensäure oder Alkohol.

Ein ähnliches Verfahren ist für E. Ch. Nicholson ³³⁾ patentirt worden.

12) J. Dale und H. Caro ³⁴⁾ in Manchester erhalten Anilinroth (Engl. pat. 26. Mai 1860) durch 1-2stündiges Erhitzen von 2 Thl. Anilin mit 2 Thl. trockenen fein gepulverten salpetersauren Bleioxyds bis zum Siedepunkt des Anilins (182° C.) und successiven Zusatz von 1 Thl. wasserfreier Phosphorsäure.

Die weitere Behandlung des Oxydationsproductes ist die gewöhnliche: Ausziehen des Farbstoffs mit kochendem Wasser und Fällen desselben

32) Aus dem Repert. of patent-invent., Octbr. 1860, p. 310 in Dingl. polytechn. Journ. 1860, Bd. CLVIII, p. 147 und Zeitschr. für Chem. u. Pharm. 1861, p. 155.

33) Chem. News III, p. 78.

34) Aus dem Repert. of pat. invent., Febr. 1861, p. 135 in Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLIX, p. 453 u. Zeitschr. für Chem. u. Pharm. 1861, p. 156; — Chem. News III, p. 79.

aus der heiss filtrirten Flüssigkeit durch Kochsalz. Die Lösung des (vorher bei 100° C. getrockneten) Sediments in Holzgeist ist zum Färben anwendbar.

13) C. Girard und G. de Laire's ³⁵⁾ Darstellung des Anilinroths (in Paris, Frankr. pat. Mai 1860) beruht auf der Behandlung von Anilin mit Arsensäure.

Darst. 12 Th. wasserfreier Arsensäure und 12 Th. Wasser werden in einen Destillationsapparat gebracht und nach vollständiger Hydratbildung 10 Th. Anilin unter gehörigem Umrühren zugesetzt: die Masse wird unter Bildung arsensauren Anilins teigig, bei allmählicher Temperatursteigerung flüssig (es destillirt Wasser mit nur wenig überschüssigen Anilins über); bei 120°—160° C. (stärker darf nicht erhitzt werden) bildet sich in 4--6 Std. der rothe Farbstoff. Das über 100° C. flüssige Product erstarrt beim Erkalten zu einer harten und spröden Masse, die den Reflex der Florentiner Bronze besitzt, und löst sich ohne violetten Ton leicht in Wasser zu einer rein rothen Flüssigkeit in einer solchen Intensität auf, dass die kochende und concentrirte Lösung, die direct zum Färben angewendet werden kann, schwarz erscheint. Die mit diesem Product gefärbten Zeuge sollen kein Arsen aufnehmen. (?)

Arsenfrei erhält man den Farbstoff entweder durch Behandeln des gepulverten Rohmaterials mit conc. Salzsäure, Verdünnen mit Wasser, Ausfällen des Farbstoffs mittelst schwach überschüssiger Natronlauge, Auswaschen mit kaltem Wasser und Filtriren der Flüssigkeiten; oder durch Behandeln der wässrigen Lösung des Rohproductes mit der zur Ausfällung darin enthaltener Verbindungen des Arsens und des Farbstoffs nöthigen Menge Aetzkalks, Extrahiren des Farbstoffs aus dem Niederschlag mittelst Kohlensäure, Essig- oder Weinsäure und nachheriges Filtriren. In dem einen Falle bleibt das Arsen im Alkali aufgelöst, in dem andern werden die Arsenverbindungen als Kalksalze gefällt.

Ein ähnliches Verfahren haben Persoz, de Luynes und Salvétat ³⁶⁾, so wie Béchamp eingeschlagen.

14) Depouilly und Lauth ³⁷⁾ stellen rothe und violett-rothe Farbstoffe dar (Frankr. pat. 27. Juni 1860) durch Erhit-

35) Aus dem Répert. de chim. appliq. Octbr. 1860, II, p. 305 in Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLIX, p. 452; aus dem Bull. de la soc. d'encour. Decbr. 1860, p. 729 in Dingl. pol. J. Bd. CLIX, p. 229; durch das Polytechn. Centrbl. 1861, p. 493 im Chem. Centrbl. 1861, p. 272.

36) Aus den Comptes rendus, Octbr. 1860, t. LI, p. 538

37) Aus dem Répert. de chim. appliq. Octbr. 1860, II, p. 307 in Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLIX, p. 451.

zen von salpetersaurem Anilin auf etwa 200° C. und geben denselben die Bezeichnung „Anilcin“.

Ein mehr oder weniger beträchtlicher Ueberschuss von Anilin mässigt die energische Oxydation und die Masse wird schon nach kurzer Zeit schön violettroth. Hellröthere Nuancen erhält man durch Zusatz einer beträchtlichen Menge (essigsäuren, oxalsäuren etc.) Anilins zum salpetersauren. In alkoholischer Lösung dient das Anilcin als Farbstoff, unterscheidet sich jedoch in seinen physikalischen Eigenschaft und technischem Verhalten zur Seide und Baumwolle merklich vom Fuchsin und Azalein.

15) Stenhouse beobachtete die Entstehung eines rothen Farbstoffs durch Einwirkung von Furfurol auf Anilin und Persoz³⁸⁾ isolirte diesen Körper.

Darst. Setzt man unter beständigem Umrühren eine kalte wässrige Furfurol-Lösung zu einer Lösung von Anilin in Essigsäure, so röthet sich die Mischung sofort. Die mit einer hinreichenden Quantität der Furfurol-Lösung versetzte Flüssigkeit entfärbt sich bei nachherigem Stehen, unter Ausscheidung eines dunklen zähen Körpers, der in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Holzgeist und concentrirter Essigsäure löslich ist. Er wird gleich dem Fuchsin durch Ammoniak unter Entfärbung gelöst, und erhält auf Zusatz von Essigsäure seine ursprüngliche Farbe wieder, löst sich in concentrirter Schwefelsäure und kann daraus durch Wasser in rothen Flocken gefällt werden. Dieser rothe Körper verbindet sich mit Beizmitteln nicht; er ertheilt der Seide und Wolle eine schön rothe, doch selbst bei Abschluss des Lichts rasch verbleichende Färbung.

16) R. H. Gratrix³⁹⁾ in Salford stellt Anilinroth dar (Engl. pat. 14. Novbr. 1860) durch Erhitzen von 5 Thl. Anilin mit 4 Thl. salpetersauren Antimonoxyds (oder Nickeloxyds?) auf etwa 82°—188° C.

Der Farbstoff wird durch geeignete Lösungsmittel aus der Masse ausgezogen.

17) W. Crossley⁴⁰⁾ beobachtete, dass eine Mischung von Anilin und Schwefelkohlenstoff sich nach einigen Tagen unter

38) Aus dem Répert. de chim. appliq. II, p. 220 in den Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, p. 282.

39) Aus dem Lond Journ. of arts, July 1861, p. 28 durch das Polytechn. Centrbl. 1861, p. 1228 im Chem. Centrbl. 1861, p. 784 und Artus' Allgm. Zeitschr für Pharm. etc. 1863, Bd. X, p. 485.

40) Chem. News IV, p. 196.

Schwefelwasserstoff-Entwicklung in eine weissliche, fettige Substanz verwandelt, aus der durch Zusatz von wenig rauchender Salpetersäure neben einem schmutzig braunen ein earmoisinrother Körper entsteht.

18) F. Geigy und U. Häusler⁴¹⁾ in Basel veröffentlichten die Darstellung eines in Wasser vollkommen löslichen Fuchsinpräparats durch Behandlung des Anilins mit salpetersaurem Quecksilberoxyd.

Darst. 1 Gewichtsth. Anilin wird mit 0,8 Gewichtsth. salpetersauren Quecksilberoxyds in einem Glasgefässe 2 Std. lang unter zeitweiligem Umrühren gekocht und die noch heisse, tief roth gefärbte Flüssigkeit, nach Entfernung des metallisch ausgeschiedenen Quecksilbers, mit 15 Gewichtstheilen fein gepulverten Alauns sorgfältig vermischt. Die in Wasser vollkommen lösliche, erstarrte, braunroth gefärbte Masse kann ohne weitere Beimischung zum Färben von Seide und Wolle benutzt, und hierdurch die prachtvollsten Farbtöne vom hellsten Rosa bis zum tiefsten Purpur erzeugt werden.

19) Nach C. Lauth's⁴²⁾ Untersuchungen entsteht Anilinroth auch beim Erhitzen einer Mischung von Anilin und Nitrobenzol mit Zinnchlorür.

Das dunkelbraune Product giebt mit kochendem Wasser eine prachtvoll purpurrothe Lösung, die alle Reactionen des Fuchsins zeigt. Auf die beiden einzelnen Stoffe wirkt Zinnchlorür nicht in derselben Weise ein.

20) Fr. Fol⁴³⁾ erwähnt eines neuen Falles der Bildung von Anilinroth, wenn man zum Sieden erhitztem Anilin eine gewisse Menge fein gepulverten Indigs zusetzt.

Letzterer geht hierbei in Indigweiss über, von dem sich ein geringer Theil in Anilin auflöst; an der Luft wird die Mischung bald violett, indem das Indigweiss wieder in Indigblau übergeht.

41) Aus Stamm's illustr. Zeitschr. 1862, No. 3 in Dingl. polytechn. Journ. 1862, Bd. CLXIV, p. 465.

42) Aus dem Répert. de chim. appliq. Juillet 1861, t. III, p. 274 in Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLXII, p. 57.

43) Aus dem Répert. de chim. appliq. Juin 1862, t. IV, p. 181 in Dingl. polytechn. Journ. 1862, Bd. CLXV, p. 397.

21) G. Delvaux ⁴⁴⁾ bereitet Anilinroth durch Einwirkung von Anilinsalzen auf Anilin zu gleichen Aequivalenten (Engl. pat.)

Es bildet sich nämlich bei 6—8 std. Erhitzen eines Gemenges von 1 Aeq. trockenen salzsauren Anilin's und 1 Aeq. Anilin mit 10 Th. Sand auf 150° C. salzsaures Rosanilin (Fuchsin), wie überhaupt beim Erhitzen der Anilinsalze; erhitzt man z. B. trocknes schwefelsaures Anilin auf 200°—220° C., so wird es violett-schwarz und liefert in Wasser gelöst schwefelsaures Rosanilin. Durch Behandlung mit siedendem Wasser wird der Farbstoff entzogen; der in Wasser unlösliche, in Alkohol mit rother Farbe lösliche Rückstand enthält indessen noch eine Quantität des Farbstoffs, der nur durch Behandlung mit einem Alkali (Kali, Natron oder Ammoniak) vollständig in Lösung geht.

22) C. H. Williams ⁴⁵⁾ in Glasgow gewinnt Anilinroth (Engl. pat. 29. Januar 1863) durch 48std. Erhitzen von 2 Aeq. essigsäuren Anilin's mit 1 Aeq. essigsäuren oder phosphorsauren Quecksilberoxyds auf 116°—182° C.

Den Farbstoff fällt man aus der wässrigen Lösung durch Kochsalz.

23) Habedank ⁴⁶⁾ giebt eine vereinfachte Vorschrift zur Darstellung des krystallisirten Fuchsins mittelst Arsensäure.

Darst. Das Rohfuchsin (arsenigsäure Rosanilin) des Handels wird zerschlagen und mit einer, der angewandten Arsensäure äquivalenten Menge Kochsalz und Wasser (5 Th.) gekocht. Die Stücke des Rohfuchsins schmelzen in der siedenden Flüssigkeit sehr schnell zu einer öligen Masse, die beim Erkalten fest wird und zu Boden sinkt. Nach 2 stdgem Abkühlen zieht man die Lauge, welche neben wenig Fuchsin arsenigsäures Natron enthält, in ein anderes Gefäß ab, worin man durch Chlornatrium den gelösten Farbstoff ausfällt; man filtrirt und kocht den Niederschlag gemeinschaftlich mit dem erwähnten harzigen Fuchsin in demselben Gefäße mehrmals mit Wasser aus und filtrirt nochmals. Die 3. und 4. Lauge

44) Aus den Comptes rendus, t. LVI, p. 445 in Dingl. polytechn. Journ. 1863, Bd. CLXVIII, p. 142; Zeitschr. für Chem. u. Pharm. 1863, p. 216 u. Journ. für pract. Chem. 1863, Bd. LXXXVIII, p. 496.

45) Aus dem London Journ. of arts, Novbr. 1863, p. 288 in Dingl. polytechn. Journ. 1863, Bd. CLXX, p. 442.

46) Aus Jacobsen's chem.-techn. Repert. II. Jahrg. p. 14 in Dingl. polytechn. Journ. 1864, Bd. CLXXI, p. 73 und Artus' Vierteljahresschr. für techn. Chem. etc. 1864, p. 301.

giebt hinlänglich reine Krystallisationen; die Mutterlauge dienen zu neuen Auskochungen.

Die Zerlegung des Rohfuchsins durch Chlornatrium geht sehr leicht und vollständig vor sich, die Arbeit erfordert weniger Umkosten, als die gewöhnliche Methode und es werden die Arbeiter dabei geschont, welche bisher beim Auskochen des Farbstoffs durch Salzsäure schwer heilende, tiefe Wunden sich zuzogen.

24) C. Sieberg ⁴⁷⁾ in Glasgow fabricirt Anilinroth (R. Smith's Patent) durch 5—6 std. Einwirkung von 32 Th. noch nicht völlig erkalteter Antimonsäure (erhalten als schönes gelbes Pulver durch Behandlung von 6 Th. fein gepulverten Antimon mit 1 Th. rauchender Salpetersäure, wobei die in grosser Menge sich entwickelnden Dämpfe von salpetriger Säure und Untersalpetersäure zur Darstellung der Schwefelsäure benutzt werden) auf 25 Th. salzsauren Anilins (bereitet durch eine Mischung von 8 Vol. Anilin mit 9 Vol. Salzsäure von 1,165 spec. Gew., die man im Sandbade bis zur Entwicklung dichter weisser Nebel abdampft) bei 240° C.

Das Product, eine dickflüssige, broncefarbene, nach dem Erkalten spröde und leicht zerreibliche Masse, wird fein gemahlen und mit gröblich zerkleinertem kohlen-sauren Natron und Wasser allmählig auf 80° C erwärmt. Den Niederschlag bringt man auf ein Filter, entfernt durch Auswaschen mit Wasser das Natronsalz und fällt dann durch Zusatz von Kochsalz den Farbstoff.

Die bei der Darstellung des Anilinroths erhaltenen Rückstände bestehen aus metallischem Antimon, Antimonoxyd und einem schmutzig violett-rothen Farbstoff.

25) H. Vohl ⁴⁸⁾ in Cöln verwendet die Verbindungen des Chlorzinks (theurer Jod-, Brom-, auch Cadmium-, Mangan-, Eisen- und Kupferzinks) zur Darstellung von Fuchsin (und Anilinblau, s. unten) durch Mischung mit Oxydationsmitteln und Erhitzen auf 180° C.

47) Dingl. polytechn. Journ. 1864, Bd. CLXXI, p. 366; Artus, Vierteljahresschr. für techn. Chem. etc. 1864, p. 313; Polytechn. Centrbl. 1864, p. 754.

48) Dingl. polytechn. Journ. 1865, Bd. CLXXV, p. 211.

Darst. Eine Mischung von 16 Gewth. trockenen Chlorzink-Anilins (erhalten durch Versetzen einer concentrirten neutralen Chlorzinklösung mit Anilin und Lösen des sich bildenden Krystallbreies in siedendem Alkohol, aus welcher Lösung das Chlorzink-Anilin beim Erkalten in schönen, glänzenden, weissen Nadeln anschiesst) und 7—8 Gewth. salpetersauren Quecksilberoxyds wird erhitzt: bei 100° C. scheidet sich metallisches Quecksilber aus, bei 110° C. findet starke Entwicklung von Wasserdampf statt, bei fortdauernder Temperatursteigerung nimmt die Masse eine dunkle Farbe an, bei 150° C. entwickeln sich Anilindämpfe, bei 180° C. endlich ist das Product dunkelroth, fast schwarz und teigig geworden, beim Erkalten wird es steinhart und leicht pulverisirbar. Die erkaltete gepulverte Masse wird nun mit geeigneten Lösungsmitteln behandelt, das Fuchsin von dem Anilinpurpur durch Präcipitiren getrennt und krystallisirt erhalten.

26) G. Delvaux ⁴⁹⁾ erhält eine rothe Farbsubstanz durch die Einwirkung der Chromsäure auf Anilin.

Durch die Mischung von 2 Th. Anilin mit 1 Th. Chromsäure und 18—20 Th. Wasser bildet sich nach kurzer Zeit ein dunkelbrauner Niederschlag. Filtrirt man nun nach einer 2—3tägigen Digestion und behandelt den an freier Luft getrockneten oder den noch feuchten Niederschlag mit kochendem Wasser, so gewinnt man eine Lösung, welche Seide und Wolle mit einem Stich ins Violette roth färbt. Setzt man der kalten Flüssigkeit Aetzammoniak oder kohlenensaures Natron zu und filtrirt, so färbt die Lösung Seide und Wolle mit einem Stich ins Gelbe, zwar weniger lebhaft als die Lösung des Fuchsin, aber ohne violette Nuance. Der in Wasser unlösliche Theil scheint das Perkinsche Violett zu enthalten.

Die Eigenschaft dieser Farbsubstanz, in Ammoniak und kohlenensaurem Natron ohne Entfärbung löslich zu sein, unterscheidet sie von den Rosanilinsalzen. Sie löst sich ferner in dem käuflichen Benzin, in conc. Salzsäure mit grüner Farbe (die rothe tritt auf Zusatz von Wasser wieder hervor), in verdünnter Salzsäure dagegen behält sie ihre rothe Farbe bei.

Synonymik.

In demselben Masse, in welchem die Anwendung der Anilinfarbstoffe für Färberei und Druckerei zugenommen hat und in verschiedenen Städten (Berlin, Wien, Mülhausen, Chemnitz,

49) Aus dem *Moniteur scientifique* 1865, p. 553 in Hager's Pharm. Centralhalle, Juni 1865, p. 201; aus den *Comptes rendus*, Mai 1865, t. LX, p. 1100 in *Dingl. polytechn. Journ.* 1865, Bd. CLXXVII, p. 58.

Hamburg, Leipzig, Stuttgart, London, Paris u. m. a.) neue Fabriken ausschliesslich für diesen lucrativen Industriezweig gegründet worden sind, haben die Producte des Handels eine Menge von den verschiedenen Chemikern und Fabrikanten meist willkürlich gewählter vulgären Bezeichnungen erhalten, unter denen etwa folgende für die rothen Anilinpigmente erwähnenswerth erscheinen:

Aniline rouge (Carmin en poudre) — Rouge d'Aniline — Anilin-red — Magenta-Roth — Solferin-Roth — Lyoner-Roth — Rosalin — Crystallin.

Das Anilinroth hat ferner folgende Bezeichnungen erhalten:

Fuchsin (Renard Frane).

Fuchsinssäure (Persez, de Luynes und Salvétat).

Hofmann's-Roth.

Azalein (Gerber Keller).

Anilein (Depouilly und Lauth.)

Corallin (Wurtz).

Rosein (Price.)

Derselbe Name (Rosein) wurde von Nicholson für die Base der rothen, blauen und violetten Anilinpigmente gewählt, A. W. Hofmann hat ihn in Rosanilin umgcändert, um neben der Erinnerung an die Farbe der Lösungen dieses Körpers zugleich auch die Abstammung desselben anzudeuten.

Nach Hofmann's Untersuchungen ist übrigens Anilinroth essigsäures, salpetersäures, arsensäures, salzsaures oder oxalsäures Rosanilin.

Chemische Constitution des Anilinroths.

Die oben angegebenen Methoden zur Darstellung des rothen Anilinpigments haben von Seiten tüchtiger Chemiker zumeist auf Ansuchen verschiedener in ihrem Eigenthumsrecht vermeint-

lich beeinträchtigten Patentträger eine ungleich umfassendere Literatur über die chemische Constitution hervorgerufen, als die übrigen Anilinfarbstoffe und wenn auch die älteren Untersuchungen und Discussionen hierüber grösstentheils durch die Arbeiten A. W. Hofmann's in London ihren Werth eingebüsst haben, so gehören erstere doch zu sehr der jüngsten Vergangenheit an, als dass sie mit Stillschweigen übergangen werden könnten.

Nach Darlegung der Untersuchungen über die chemische Constitution des Anilinroths älterer Zeit von E. Guignet ⁵⁰⁾, A. Béchamp ⁵¹⁾, der eine grössere Anzahl von Fällen zusammenstellt, in denen sich Fuchsin bildet, von Persoz, de Luynes und Salvétat ⁵²⁾, E. Willm ⁵³⁾, Th. Schneider ⁵⁴⁾, E. Kopp ⁵⁵⁾,

50) Aus der Zeitschr. für Chem. u. Pharm. 1860, p. 194 in Dingl. polytechn. Journ. 1860, Bd. CLVI, p. 149.

51) Aus den Comptes rendus, 1860, t. L, p. 870 in Dingl. polytechn. Journ. 1860, Bd. CLVI, p. 309 u. Chem. Centrbl. 1860, p. 621; Journ. für pract. Chem. 1860, Bd. LXXXI, p. 442; Zeitschr. für Chem. u. Pharm. 1860, p. 460; — Buchner's Neues Repertorium für Pharm. 1860, Bd. IX, p. 502 — und aus den Comptes rendus, 1860, t. LI, p. 356 in Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLX, p. 140 u. Journ. für pract. Chem. 1860, Bd. LXXXI, p. 444.

52) Aus den Comptes rendus, 1860, t. LI, p. 538 in Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLIX, p. 221; Journ. für pract. Chem. 1860, Bd. LXXXI, p. 449; Zeitschr. für Chem. u. Pharm. 1860, p. 756 — und Répert. de chim. appliq. II, p. 270 u. 344; III, p. 6.

53) Aus dem Bull. de la soc. industr. de Mulhouse 1860, t. XXX, p. 360 durch das Polytechn. Centrbl. 1861, p. 63 in Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLIX, p. 224 u. Chem. Centrbl. 1861, p. 69; — Répert. de chim. appliq. II, p. 343; — Chem. News II, p. 195.

54) Aus den Comptes rendus, Decbr. 1860, t. LI, p. 1087 in Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLIX, p. 227 und Zeitschr. für Chem. u. Pharm. 1861, p. 67; — Répert. de chim. appliq. II, p. 294 et 402.

55) Aus den Comptes rendus, t. LII, p. 363 im Chem. Centrbl. 1861, p. 543; Journ. für pract. Chem. 1861, Bd. LXXXII, p. 461; Zeitschrift für Chem. u. Pharm. 1861, p. 194; — Répert. de chim. appliq. III, p. 122. Béchamp's Bemerkungen in den Comptes rendus, t. LII, p. 260 u. E. Kopp's Gegenbemerkungen ibid. t. LII, p. 861. Die ausführlichere Abhandlung Kopp's cf. Ann. der Chemie u. Physik Bd. LXII, p. 222.

Lauth ⁵⁶⁾ und Bolley ⁵⁷⁾, recapitulire ich zum Schluss etwas ausführlicher die Arbeiten A. W. Hofmann's ⁵⁸⁾, denen sich noch einige Abhandlungen neuester Zeit von Kopp, H. Schiff u. A. eng anschliessen.

E. Guignet untersuchte zunächst das durch Einwirkung von wasserfreiem Zinnchlorid auf Anilin dargestellte (Renard-Franc'sche) Fuchsin und beschreibt dasselbe als eine klebrige, mit der Zeit fast ganz fest werdende Masse, die sich mit lebhaft rother Farbe in Alkohol, etwas in Aether und Schwefelkohlenstoff, auch in siedendem Wasser löst, aus welcher Lösung beim Erkalten braunrothe Blättchen, ohne ausgesprochene Krystallform, sich absetzen. Nach ihm ist dieses Fuchsin die salzsaure Verbindung einer besonderen Base oder ein Gemenge eines solchen Salzes mit der freien Base. Letztere scheine dem Nitrazophenylamin ($C_{12}H_7(NO^+)N_2$), welche carmoisinrothe Base Gottlieb ⁵⁹⁾ durch Reduction des Dinitranilin's mit Schwefelammonium erhielt, und A. W. Hofmann ⁶⁰⁾ nach der Zusammensetzung die rationelle Bezeichnung Nitrophenylendiamin giebt, nahe zu stehen und ist vielleicht die dieser Nitroverbindung entsprechende Chlorverbindung: $C_{12}H_7(Cl)N_2$; andererseits würden diejenigen Processe der Darstellung des Fuchsins, die sich auf die Anwendung gewisser Nitrate (salpetersauren Quecksilberoxyduls u. s. w.) gründen, Nitrazophenylamin erzeugen.

56) Répert. de chim. appliq. III, p. 345.

57) Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLX, p. 65 und Chem. Centrbl. 1861, p. 369.

58) Nach den Comptes rendus, t. LIV, p. 428 aus der Zeitschr. für Chem. und Pharm., 1862, p. 322 im Journ. für pract. Chem. 1862, Bd. LXXXVII, p. 226; Chem. Centrbl. 1862, p. 570 u. 587; Dingl. polytechn. Journ. 1862, Bd. CLXV, p. 60; — Chem. News V, p. 130, 141, 155; Wittstein's Vierteljahresschr. für pract. Pharm. 1863, Bd. XII, p. 229.

59) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. LXXXV, p. 17.

60) l. c. Bd. CXV, p. 249.

Diese Voraussetzung, die aus theoretischen Betrachtungen hervorgegangen, nicht auf Untersuchungen basirt, ist nach Bolley unrichtig, da sie nicht der Analyse des Azalein's von Gerber-Keller und nicht der von Schulz entspricht.

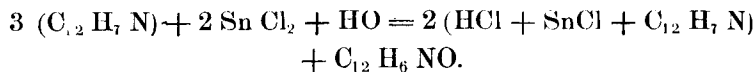
A. Béchamp analysirte das aus Anilin durch Behandlung mit gewissen Chlormetallen und Sauerstoffsalzen dargestellte Renard-Franc'sche Anilinroth. Nach seinen Versuchen erfolgt die Fuchsin-Bildung stets ohne Gewichtsverlust. Es findet dabei Reduction des angewandten Haloidsalzes (des Eisenchlorid's zu Eisenchlorür) oder der Base des Sauerstoffsalzes statt (des Quecksilberoxyduls z. B. bei Anwendung des Nitrats zu metallischem Quecksilber) und nur solche Salze, die einer derartigen Reduction fähig sind, vermögen das Anilin in Fuchsin umzuwandeln. Die Säure des angewandten Metallsalzes nimmt nach B. nicht direct an der Bildung des Fuchsins Theil; bereitet man letzteres durch Behandlung des Anilins mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, so findet sich die ganze Menge der Säure dieses Salzes in dem rohen Product der Reaction wieder. Damit hängt auch zusammen, dass freie Säuren im Allgemeinen das Anilin nicht in Fuchsin umwandeln.

1) Zur Darstellung des Fuchsins im reinen Zustande aus dem Product der Behandlung des Anilins mit salpetersaurem Quecksilberoxydul zertheilt B. dieses Product in Wasser und giesst die entstehende rothe Flüssigkeit ab. Sie hinterlässt nach dem Verdunsten salpetersaures Anilin mit freiem Anilin und Fuchsin gemischt. Sodann schüttelt er die teigige ungelöst gebliebene Masse mit wässrigem kohlensauren Natron, wobei noch beigemischtes salpetersaures Anilin zersetzt wird, entwässert die resultirende halbflüssige Masse durch längeres Erhitzen auf 150° C., entzieht ihr noch beigemischtes Anilin durch Behandlung mit Benzol und schüttelt dann die nun pulverisirbar gewordene Masse mit Aether, so lange sich dieser noch färbt. Durch die Behandlung der jetzt grünen und pulverigen Substanz nach dem Trocknen mit verdünnter Salzsäure löst sich das Fuchsin; ungelöst bleibt ein mit violetter Farbe in Alkohol löslicher Farbstoff. Darauf fällt er die filtrirte rothe Lösung mit verdünntem Ammoniak, trocknet den entstehenden rothen Niederschlag, löst ihn in möglichst wenig Alkohol und fällt das Fuchsin aus dieser Lösung durch Zusatz von Aether.

2) Zur Darstellung reineren Fuchsins aus dem Product der Behandlung des Anilins mit Zinnchlorid zerreibt man dieses Product mit Benzol, zertheilt das dabei erhaltene violettrothe Pulver in Wasser und behandelt es mit schwach überschüssigem doppelt-kohlensauren Kali, zieht den von der farblosen Flüssigkeit abfiltrirten rothen Niederschlag mit siedendem heissen Alkohol aus, dampft den alkoholischen Auszug ein, behandelt den Abdampfrückstand mit verdünnter Salzsäure (hiebei bleibt die erwähnte violette Substanz ungelöst), fällt die Lösung mit verdünntem Ammoniak, schüttelt den rothen Niederschlag nach dem Trocknen mit Aether (dieser löst eine gelbe, eine neue organische Base enthaltende Substanz), löst ihn dann in Alkohol und fällt mit Aether.

Das Fuchsin ist nach B. eine organische Base, als Hydrat dunkelroth: im reinen Zustande, wie man es durch Fällen seiner alkoholischen Lösung mit Aether erhält, stellt es grüne metallglänzende Blättchen dar. Es löst sich ein wenig in Wasser zu einer schön rothen Flüssigkeit, leichter und mit derselben Farbe in Alkohol, Holzgeist und Aceton und bildet unkrystallisirbare Salze, deren Auflösungen im neutralen Zustande roth, bei Gegenwart von überschüssiger Säure dagegen gelb sind. Seine Lösung wird durch schweflige Säure allmählig entfärbt, beim Concentriren in gelinder Wärme wieder roth (analog der Farbe der Rosenblätter). Die für die Zusammensetzung des (mittelst salpetersauren Quecksilberoxyduls oder Zinnchlorids erzeugten) Fuchsins gefundenen Zahlen 72,3—72,7% C, 5,3—6,3% H, 13,6—14,1% N entsprechen den Formeln $C_{12}H_5NO$ oder $C_{12}H_6NO$ (nach der ersten wäre das Fuchsin isomer mit dem Azoxybenzid, nach der zweiten mit dem noch problematischen Oxyanilin; — die erste Formel stimmt übrigens mit der aus den Analysen von Bolley-Schulz abgeleiteten). Während B. in seiner ersten Abhandlung noch Anstand genommen, die Bildung des Fuchsins durch eine Gleichung zu erklären, weil seine Entstehung wesentlich auf der vorgängigen einer weissen Substanz beruht und sie stets von der Bildung einer gelben basischen und einer violetten Substanz begleitet oder gefolgt ist, — über welche Körper nähere Kenntnisse noch mangeln, — giebt er in einem

späteren Aufsätze an, dass das Fuchsin auch die Rolle einer schwachen Säure spiele. Seine Verbindungen mit Alkalien sind farblos. Als Formel des Fuchsins führt er hier $C_{12}H_6NO$, als Multiplum $C_{24}H_{12}N_2O_2$ auf und giebt für die Bildung desselben durch Zinnchlorid die Gleichung



Die Gegenwart von Sauerstoff in einer Substanz, die aus sauerstofffreiem Material erhalten werden kann, ist (Perkin) bemerkenswerth, und führt zu der Vermuthung, dass dieselbe ein Hydrat sei von der Zusammensetzung $(C_{24}H_{10}N_2 + H_2O_2)$ und wird diese Vermuthung einigermassen bestätigt durch die Beobachtung, dass Jodanilin beim Erhitzen Fuchsin liefert: $2 (C_{12}(H_6I)N) = C_{24}H_{10}N_2 + 2HI$. Freilich ist es schwer einzusehen, warum das Fuchsinhydrat mit Salzsäure (und selbst mit dieser und Platinchlorid) sich ohne Elimination von Wasser vereinigt.

Ferner erzeugt nach Béchamp die Arsensäure, nicht in arsensauren Salzen, wol aber im freien Zustande Anilinroth, wobei sie zu arseniger Säure reducirt wird. Arsensaures Anilin krystallisirt aus Alkohol in glänzend weissen Blättchen von der Formel $2 (C_{12}H_7N) + AsO_5, 3HO$, löst sich in heissem Anilin und lässt sich mit letzterem, ohne Fuchsin zu bilden, kochen; das krystallisirte Salz schmilzt bei $140^\circ C.$, verliert bei $180^\circ C.$ nahezu die Hälfte des darin enthaltenen Anilins und der Rückstand erleidet erst bei 190° — $200^\circ C.$ Zersetzung unter Bildung arseniger Säure und einer gewissen Menge Fuchsins.

Persoz, V. de Luynes und Salvétat bestreiten die Richtigkeit der von Béchamp bezüglich der Bildung des Fuchsins aufgestellten Ansichten, namentlich weil diese Bildung bei der Einwirkung von Zinnchlorid auf Anilin auch ohne Mitwirkung von Wasser (es wird erst durch die Nachbehandlung

d. h. die Einwirkung des Wassers, in ein Oxydationsproduct umgewandelt) statt findet. An Stelle des Zinnchlorids lässt sich auch nach Hofmann's Vorgange Zweifach-Chlorkohlenstoff, welcher Körper kein Wasser aufnimmt, anwenden, ebenso nach Natanson Elaylchlorür ($C_2H_4Cl_2$), auf den Siedepunkt des Anilins erhitzt; auch dieses zieht nicht Wasser an, und dass die nach diesem Verfahren erhaltenen rothen Farbstoffe in ihrem ganzen Verhalten sich als Renard-Franc's Fuchsin erweisen, haben für Zweifach-Chlorkohlenstoff Dollfuss-Galline und für Elaylchlorür Bolley bestätigt. Es tritt ferner den Angaben Béchamp's entgegen bei der Darstellung des Fuchsins kein Zinnchlorür, sondern Zinnoxid als Nebenproduct auf. Nach Bolley scheint jedoch gleichzeitig Zinnchlorür gebildet zu werden und in Lösung zu gehen; denn wird analog dieser Methode Quecksilberchlorid und Anilin zusammen erwärmt, so erhält man eine rothe Substanz; übergiesst man die Masse mit heissem Alkohol und wäscht sie aus, so hinterbleibt ein grauer glänzender Rückstand, der in Alkohol unlöslich ist und aus einem Gemenge von Quecksilberchlorür und Quecksilberoxydul besteht. Auch bei der Fuchsinbildung durch Erhitzen von Anilin mit concentrirter Arsensäure-Lösung findet nach Persoz' Versuchen keineswegs eine Reduction der Arsensäure statt. Das Fuchsin ist kein Oxydationsproduct des Anilins, seine Bildung wesentlich anderer Art, als die des Anilinvioletts oder Indisins; es ist übrigens eine wahre Säure, werde somit richtiger als „Fuchsinssäure“ bezeichnet.

Die Frage nach der Verschiedenheit, Aehnlichkeit oder Identität der als „Fuchsin“ (Renard-Franc — auch die durch Erhitzen von Chloräthylen mit Anilin auf $200^\circ C.$ erhaltene rothe Masse erwies sich nach Bolley, wie bereits erwähnt, ihrem ganzen Verhalten nach als Fuchsin-) und „Azalein“ (Gerber-Keller) bezeichneten rothen Farbstoffe haben E. Willm,

Persoz, Th. Schneider, Bolley, E. Kopp u. A. zu beantworten versucht.

E. Willm unterscheidet das Fuchsin als einen sauerstofffreien von dem Azalein als einem sauerstoffhaltigen Farbstoff. Das Fuchsin ist nach ihm die salzsaure Verbindung einer besonderen Base, indem der ganze Chlorgehalt durch Silbernitrat auffällbar sei. Er fand bei der Analyse des mit einem Metallchlorid dargestellten Fuchsins 69,16 — 69,83C, 5,86 — 6,72 H, 9,5 Cl, 9–10%N, doch seien die Resultate nicht constant, das Fuchsin auch schwer frei von salzsaurem Anilin zu erhalten. Das Azalein enthalte wahrscheinlich Salpetersäure, bilde das salpetersaure Salz der Base, deren Chlorverbindung das Fuchsin sei.

Nach einem von Persoz, de Luynes und Salvétat erstatteten Gutachten betrachten diese das Fuchsin und das Azalein als identisch und möchte die Bildung des rothen Farbstoffs aus Anilin auf einer Molekular-Umlagerung des letzteren beruhen. Es erhalte das Fuchsin die Formeln



und diese entsprechen in Procenten C = 70,58 oder 64,86.

H = 7,85 „ 8,11.

N = 13,72 „ 12,61.

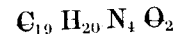
O = 7,85 „ 14,42.

Das Anilinviolett sei ein in Beziehung auf Reductions- und Oxydationserscheinungen dem Indigo vergleichbarer Körper.

Nach Gerber-Keller besteht das Fuchsin aus C = 72,9; H = 6,1; N = 10,9; Cl = 10,1.

Nach Th. Schneider ist das durch Behandlung des Anilins mit salpetersaurem Quecksilberoxyd bei 100° C. (Gerber-Keller) dargestellte rohe Azalein ein Gemenge nach variablen Verhältnissen von einem rothen und einem violetten Farbstoff, einer schwarzen theorigen Substanz, salpetersaurem Anilin und Spuren von salpetersaurem Quecksilberoxyd. Das reine Aza-

lein, bei 105° C getrocknet, ergab 67,56 — 67,75% C; 6,11 — 6,25 H; 16,82 — 17,37 N; 8,68 — 9,52 O, woraus Schneider die Formel



aufstellt. Doch lässt sich nach Bolley-Schulz dieser geringere Kohlenstoff- und grössere Wasserstoff-Gehalt auf einen verschiedenen Grad des Trocknens zurückführen; auch der Stickstoffgehalt ist zu gross. Die Analysen von Schulz zeigen ein Verhältniss von 12 Aeq. C: 1 Aeq. N.

Bolley endlich findet nach den Analysen, die er und Schulz in Zürich ausgeführt haben, die beiden erwähnten Farbstoffe, das Fuchsin und das Azalein, verschieden

- a. nach Bildungs- und Darstellungsweise: das Fuchsin bildet sich durch Einwirkung von wasserfreiem Zinnchlorid bei etwa 180° C. — das Azalein durch die von salpetersaurem Quecksilberoxydul bei etwa 100° C; im ersteren Fall scheint ihm doch, Persoz und A. Angaben entgegen, gleichzeitig Zinnchlorür zu entstehen, im letzteren wird unzweifelhaft Quecksilber reducirt;
- b. nach den technischen Eigenschaften der Producte: das Fuchsin hat bei gleichem Gewichte eine viel geringere Färbekraft als das Azalein und eine mehr blutrothe, dagegen das Azalein eine mehr carminrothe Nuance; und
- c. nach der chemischen Constitution: im Azalein (s. auch Schneider) wurden im Mittel

gefunden	berechnet
C = 72,66.	72,73.
H = 5,47.	5,05.
N = 14,13.	14,14.
O = 7,74.	8,08.

woraus sich die Formel $C_{12} H_5 NO$ ableiten lässt; das Fuchsin (s. auch Willm, Béchamp, Gerber-Keller) dagegen ergab

eine variable Zusammensetzung, namentlich sehr wechselnden Chlorgehalt, der indessen durch Behandlung des Farbstoffs mit verdünnter Schwefelsäure eliminirt werden konnte, daher schwerlich constitutiv ist.

Das durch die Einwirkung von Zinnchlorid (auch Quecksilberchlorür und Aethylenchlorid) auf Anilin dargestellte „Fuchsin“ scheint somit nach Bolley ein nur theilweise ausgebildetes, gleichsam unreines Azalein zu sein; es kann jedoch auch ein gechlorter Körper sein, in welchem allerdings das Chlor durch Sauerstoff deplacirt werden könne. Auch E. Kopp⁶¹⁾ und Jacquemin halten die als „Fuchsin“ zu bezeichnenden rothen Farbstoffe für wesentlich chlorhaltig. Das durch die Einwirkung von salpetersaurem Quecksilberoxydul auf Anilin erhaltene „Azalein“ ist nach Bolley ein Oxydationsproduct des Anilins, indem 2 Aeq. H des letzteren, Wasser bildend, aus- und 1 Aeq. O statt ihrer eintreten.

Hatte schon die Frage, ob das sog. Fuchsin und das sog. Azalein identische Farbstoffe sind und sich in gleicher Weise bilden, ob und in welchem Zusammenhang die Bildung von rothem Farbstoff aus Anilin mit der von violettem steht und was der letztere ist, eine Reihe von Untersuchungen und Discussionen hervorgerufen, so erweiterte sich das Gebiet derselben noch dadurch, dass auch durch die Behandlung des Anilins mit verschiedenen Säuren, namentlich Salpetersäure (s. Darst. 11 und 14), Arsensäure (s. Darst. 10, 13, 23) u. a. solche Farbstoffe, vorzugsweise rothe, erhalten wurden.

Den bei der Einwirkung von Salpetersäure oder von Nitraten mit leicht reducirbarer Base auf überschüssiges Anilin (nach Depouilly und Lauth) sich bildenden rothen Farbstoff hat E. Kopp analysirt. Er hält es für wahrscheinlich, dass

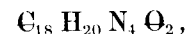
61) Répert. de chim. appliq. III, p. 9.

in dem Product dieser Einwirkung ausser dem zu beschreibenden rothen Farbstoff noch ein zweiter, an Kohlenstoff reicherer enthalten sei, dessen Isolirung aber nicht gelang.

Der rothe Farbstoff wurde dargestellt durch Erwärmen von verdünnter Salpetersäure mit dem 3–4fachen Gew. Anilin, wobei die Operation mit der Entwicklung gelber Dämpfe unterbrochen wurde. Zur Neutralisation noch zurückgehaltener Salpetersäure wurde das Product mit etwas kohlensaurem Natron versetzt, mit dem 40fachen Gew. Quarzsand gemengt, mit der siedenden Lösung eines Alkalisalzes (Chlornatrium oder Chlorammonium) behandelt, der beim Erkalten der siedendheiss filtrirten Flüssigkeit sich, mitunter mikrokristallinisch, abscheidende Farbstoff mit eiskaltem Wasser gewaschen, in heissem schwachen Weingeist gelöst und die filtrirte Lösung eingedampft. Auf diese Weise wurde eine, auch als Pulver, glänzend grüne Substanz erhalten, die sich leicht in siedendem Wasser (die Lösung färbt Wolle und Seide carminroth), Alkohol, Holzgeist, verdünnten Säuren und Alkalien löst und bei 120–150° C getrocknet 66,6—67,5 % C, 6,2—6,5 H, 17,1—17,3 N ergab.

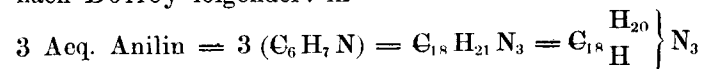
Dieser Farbstoff vereinigt sich mit Salzsäure zu wenig beständigen Verbindungen (je nach dem Trocknen bei 100°—160° C. 20,2—10,5% HCl enthaltend), und auch für den aus der salzsauren Lösung des Farbstoffs durch Platinechlorid gefällten Niederschlag ergab sich keine constante Zusammensetzung.

Dem rothen Farbstoff giebt E. Kopp die Formel



und auch Jacquemin ist bei Untersuchungen des bei Einwirkung von Salpetersäure auf Anilin sich bildenden rothen Farbstoffs zu dieser Formel gelangt.

Der Zusammenhang dieses Pigments mit Anilin wäre dann nach Bolley folgender: in

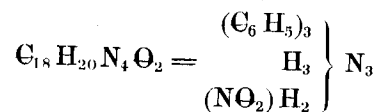


ist 1 Aeq. H durch 1 Aeq. Nitril substituirt: $C_{18} \frac{H_{20}}{NO_2} \left. \vphantom{C_{18} \frac{H_{20}}{NO_2}} \right\} N_3$. Zwar

ist dieser Vorgang kein ungewöhnlicher, doch bleibt es eigenthümlich, dass 3 Aeq. Anilin zusammen nur 1 Aeq. H abgeben und durch Nitril vertreten lassen. Das mittelst Salpetersäure

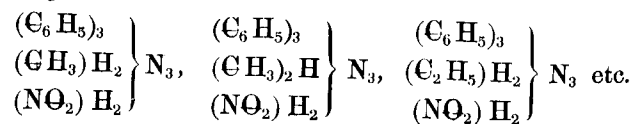
dargestellte (Depouilly-Lauth'sche) Anilinroth, — als Anilein, wie man sonst das Anilinviolett nennt, bezeichnet, — ist also ein Nitroderivat des Anilins und wir haben demzufolge nach Bolley drei verschiedene Wege zur Darstellung des Anilinroths (durch Haloidsalze, Sauerstoffsalze und Säuren) und drei ihrer chemischen Zusammensetzung nach verschiedene Producte, sämmtlich rothe Farbstoffe.

Kopp betrachtet das Lauth'sche Anilinroth als ein Triamin, als einfach-nitriertes Trianilin (Mononitrotrianilin):



und führt zur Stütze dieser Formel unter Anderem an, dass bei dem Eintröpfeln von Anilin in bei -18°C . erhaltene concentrirte rauchende Salpetersäure jeder Tropfen sich in der Säure unter carmoisinrother Färbung löst. Die Mischung verdickt sich, wenn mehr als $\frac{1}{3}$ vom Gew. der Säure an Anilin zugesetzt ist; fügt man dann bei gewöhnlicher Temperatur allmählig einen Ueberschuss von Anilin zu und erhitzt zuletzt auf $140^\circ\text{—}150^\circ\text{C}$., so erhält man ein färbekräftiges Anilinroth.

Kopp vermuthet, es möchten auch andere dieser Substanz ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}(\text{NO}_2)\text{N}_3$) analoge Verbindungen ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}(\text{Cl})\text{N}_3$ u. s. w.), gleichfalls Farbstoffe, existiren. Er fand, dass in der Formel dieses Farbstoffs, wie überhaupt in denen der Trianiline, die 3 Aeq. H successive durch Alkoholradikale (Methyl, Aethyl, Amyl) substituirt werden können, so dass Körper von folgenden Formeln möglich sind:



und dass die so erzeugten methyl-, aethyl- etc. haltigen Farbstoffe violett sind. In demselben Maasse, als H durch Alkohol-

radikale ersetzt wird, geht die rothe Farbe in Violett und schliesslich in Blau über.

Letztere Angabe hat Lauth bestätigt. Er erhielt bei der Behandlung von Methylanilin mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, mit Arsensäure und mit doppelchromsaurem Kali violettblaue Farbstoffe, mit Chlorkalk ein Blau, das durch Säuren in Grün übergeht. Diese Methylanilin-Farbstoffe sind übrigens im Lichte sehr vergänglich, daher zum Färben nicht geeignet.

Die vorstehend angegebenen, sehr von einander abweichenden Resultate der Analyse des Anilinroths finden in dem Umstande ihre Erklärung, dass es schwierig ist, den Farbstoff in vollkommen reinem Zustande zu erhalten und dass die geringste Beimengung fremdartiger Substanzen die Eigenschaften desselben zu verdecken vermag. Nachdem schon Béchamp, wie oben angegeben, richtig erkannt hatte, dass in dem Anilinroth eine neue organische Base anzunehmen sei, traten die Untersuchungen über diesen Farbstoff in eine neue Phase, als A. W. Hofmann in London jene Base aus dem von ihm bei der Einwirkung von Zweifach-Chlorkohlenstoff (CCl_2) auf Anilin, neben dem krystallinischen Carbotriphenyltriamin und anderen amorphen, nur in ihren Platinsalzen unterscheidbaren Basen, beobachteten carminrothen Farbstoffe, der späterhin in grösserem Maassstabe vermittelt gewisser Chlorverbindungen von Metallen, salpetersauren Quecksilberoxyduls, so wie einer grossen Anzahl anderer oxydirenden Substanzen dargestellt wurde, im Hydratzustande isolirte und ihre Zusammensetzung, so wie ihr chemisches Verhalten ermittelte. Hofmann nennt diese Base, deren Verbindungen von Nicholson (nach welchem Verfahren?) rein dargestellt waren, Rosanilin — statt der von Letzterem gewählten Bezeichnung „Rosein“, — um neben der Erinnerung an die Farbe der Lösungen dieses Körpers zugleich auch dessen Abstammung anzudeuten.

Man erhält diese Base durch Fällung der siedendheissen wässrigen Lösung des krystallisirten essigsäuren Salzes, welches gewöhnlich in der Färberei verwendet wird, mit überschüssigem Ammoniak. Sie scheidet sich zunächst als rosenroth gefärbter krystallinischer Niederschlag und dann in vollkommen reinem Zustande bei der Abkühlung des ammoniakalischen farblosen Filtrats in weissen Nadeln oder Tafeln ab, die sich bei Luftzutritt ohne Aenderung ihres Gewichtes rasch hellroth, später dunkelroth färben. Das Rosanilin ist sehr wenig löslich in siedendem Wasser, etwas löslicher in Alkohol, unlöslich in Aether. Bei 100° C verliert es wenig hygroskopisches Wasser; über 130° C. erhitzt, zerfällt es unter Zurücklassung von Kohle in eine vorzugsweise aus Anilin bestehende ölige Flüssigkeit.

Die Zusammensetzung des Rosanilins entspricht im Hydratzustande der Formel



und es bildet als dreisäuriges Triamin wahrscheinlich drei Reihen meist leicht krystallisirbarer Salze, von denen bis jetzt nur die mit 1 und 3 Aeq. Säure bekannt sind.

Die Salze mit 1 Aeq. Säure bilden die rothen Anilinfarbstoffe. Sie sind sehr beständig und leicht krystallisirbar; ihre Krystalle zeigen im reflectirten Licht das metallische Grün der Cantharidenflügeldecken, im durchfallenden sind sie roth und bei einigemassen dicken Schichten undurchsichtig. Ihre wässrige und alkoholische Lösung ist prachtvoll carmoisinroth.

Die Salze mit 3 Aeq. Säure sind ebenfalls krystallisirbar, jedoch viel löslicher in Wasser und Alkohol; sie zeigen sowol im festen wie im flüssigen Zustande eine gelbbraune Farbe und werden durch viel Wasser oder beim Erwärmen auf 100° C. in freie Säure und einsäuriges Salz zerlegt.

Das einfach-salzsäure Rosanilin ($C_{20}H_{19}N_3 + HCl$) scheidet sich aus der kochenden Lösung in sternförmig gruppirten rhombischen Tafeln ab, ist schwerlöslich in Wasser, löslicher in Alkohol und Salzsäure, unlöslich in Aether, sehr hygroskopisch und wird erst bei 130° C. wassersfrei. Die mit sehr concentrirter Salzsäure erwärmte Lösung erstarrt beim Erkalten zu

einem Netz prachtvoller Nadeln des Salzes $C_{20}H_{19}N_3 + 3HCl$, welches mit concentrirter Salzsäure gewaschen und über Schwefelsäure und Kalk im Vacuum getrocknet werden muss, da es durch Wasser in das einsäurige Salz zerfällt. Bei 100° C. werden die braunen Krystalle unter Säureverlust indigblau, dann grün und gehen ebenfalls in das Salz mit 1 Aeq. Säure über.

Das bromwasserstoffsäure ($C_{20}H_{19}N_3 + HBr$) und jodwasserstoffsäure Rosanilin ($C_{20}H_{19}N_3 + HJ$) verhalten sich dem chlorwasserstoffsäuren vollkommen analog.

Das schwefelsäure Rosanilin (bei 130° C von der Formel $2(C_{20}H_{19}N_3) + H_2O + SO_3$) setzt sich aus der Lösung der Base in siedender verdünnter Schwefelsäure in metallglänzenden grünen Krystallen ab, die sich schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol und garnicht in Aether lösen. Das saure Salz krystallisirt dagegen nur schwierig.

Das oxalsäure Rosanilin ($2(C_{20}H_{19}N_3, H_2O) + CO_3 + H_2O$) gleicht dem vorhergehenden.

Das essigsäure Rosanilin ($C_{20}H_{19}N_3 + C_2H_4O_2$), direct in der Färberei gebraucht, bildet $\frac{1}{4}$ " dicke (die grössten bestausgebildeten) Krystalle, die sich ziemlich leicht in Wasser und Alkohol lösen, aber nicht gut umkrystallisiren lassen. Mit doppelt-chromsaurem Kali giebt die Lösung dieses Salzes einen ziegelrothen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser in ein grünes krystallinisches, fast unlösliches Pulver verwandelt.

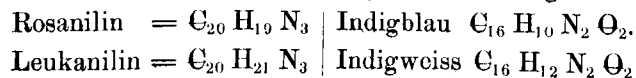
Das pikrinsäure Rosanilin ($C_{20}H_{19}N_3 + C_6H_2(NO_2)_3HO$) krystallisirt in schönen rothen Nadeln, die sich sehr schwer in Wasser lösen.

Das salpetersäure Rosanilin, über welche Verbindung Hofmann in der citirten Abhandlung eigenthümlicher Weise keine Angaben macht, lässt sich nach 2 Methoden darstellen: durch Zersetzen von Rosanilinchlorhydrat mittelst Silbernitrat und durch Sättigen von Rosanilinhydrat in alkoholischer Lö-

sung mit Salpetersäure. Dieses Salz bildet eine krystallinische Masse und löst sich nur in sehr geringer Menge in Wasser auf; leicht löslich ist es dagegen in Weingeist, Holzgeist und Amylalkohol. Diese Lösungen besitzen eine etwas ins Violette ziehende rothe Farbe, welche nach H. Schiff dem Rosanilinnitrat eigenthümlich ist und nicht von einer Verunreinigung durch den zugleich entstehenden, schwerlöslichen violetten Farbstoff herührt. Trocknet man das Salz bei höherer Temperatur, so verliert es Salpetersäure und verwandelt sich in ein in Alkohol vollständig lösliches Gemenge von Rosanilinhydrat mit salpetersaurem Rosanilin. Ein derartig verändertes Präparat scheinen Bolley und Schulz als „Azalein“ analysirt zu haben.

Durch Reductionsmittel verschiedener Art, wie Wasserstoff in statu nascendi oder Schwefelwasserstoff, am besten Schwefelammonium, geht das Rosanilin in eine farblose (und farblose Salze bildende), um 2 Aeq. H reichere Base, in ein anderes Triamin, das Leukanilin (bei 100° C. oder im Vacuum getrocknet von der Formel $C_{20}H_{21}N_3$) über, welches durch Oxydationsmittel (Bariumhyperoxyd, Eisenchlorid und namentlich chromsaures Kali) wiederum in Rosanilin zurück verwandelt werden kann. Ein Ueberschuss der oxydirenden Substanz erzeugt indessen aus dem Rosanilin ein braunes amorphes Pulver.

Das Leukanilin steht nach Hofmann zu dem Rosanilin in demselben Verhältniss, wie Indigweiss zu Indigblau:



Eine salzsaure Lösung von Rosanilin wird in Berührung mit metallischem Zink bald entfärbt und enthält neben Chlorzink das salzsaure Salz des Leukanilins. Da jedoch die Trennung dieser Base von dem Chlorzink sehr mühsam ist, so stellt man sie leichter dar durch Digestion eines reinen oder des als Fuchsin oder Magenta-Roth käuflichen Rosanilinsalzes, mit Schwefelammonium. Es bildet sich hierbei eine gelbe harzartige Masse, die, durch Pulvern und Waschen mit Wasser von Schwefelammonium gereinigt und in verdünnter Salzsäure gelöst, eine dunkelbraune

Flüssigkeit liefert, in welcher sich auf Zusatz von concentrirter Salzsäure ein reichlicher krystallinischer, je nach dem Grade der Reinheit des angewendeten Rohmaterials brauner oder gelber Niederschlag bildet, der durch wiederholtes Lösen in verdünnter und Fällen mit concentrirter Salzsäure gereinigt werden kann. Das salzsaure Leukanilin krystallisirt aus der siedenden verdünnten Salzsäure in sehr kleinen, glänzend weissen, wohlausgebildeten rechteckigen Tafeln, die durch Umkrystallisiren aus Wasser oder durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether vollkommen rein erhalten werden. Zusatz von Ammoniak scheidet sodann aus der Lösung dieses Salzes das Leukanilin als vollkommen weisses, an der Luft sich schwach rosenrothfärbendes Pulver ab. In kaltem Wasser ist diese Base kaum, in kochendem sehr wenig löslich und scheidet sich aus letzterem beim Erkalten in kleinen Krystallen aus; durch Alkohol wird sie sehr leicht, durch Aether nur wenig gelöst. Am leichtesten krystallisirt sie aus einer Lösung des salzsauren Leukanilins. Bei vorsichtigem Erhitzen wird das Leukanilin roth, und schmilzt bei 100° C. zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weniger gefärbten, undeutlich krystallisirten Masse erstarrt.

Die Leukanilin-Salze, namentlich das schwefelsaure, sind gut krystallisirbar, leicht löslich in Wasser und werden aus dieser Lösung meist durch ihre resp. Säuren gefällt. Kocht man das salzsaure Leukanilin (im Vacuum getrocknet von der Formel $C_{20}H_{21}N_3 + 3HCl + H_2O$) mit einem Ueberschuss der Base, so scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit letztere (nicht aber ein Salz mit 1 Aeq. Säure) in prachtvollen Krystallen aus, während das ursprüngliche Chlorür in Lösung bleibt.

Das Leukanilin liefert, der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff, Benzoylchlorür u. m. a. Agentien ausgesetzt, neue, noch nicht näher untersuchte Verbindungen von ausgezeichneter Krystallisationsfähigkeit.

Es sind nach Hofmann das Rosanilin und das Leukanilin die Prototypen zweier homologen Reihen von Farbstoffen, die sicher aus den Homologen des Anilins entstehen, Toluidin wenigstens scheint ganz ähnliche Basen zu liefern. Beide werden in salpetersaurer Lösung durch salpetrige Säure in neue Basen umgewandelt, deren Platinsalze sich durch ihre Explosi-

bilität bei Berührung mit Wasser in der Siedhitze oder mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur auszeichnen.

Nach E. Kopp finden nun die meisten bisher beobachteten und so verschieden aufgefassten Eigenschaften des Anilinroths durch die von Hofmann ermittelten Thatsachen eine einfache und befriedigende Erklärung. Es sind hiernach die mit verschiedenen Säuren, Sauerstoffsalzen oder Haloidverbindungen dargestellten rothen Anilinfarbstoffe, wenn auch als solche nicht identisch, doch nur verschiedene Salze einer und derselben Base (wie E. Willm schon für Fuchsin und Azalein vermuthet hatte), wenn auch die Identität der Base in allen Varietäten des Anilinroths experimentell noch nicht nachgewiesen worden ist.

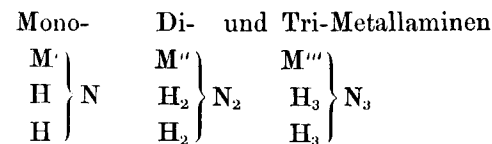
Werden die Anilinfarbstoffe aus ihrer sauren Lösung durch Wasser oder aus der neutralen durch ein Alkalisalz gefällt, so kann in Folge der verschiedenen Löslichkeit der Rosanilinsalze Doppelzersetzung stattfinden und der Niederschlag ein Gemenge mehrerer Salze sein; wird z. B. salzsaures Rosanilin aus seiner wässrigen Lösung durch Chlornatrium gefällt, so ist der Niederschlag wieder salzsaures Salz, — geschieht die Sedimentation durch salpetersaures Kali, so ist der Niederschlag ein Gemenge von salpetersaurem und salzsaurem Salz; wird die Lösung mit Schwefelsäure anhaltend erhitzt und dann nach der Neutralisation durch salpetersaures Kali gefällt, so ist der Niederschlag salpetersaures Salz, und folglich, wie Bolley (s. oben) gefunden hatte, chlorfrei. Wird das essigsäure Salz in Salzsäure gelöst und die gelbe Lösung durch Wasserzusatz gefällt, so ist der Niederschlag wesentlich salzsaures Salz. Zusatz von freien Alkalien bringt die Farbe durch Ausscheidung des Rosanilins zum Verschwinden, mit der Sättigung durch eine Säure oder nach dem Verdunsten des Ammoniaks kehrt sie jedoch wieder.

Auf eine Lücke in der Theorie der Bildung des Anilinroths, die Frage nach den intermediären Stoffen, wenn das

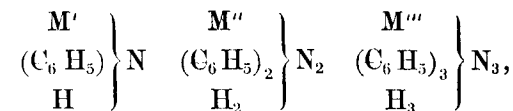
Metallsalz mit Anilin zusammentrifft, hat H. Schiff⁶²⁾ aufmerksam gemacht. Zur Lösung dieser Frage und Deutung des Vorgangs veröffentlichte er seine Untersuchungen über Verbindungen des Anilins mit Metallsalzen. Das Studium der Zersetzungen dieser Verbindungen führte auf nachstehende Theorie der Bildungsweise des Anilinroths.

Als Phenylmetallamine oder kürzer „Metallanile“ bezeichnet er eine den „Metallaminen“ analoge Reihe von Verbindungen. Ebenso wie letztere durch directe Vereinigung von Metallsalzen mit Ammoniak entstehen, bilden sich erstere durch Vereinigung jener Salze mit Anilin.

Analog den



unterscheidet er: Mono- Di- und Tri-Metallanile



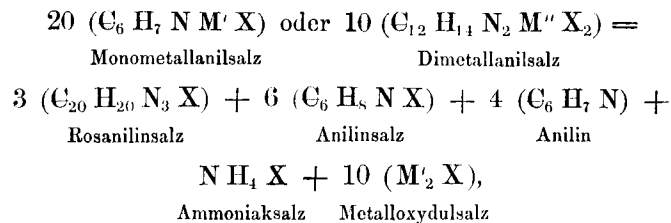
in welchen allgemeinen Formeln $M' = Zn, Cd, Sn, Cu, Hg$; $M'' = Sn$ u. $M''' = Sb, As, Bi$.

Diese Metallanilverbindungen sind in reinem Zustande gut krystallisirt, farblos und an der Luft unveränderlich. Sie sind theils löslich, theils lassen sie sich ohne Zersetzung schmelzen und sublimiren oder destilliren. In allen Fällen, in welchen Anilinroth durch Einwirkung von Metallsalzen auf Anilin erzeugt wird, bildet sich zuerst nach Schiff ein Metallanilderivat

62) Comptes rendus, t. LVI, p. 268, 491, 545 u. 1095; Zeitschr. für Chem. u. Pharm. 1863, p. 152, 370 u. 477; Journ. für pract. Chem 1863, Bd. LXXXIX, p. 226; Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. CXXV, p. 360 u. Bd. CXXVII, p. 337; Dingl. polytechn. Journ. 1863, Bd. CLXVIII, p. 446.

und erst dieses liefert, bei höherer Temperatur zersetzt, neben anderen Verbindungen das Anilinroth; doch sind nur diejenigen Metallanilverbindungen, welche das Metall in einem der Reduction fähigen Verbindungszustande enthalten, zur Erzeugung des Anilinroths geeignet: so scheiden sich bei Darstellung desselben mittelst salpetersauren Quecksilberoxyduls reichliche Mengen von Quecksilber aus und bei der Anwendung von Zinnchlorid wird dieses nach Béchamp, Bolley und Schulz u. A. in Zinnchlorür verwandelt.

Im Allgemeinen erfolgt die Umsetzung nach der (von H. Schiff durch quantitative Bestimmungen controlirten) Gleichung (X = Säurebestandtheil):



wobei aber noch secundäre Reactionen auftreten.

Von Schiff's Metallanilchlorhydraten sind zur Darstellung des Fuchsins besonders die Zinn- (Methode von Renard-Franc in Lyon), die Kupfer- und die Quecksilber-Verbindung geeignet.

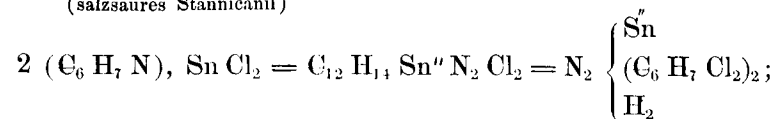
a. Anilinroth mittelst Zinnchlorid und Quecksilberchlorid.

1) Durch vorsichtiges Vermischen gleicher Aequivalente Anilins und wasserfreien Zinnchlorids entsteht unter starker Wärmeeentwicklung als kaum gefärbte, strahligkrystallinische, an der Luft unveränderliche Masse, oder unter mässiger Erwärmung durch Eintröpfeln von Anilin in eine Lösung von Zinnchlorid in Benzin als weisses krystallinisches Pulver, — das durch kochendes Wasser sogleich eine Abscheidung von Zinn-

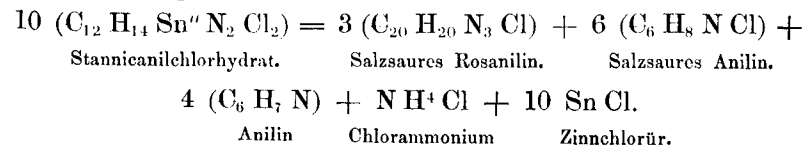
oxydhydrat erfährt, während die Lösung salzsaures Anilin enthält, — in erster Reaction

das Stannicanilchlorhydrat:

(salzsaures Stannicanil)



dieses zersetzt sich nun in der Hitze in salzsaures Rosanilin, salzsaures und freies Anilin, Salmiak⁶³) und Zinnchlorür nach der Gleichung:



Bei der Darstellung von Anilinroth aus Metallanilsalzen erleidet sonach das Metall jedesmal eine Reduction. Die Säure⁶⁴) findet sich theils als Rosanilin-, theils als Anilin-, theils als Ammoniak-Salz vor und es tritt ausserdem noch freies Anilin auf; letzteres sofern und insoweit es sich nicht an secundären Reactionen betheiligt. — Bei der Umwandlung der Metallanilsalze wird mindestens die Hälfte des Anilins in Farbstoff übergeführt; $\frac{1}{20}$ des gesammten N-gehalts tritt als Ammoniak-salz auf.

Wenn auch die oben gegebene Gleichung nur ein idealer Ausdruck für die Umwandlung ist und bei der Fabrikation im Grossen durch secundäre Reactionen noch andere Verbindungen

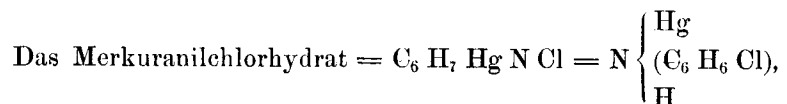
63) Auch Bolley fand (cf. Aus der Schweizer polytechn. Zeitschr., Bd. VIII, p. 28 in Dingl. polytechn. Journ. 1863, Bd. CLXVIII, p. 54) Ammoniak als Nebenproduct bei Erzeugung des rothen Farbstoffs aus Anilin in den Waschwässern einer Fabrik, welche Anilinroth mittelst Arsensäure bereitete, obgleich das verarbeitete Anilin nur geringe Spuren von Ammoniak enthielt.

64) Die Beobachtungen Béchamp's bezüglich der Reduction des Metalls und der Persistenz der Säure finden sich hier bestätigt.

entstehen, so giebt sie doch von den Nebenproducten Rechen-
schaft.

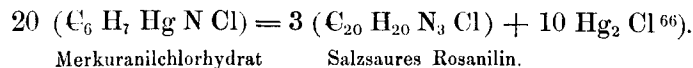
2) Bei der Darstellung des Anilinroths mittelst Kupfer-
chlorür oder Quecksilberchlorid⁶⁵⁾ treten als intermediäre Ver-
bindungen Cupranilchlorhydrat und Merkur-anilchlorhydrat auf.

Ersteres lässt sich nicht rein darstellen, da es sich, wie
Hofmann angegeben, sehr schnell unter Schwärzung zersetzt.



welche Verbindung gleicher Aequivalente des Quecksilberchlor-
rids und Anilins Gerhardt erhielt, als er weingeistige Sub-
limatlösung mit überschüssiger weingeistiger Anilinlösung behan-
delte, lässt sich nach Schiff eben so leicht mittelst der wäss-
rigen Lösung als durch doppelte Umsetzung des Acetats mit
Chlornatrium gewinnen und bildet glänzende Blättchen oder,
aus heisser Lösung krystallisirend, kleine Nadeln.

Für die Umsetzung beider Anilsalze, die in zugeschmol-
zenen Röhren schon bei 100° C. erfolgt, gelten ganz dieselben
Gleichungen, wie oben für die Zinnverbindung; es ist nur zu
beachten, dass statt der 10 Aeq. der diatomen Zinnverbindung
hier 20 Aeq. der monatomen Kupfer- oder Quecksilberverbin-
dung in Reaction treten. Es ist:



65) Quecksilberchlorür bildet selbst bei 100° C. mit Anilin keine Verbin-
dung und wirkt bei dieser Temperatur überhaupt nicht auf das Anilin ein; bei
150° C. entsteht sehr allmähig unter Abscheidung metallischen Quecksilbers Anilin-
roth. Der alkoholische Auszug enthält ausserdem noch viel von einem braunen
Farbstoff.

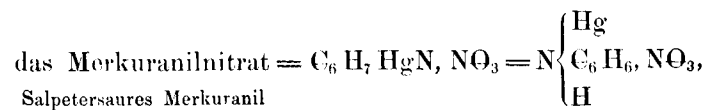
66) Daneben entsteht noch wenig schwerlöslicher violetter Farbstoff, der
dem Metallsalz zum grossen Theil beigemengt bleibt.

Wird demnach die Bereitung des Anilinroths mittelst Chlor-,
Brom- oder Jod-Metallen ausgeführt und werden diese dabei in
niedrigere Verbindungsstufen verwandelt, so verlangt je 1 Aeq.
Anilin 1 Aeq. Chlor, Brom oder Jod.

b. Anilinroth mittelst Quecksilbernitrat (Azalein).

Zur Bereitung des Anilinroths mittelst Metallsalze ist unter
den in so grosser Anzahl vorgeschlagenen und gegenwärtig durch
die Arsensäure meist verdrängten Methoden diejenige mittelst
Quecksilbernitrat sicher noch, rationell ausgeführt, eine der
besten. Die Anwendung des Oxydulsalzes in der Technik (Ver-
fahren von D. Perkin in England und von Alb. Schlum-
berger) ist jedoch irrationell, da, wie unten nachgewiesen wer-
den soll, eine gewisse Menge Quecksilberoxydsalz in derselben
Operation (Verfahren von Gerber-Keller in Mülhausen) nahe-
zu doppelt so viel Anilin umzuwandeln vermag, als dieselbe
Quantität Quecksilberoxydulsalzes.

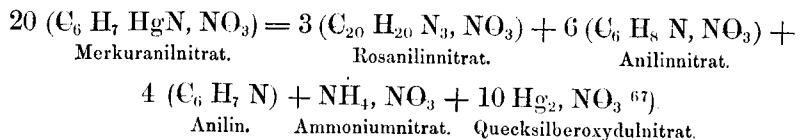
1) Vermischt man Anilin oder dessen Nitrat mit salpeter-
saurem Quecksilberoxyd, so erhält man als weissen, in Berüh-
rung mit verdünnter Salpetersäure krystallinisch werdenden
Niederschlag



welches sich noch viel leichter als das Chlorhydrat, schon bei
80° C. zersetzt.

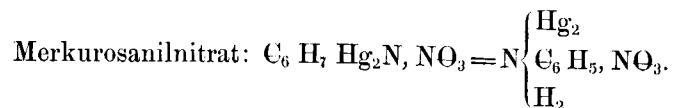
Die oben für die Umsetzung des Stannicanilchlorhydrats
gegebene Gleichung lässt sich unmittelbar auf die sog. Sauer-
stoffsalze übertragen, sofern sie nicht, wie etwa das Antimon-
nitrat, bei höherer Temperatur Säure abgeben und diese erst
auf das Anilin verändernd wirkt. Die folgende Gleichung für

die Umsetzung des Mercuranilnitrats ist also wiederum der Typus für eine grosse Reihe von Umsetzungen:

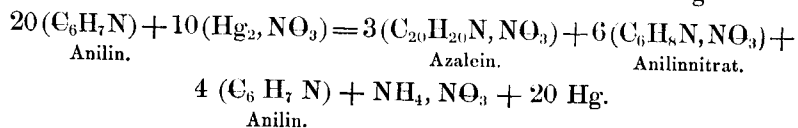


Werden demnach bei der Bereitung des Anilinroths mittelst sog. Sauerstoffsalze diese zu niedrigeren Oxydationsstufen reducirt, so erfordern je 2 Aeq. Anilin 1 Molekül Säureanhydrid + 1 Mol. Sauerstoff⁶⁸).

2) Auch das salpetersaure Quecksilberoxydul bildet mit Anilin eine flockigkrystallinische, äusserst unbeständige Verbindung, wahrscheinlich das dem Mercuranilnitrat entsprechende



Dasselbe zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei geringer Erwärmung (30°—40°C) sehr rasch unter Abscheidung metallischen Quecksilbers. Ob sich hiebei vorübergehend ein Metallanilsalz erzeugt, ist fraglich. Die Umsetzung des Anilins mit diesem Oxydulsalz erfolgt etwa nach der Gleichung:



67) Der nicht in Weingeist lösliche Theil der Rohmasse besteht fast ganz aus Quecksilberoxydulnitrat, vermischt mit sehr wenig metallischem Quecksilber und etwas schwerlöslichem violetten Farbstoff. In der Masse ist auch Pikrinsäure, die wahrscheinlich als Quecksilberpikrat darin enthalten, nachgewiesen worden; ihre Menge ist nur gering und sie verdankt ihre Entstehung wol irgend einer secundären oder mehrerer aufeinanderfolgenden Reactionen.

68) Es sind hiebei die Moleküle gleich $N_2 O_5$, SO_3 , $As_2 O_5$ etc. gesetzt und bekanntlich besitzen nach der Wasserstoffsäuretheorie $N_2 O_5 + O$, $SO_3 + O$ etc. gleichen chemischen Wirkungswerth wie Cl_2 , Br_2 etc.

und ist analog für das Quecksilberjodür, vielleicht auch für die Oxydulsalze anderer Metalle.

Werden sonach bei der Bereitung des Anilinroths mittelst Metallsalze diese in erster Reaction metallisch reducirt, so erfordern je 4 Aeq. Anilin entweder 2 Aeq. Cl, Br, I etc. oder 1 Molekül sog. Säureanhydrid + 1 Mol. O.

Als rationellste Methode zur Bereitung des Anilinroths mittelst Quecksilbernitrats ergiebt sich somit folgende Vorschrift: Man vermische eine ziemlich concentrirte und möglichst säurefreie Lösung von Quecksilberoxydulnitrat (Hg, NO_3) mit 2 Aeq. Anilin auf je 1 Aeq. des neutralen Quecksilbersalzes und erhitze die wohl durcheinander gearbeitete Masse etwa 12 Std. lang auf höchstens 100° C.

Auch Quecksilberjodid wird beim Erwärmen mit Anilin sehr leicht zersetzt und hier ist die intermediäre Bildung eines Mercuranils nachweisbar als hellgelbe, aus Quecksilberjodid, Jodür und — anilid bestehende Substanz, welche sich durch Auspressen, Trocknen und Erhitzen in Rosanilinsalz (Anilinroth) umsetzt. In secundärer Reaction wird hier das Quecksilber ebenfalls metallisch reducirt.

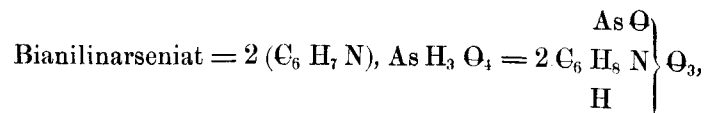
Das sogenannte Azalein ist also nach dem Vorhergehenden nicht ein blosses Oxydationsproduct des Anilins, kein nitrirtes Derivat irgend eines Polyanilins, sondern weiter nichts als Rosanilinnitrat. Dies hatte Hofmanns Arbeit über das Anilinroth schon vermuthen lassen und Schiff bei dem vergleichenden Studium der aus Mercuranilnitrat, aus Rosanilinhydrat durch Salpetersäure und aus salzsaurem Rosanilin durch Silbernitrat erhaltenen Producte bestätigt gefunden. Während Bolley und Schulz (s. oben) als „Azalein“ ein Gemenge von 43 Th. Rosanilinnitrat und 57 Th. Rosanilinhydrat analysirt haben, beziehen sich die Analysen von Schneider dagegen auf ein nur wenig verändertes Salz.

Das Product der Einwirkung von Zinnchlorid auf Anilin (Renard-Franc's Fuchsin) ist also wesentlich verschieden von dem Producte der Einwirkung von Quecksilbernitrat (Gerber-Keller's Azalein). Beide Stoffe zeigen nur das Gemeinsame, dass aus ihnen der gleiche Körper (Rosanilinhydrat) dargestellt werden kann; um sie in einander überzuführen, bedarf es der Einwirkung von Agentien, welche nicht bloss physikalisch wirken, sondern sich auch stofflich an der Umsetzung betheiligen: das Fuchsin (Rosanilinchlorhydrat) lässt sich durch Kochen mit Salpeterlösung leichter in Azalein (Rosanilinnitrat) überführen, als umgekehrt Azalein durch Chloralkalien in Fuchsin.

c. Anilinroth mittelst Arsensäure.

Eine werthvolle Controle erhielt die Theorie der Anilinrothbildung nach Schiff's Ansicht in der scheinbar einer anderen Reihe von Reactionen angehörenden Einwirkung der Arsensäure auf Anilin. Bolley's Angabe, dass auch bei Anwendung dieser Säure sich Ammoniak bilde und noch mehr der Umstand, dass nach seinen Analysen nur etwa $\frac{1}{3}$ der Arsensäure zu arseniger Säure reducirt werde, veranlassten Schiff auch die Frage nach den intermediären Gliedern beim Zusammentreffen der Arsensäure mit Anilin zu erörtern.

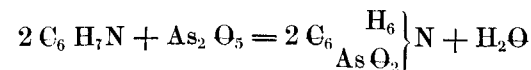
Geschieht dieses bei Gegenwart von Wasser, so bildet sich nach Béchamp



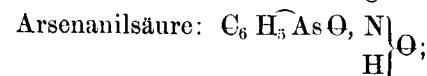
dessen Zersetzung bei höherer Temperatur weiter unten besprochen wird.

Vermischt man Anilin mit Arsensäureanhydrid bei Abwesenheit von Wasser, so bilden sich dabei je nach den Mengenverhältnissen verschiedene Anilide: Erwärmt man gleiche Aequi-

valente Anilin und Arsensäure, beide wasserfrei, so entsteht unter Wasserbildung nach der Gleichung:



eine Verbindung von der Zusammensetzung der



nimmt man dagegen die doppelte Menge Anilins, so entstehen ent-

weder Anilinarsenanilat $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{As O, N} \left. \begin{array}{l} \text{C}_6 \text{H}_5 \text{As O, N} \\ \text{C}_6 \text{H}_8 \text{N} \end{array} \right\} \text{O}$ oder durch Abgabe

von 1 Mol. Wasser: Diphenylarsenamid: $2 \text{C}_6 \text{H}_5 \left. \begin{array}{l} \text{As O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}_2$.

Diese Verbindungen, sowol die Anilide als das Arseniat, erzeugen als Zwischenglieder den Farbstoff bei hoher Temperatur. Der von den Entdeckern der Methode, Girard und de Laire, empfohlene Wasserzusatz ist für die Theorie des Vorgangs durchaus irrelevant, in der Technik soll er wol nur eine bessere Vermischung der Ingredientien ermöglichen.

Ist nun der Vorgang bei der Bildung des Anilinroths mittelst Arsensäure, wie namentlich die Entstehung von Ammoniak vermuthen lässt, demjenigen mittelst Metallsalze ähnlich, so erfordern nach dem dort Angeführten je 2 Aeq. Anilin zur Umwandlung 1 Mol. Säureanhydrid + 1 Mol. O, d. i. $\text{As}_2 \text{O}_5 + \text{O}$. Letzteres wird nun durch Zersetzung eines weiteren halben Mol. Arsensäure geliefert, welche hiedurch zu arseniger Säure reducirt wird, es wird also von $1\frac{1}{2}$ Mol. ein halbes oder von 3 Mol. eines in arsenige Säure übergeführt, entsprechend dem von Bolley erhaltenen Resultate.

1) Das Bianilinarseniat giebt schon bei 100° C. Spuren von Anilin ab, bei 140—150° C. schmilzt es zu einer vollständig rothgefärbten Masse, zwischen 150—170° C. entweichen reichlichere Mengen von Anilin, die Masse nimmt eine grünlichrothe Broncefärbung an und verändert dann auch

bei 175° C. weder ihr Gewicht noch ihr Aussehn. Sie löst sich in heissem Alkohol fast vollständig mit intensiv rother Farbe. Wird die gepulverte Masse mit Soda ausgekocht, so erfolgt reichliche Ammoniak-Entwickelung und der ausgewaschene Rückstand löst sich in verdünnter Essigsäure rein und tief fuchsinroth unter Zurücklassung einer geringen Menge blauen Farbstoffs. Hatte man die Rohmasse zuerst etwa ½ Std. lang mit concentrirter Schwefelsäure bei 60—70° C. digerirt, mit Soda gesättigt und ausgefällt, den Niederschlag ausgewaschen und mit Essigsäure behandelt, so erfolgte fast vollständige Lösung, jedoch von violetter Farbe, weil durch die Digestion mit der Schwefelsäure wol der blaue Farbstoff sich gelöst hatte, wie dies Bolley zuerst auch für das reine Anilinblau nachgewiesen hat.

2) Das Arsenanilid (nicht weiter getrocknet von der Zusammensetzung $C_{12}H_7N, AsO_5$) erleidet, auf 140° C. erhitzt, grösstentheils nur durch die Entweichung von Wasser geringen Gewichtsverlust; die Verbindung schmilzt und färbt sich roth, erstarrt beim Erkalten nicht mehr deutlich krystallinisch und bleibt so weich, dass sie mit dem Nagel Eindrücke annimmt. Die Umwandlung in Anilinroth erfolgt viel leichter als bei dem Bianilinarseniat und das Product ist in seinen Eigenschaften von dem aus letzterem Material erhaltenen nicht verschieden.

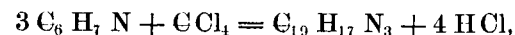
Was nun den Process selbst betrifft, so scheint entweder sich 1 Th. der Arsensäure mit dem Anilin zu einem Anilid zu verbinden, oder ein solches bei höherer Temperatur erst aus dem Bianilinarseniat zu entstehen und auf dieses Anilid der Rest der Arsensäure dadurch einzuwirken, dass die Hälfte derselben durch Umwandlung in arsenige Säure den nöthigen Sauerstoff liefert. Die in Umsetzung tretenden Verbindungen wären etwa: $AsO_5, 2 C_6 H_7 N + \left. \begin{matrix} AsO \\ AsO \end{matrix} \right\} O_3$ (oder ein Derivat des ersten Gliedes), wobei dann die in dem Anilid enthaltene Arsensäure denjenigen Antheil der Säure bildet, der nach der Umwandlung sich in dem Rosanilinarseniat oder in sonstiger Verbindung vorfindet.

Die Arsensäure wirkt hier auf das Anilin nach der von der neueren Chemie fast allgemein angenommenen typischen

Formel $\left. \begin{matrix} \alpha AsO \\ \beta AsO \end{matrix} \right\} O_3$, d. h. als arsensaures Arsenyl. Diese An-

schaungsweise dient zur Controle der oben entwickelten Theorie der Bildung des Anilinroths: Da diese die Persistenz des Säureradikals αAsO verlangt, so muss, falls man βAsO durch ein nicht reducirtbares Radikal ersetzt, eine Verbindung erhalten werden, welche aus Anilin keinen Farbstoff erzeugt und in der That tritt mit Kalium- oder Natrium-Arseniat Bildung von Anilinroth nicht ein, wol aber durch Substitution von βAsO durch Quecksilberarseniat, weil eben Quecksilberoxyd leicht reducirtbar ist, Kali und Natron dagegen nicht.

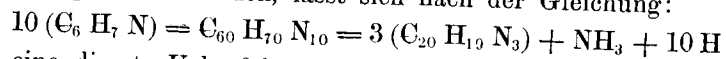
Wie sich die Darstellungsweise des Anilinroths mittelst Arsensäure auf die Theorie zurückführen lässt, welche Schiff für die Anilinrothbildung mittelst Metallsalze aufgestellt hat, so möchte sich auch die Methode von A. W. Hofmann mittelst Chlorkohlenstoff auf diese Theorie zurückführen lassen. Die Reaction:



durch welche bei Einwirkung von Chlorkohlenstoff auf Anilin das hier als Nebenproduct auftretende Carbotriphenylamin gebildet wird, steht mit der Erzeugung des Anilinroths vielleicht in gar keiner näheren Beziehung. Auch Hofmann, Dollfuss-Galline u. A. halten nach ihren Untersuchungen an der Identität des mittelst Chlorkohlenstoff und mittelst Metallsalze gewonnenen Anilinroths fest, während Persoz, de Luynes, Salvétat u. c. A. dieselbe bestreiten, da Hofmanns-Roth im Gegensatz zu Renard-Franc's Fuchsin in Alkalien unlöslich ist; doch sind die Producte bei dem Erhitzen von Chlorkohlenstoff und Anilin je nach der Temperatur, der Dauer des Versuchs, den Mengenverhältnissen der Ingredientien sehr verschieden und könnten nach Schiff noch eine geringe Quantität Fuchsins enthalten. —

Bei einem Vergleich der Formeln des Anilins und des

Anilinroths, nachdem beide auf gleiche Aequivalentmengen Kohlenstoff gebracht worden, lässt sich nach der Gleichung:



an eine directe Ueberführung des Anilins in Rosanilin denken und in der That entsteht durch gelindes Erwärmen von Anilin mit Kalium unter Wasserstoff- und Ammoniak-Entwickelung eine braune, beim Erkalten erstarrende, an der Luft zerfliessende Masse, deren alkoholische Lösung bei allmählichem Neutralisiren mittelst Salzsäure unter Ausscheidung von Chlorkalium tief carmoisinroth wird, und die vielleicht ein dem Kaliumamid vergleichbares Derivat des Anilins oder Rosanilins enthält.

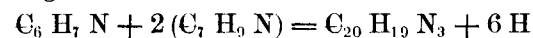
Nachdem ich vorstehend die Angaben Schiffs über die Bildung des Anilinroths, vielleicht vollständiger als sie es verdienen, mitgetheilt, mögen hier zum Schluss Hofmann's Entgegnungen⁶⁹⁾ in seinen „Beiträgen zur Kenntniss der Kohlen-theerfarbstoffe“ ihren Platz finden.

Die Gleichungen von Schiff empfehlen sich weder durch Einfachheit noch durch Eleganz, ja sie sind vollkommen unzulässig, insofern sie das eigentliche Wesen des Processes ganz und gar ignoriren. Die Rosanilin-Bildung ist, wie es Hofmann bereits vor einiger Zeit nachgewiesen, an das gleichzeitige Vorhandensein des Anilin's und des Toluidin's geknüpft, — eine Thatsache, welche er seitdem durch vielfach wiederholte Versuche im Kleinen wie im Grossen über allen Zweifel erhoben (s. pag. 5).

In den von Schiff aufgestellten Gleichungen figurirt ferner das Ammoniak als integrirendes Glied. Auf die Gegenwart von Ammoniaksalzen in der rohen Rosanilinschmelze hat P. Bolley

zuerst aufmerksam gemacht. Allein dieses Ammoniak, welches, wie Hofmann selbst bestätigt, niemals fehlt, ist seiner Ansicht nach kein nothwendiger Begleiter des Anilinroths. Bei geeigneter Behandlung und zwar bei niedrig gehaltener Temperatur können sich durch die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf eine Mischung von Anilin und Toluidin sehr erhebliche Mengen von Rosanilin bilden, ohne dass sich mehr als eine Spur von Ammoniak abscheidet. Das in der Regel auftretende Ammoniak gehört einer anderen Phase, der stets gleichzeitig stattfindenden Blaubildung, an.

Wollte man die Beziehung des Rosanilins zu den Körpern, aus denen es entsteht, in Formeln fassen, so würde man in der Gleichung.

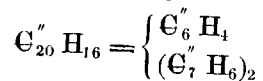


einen der Wirklichkeit nahekommenen Ausdruck finden. Der Wasserstoff würde als Wasser, als Chlor-, Brom-, Jod-Wasserstoff u. s. w. entfernt werden.

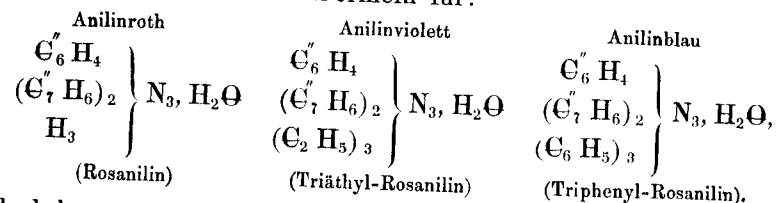
Allein selbst diese Gleichung giebt über den Mechanismus dieses merkwürdigen Processes keinen Aufschluss und es darf die Lösung dieses chemischen Räthsels erst dann erwartet werden, wenn die Spaltung des Rosanilins in die dasselbe zusammensetzenden Atomgruppen gelungen sein wird. Schon jetzt erhellt übrigens aus der Bildung des Anilin- und Toluidinblau's, so wie der durch Substitution von Alkoholradicalen entstehenden verschiedenen Violette, dass das Rosanilinmolecul noch 3 Atome typischen Wasserstoffs enthält und dass somit der Atomencomplex $\text{C}_{20} \text{H}_{16}$ mit dem Werthe von 6 Atomen Wasserstoff in dem Triamin fungirt. Ueber die Art und Weise aber, wie die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atome in diesem Complex zu einfacheren Radicalen gruppirt sind, lassen sich gegenwärtig nur Hypothesen aufstellen. Aus den Radicalen Phenyl $\text{C}_6 \text{H}_5$ und Toly $\text{C}_7 \text{H}_7$ unter dem Einfluss Wasserstoff entziehender

69) Ann. der Chem. u. Pharm. 1864, Bd. CXXXI, p. 289.

Agentien entstanden, könnte dieser Atomencomplex $C_{20}H_{16}$ die bivalenten Radicale Phenylen C_6H_4 und Tolylen C_7H_6 enthalten,



und man hätte dann als Formeln für:



doch könnten die Elementar-Atome in der Gruppe $C_{20}H_{16}$ auch noch in mannigfach anderer Weise geordnet sein.

II. Fabrikation violetter Anilinpigmente.

1) Das Verfahren von W. H. Perkin⁷⁰⁾ und A. H. Church in London zur Darstellung des „Indisins“ (Engl. pat. 1858) beruht auf der Einwirkung des doppelt-chromsauren Kalis auf schwefelsaures Anilin in äquivalenten Mengen.

Darst. Eine kalte wässrige Auflösung von schwefelsaurem Anilin (auch von Sulfaten der mit dem Anilin homologen Basen oder einem Gemenge dieser Salze) wird mit einer Lösung von so viel doppelt-chromsaurem Kali gemischt, dass das Kali des letzteren Salzes mit der Schwefelsäure des ersteren neutrales schwefelsaures Kali bilden kann. Nach 10–12 Std. wird das ausgeschiedene braunschwarze Sediment abfiltrirt, durch Waschen mit Wasser von allem neutralen schwefelsauren Kali befreit, darauf bei 100° C. getrocknet, durch wiederholtes Digeriren mit leichtem farblosen Steinkohlentheeröl ein verunreinigender brauner harziger Körper aufgelöst, der Rückstand getrocknet und mit Methylalkohol behandelt, der den Farbstoff (Anilinviolett, auch Anilinpurpur, Indisin, Phenamin, Mauve dye) auszieht. Aus dieser Lösung wird der violette Farbstoff nach dem Verdunsten des Holzgeistes in fester Form als schöne broncefarbige Substanz erhalten; dünne Schichten desselben erscheinen in durchfallendem Lichte blauviolett.

Um lila oder purpurroth zu färben, wird eine starke, vorzugsweise alkoholische, Lösung dieses Pigments einer verdünnten und kochenden Weinsäure- oder Oxalsäure-Lösung zugesetzt, und die zu färbende Seide oder Baumwolle in die erkaltete Mischung (das Farbebad) getaucht; zum Färben von Wolle kocht man diese mit der erwähnten Lösung und mit Eisenvitriol und spült sie dann zuerst in reinem Wasser, hernach in Seifenwasser.

70) Dingl. polytechn. Journ. 1858, Bd. CXLIX, p. 137; 1860, Bd. CLV, p. 60; 1862, Bd. CLXIII, p. 372; — Zeitschr. für Chem. und Pharm. 1860, p. 197 und 1861, p. 700; — Répert. de chim. appliq. I, p. 462 et IV, p. 109.

Ed. Willm⁷¹⁾ zu Mülhausen empfiehlt zur Reindarstellung des Perkinschen Anilinvioletts, von ihm „Anilein“ genannt, den zum Ausziehen der gleichzeitig sich bildenden braunen Substanz mit leichter Steinkohlen-Naphta schon behandelten, noch beigemengtes Harz enthaltenden Farbstoff in Wasser oder ganz schwachem Weingeist wiederholt zu kochen, wodurch der violette Farbstoff sich auflöst, während das Harz ungelöst bleibt. Beim Erkalten scheidet sich ersterer als amorphes Pulver ab. Zusatz von Aetz- oder kohlen-saurem Natron (auch Chlornatrium) zur wässrigen Farbflüssigkeit beschleunigt die Sedimentation des Anileins.

Alb. Schlumberger in Basel referirt⁷²⁾ über die fabrikmässige Darstellung des Anilinvioletts mittelst doppelt-chromsauren Kali's.

2) J. T. Beale in Greenwich und Th. N. Kirkham⁷³⁾ in London (Engl. pat. 13. Mai 1859) erhalten durch die Versetzung einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Anilin oder einem Anilinsalze (salzsaurem, salpetersaurem, essigsäurem u. s. w. — die Säure bildet mit Kalk ein lösliches Salz) mit allmählig zugefügten Mengen Chlorkalks von 1,010 spec. Gew., besser Chlorwassers, mit oder ohne Anwendung von Wärme, je nach dem successive angewandten quantitativen Verhältniss der Ingredientien eine purpurviolette oder lila, auch eine lichtbraune, grüne, blaue oder rothe Flüssigkeit als Farbeflotte.

71) Aus dem Bull. de la soc. industr. de Mulhouse 1860, t. XXX, p. 360 durch das Polytechn. Centrbl. 1861, p. 63 in Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLIX, p. 224 und Chem. Centrbl. 1861, p. 69; — Répert. de chim. appliq. II, p. 343; — Chem. News II, p. 195.

72) Aus dem Bull. de la soc. industr. de Mulhouse, Mars 1862, t. XXXII, p. 126 in Dingl. polytechn. Journ. 1862, Bd. CLXIV, p. 206; — Chem. Centrbl. 1862, p. 387; — Répert. de chim. appliq. IV, p. 274.

73) Aus dem London. Journ. of arts, Decbr. 1859, p. 357 in Dingl. polytechn. Journ. 1860, Bd. CLV, p. 59 und Chem. Centrbl. 1860, p. 159; — Polytechn. Centrbl. 1860, p. 205; — Répert. de chim. appliq. II, p. 108.

Die Intensität des Farbtones ist von dem angewandten Verhältniss des oxydirenden Chlors auf die vorhandene Quantität von Anilin abhängig.

A. Scheurer-Kestner⁷⁴⁾ reinigt das durch Behandlung von salzsaurem Anilin mit Chlorkalklösung dargestellte violette Anilin-Oxydationsproduct von der sich gleichzeitig bildenden 1) braunen Substanz durch Lösung derselben in alkalischen Flüssigkeiten, in denen das Anilinviolett unlöslich ist, und 2) von dem begleitenden harzigen Körper durch Behandlung mit schwachem Weingeist, Wasser oder Essigsäure, in welchen Flüssigkeiten der harzige Körper sich nicht (wol aber in reinem Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Benzol) löst. Auf diese Weise erhält S.-K. nach dem Verdampfen des Alkohols den violetten Farbstoff vollkommen rein in grünlich metallglänzenden Blättchen und giebt ihm die Bezeichnung „Phenaminein“.

3) Depouilly und Lauth's⁷⁵⁾ Anilinviolett, dargestellt (Frankr. pat. 27. Juni 1860) durch Einwirkung einer Chlorkalklösung auf eine Anilinsalzlösung ist stets harzhaltig und ein unreines Braunviolett.

Den gebildeten dunkelvioletten Niederschlag wäscht man mit schwach angesäuertem Wasser, filtrirt das farblos gewordene Washwasser ab, löst den Niederschlag in einer concentrirten Säure (Schwefelsäure etc.) und fällt hierauf den Farbstoff durch eine grosse Menge Wasser. Zum Zweck der Färberei und Druckerei löst man den Farbstoff in Alkohol, Säuren oder Wasser auf. — Dieses Verfahren soll vor denjenigen mit chromsaurem Kali den Vorzug haben, dass man in das Product keine heterogenen Substanzen (Harze, Salze, Chromoxyd etc.) einführt, die das Ausziehen des Anilinvioletts sehr schwierig und kostspielig machen.

4) A. Béchamp⁷⁶⁾ erhält ein Violett bei 200° C. durch

74) Aus dem Bull. de la soc. industr. de Mulhouse, Juillet 1860, p. 725 durch das Polytechn. Centrbl. 1861, p. 395 im Chem. Centrbl. 1861, p. 247 und Journ. für pract. Chem. 1861, Bd. LXXXIII, p. 226.

75) Aus dem Répert. de chim. appliq. Octbr. 1860, II, p. 307 in Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLIX, p. 451.

76) Aus den Comptes rendus, Mars 1861, t. LII, p. 538 in Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLX, p. 140; — Répert. de chim. appl. III, p. 129.

Einwirkung oxydirender oder chlorirender etc. Agentien auf (im letzteren Fall gehörig mit Wasser gemischtes) Anilin.

5) C. Grev. Williams⁷⁷⁾ in London ändert das Perkin'sche Verfahren zur Darstellung des Anilinvioletts (Engl. pat. 30. April 1859) dahin ab, dass er mit einer Lösung von schwefelsaurem Anilin oder des schwefelsauren Salzes einer ähnlichen Base (Toluidin, Xylidin, Cumidin) eine Auflösung von übermangansaurem Kali in äquivalentem Verhältniss vermischt, den dadurch entstehenden Niederschlag (der dem durch Einwirkung von doppeltchromsaurem Kali auf das Anilinsalz erhaltenen ähnlich, aber von der in letzterem Falle zugleich gebildeten braunen Verbindung fast völlig frei ist,) durch Auskochen mit leichtem Steinkohlentheeröl reinigt und in Alkohol löst.

Es werde bei der Einwirkung von übermangansaurem Kali auf ein Anilinsalz nicht nur ein blauer, violetter oder purpurrother Farbstoff präcipitirt, sondern zugleich auch ein zweiter Farbstoff erzeugt, der in der Flüssigkeit gelöst bleibt und Gespinnstfasern, namentlich Seide, carmoisin- oder scharlachroth färbt.

6) R. D. Kay's⁷⁸⁾ Methode zur Darstellung des von ihm „Harmalin“⁷⁹⁾ benannten Anilinvioletts (Engl. pat. 7. Mai 1859) beruht auf der Reaction von Manganhyperoxyd auf Anilinsalze (essigsäures, salzsaures oder schwefelsaures Anilin) mit einem Ueberschuss der respectiven Säure.

Darst. Er erhitzt eine saure Lösung von schwefelsaurem Anilin (bereitet durch Vermischen von 50 Gewth. Anilin mit 40 Gewth. Schwefelsäure von 1,85

77) Aus dem Repert. of patent-invent Janr. 1860, p. 70 in Dingl. polytechn. Journ 1860, Bd. CLV, p. 208 und Chem. Centrbl. 1860, p. 359.

78) Aus dem London Journ. of arts., Janr. 1860, p. 29 in Dingl. polytechn. Journ 1860, Bd. CLV, p. 207 und Chem. Centrbl. 1860, p. 160 durch das Polyt. Centrbl. 1860, p. 284; — Répert. de chim. appliq. II, p. 111.

79) Nicht zu verwechseln mit der von Fritzsche aus dem Samen einer südrussischen Steppenpflanze (Peganum harmala) durch Digestion mittelst Alkohol erhaltenen rothen Base (Porphyharmin), deren Salze roth sind und sich als Farbstoffe auf Zeugen fixiren lassen, cf. Kopp's Jahresber. für 1847 und 1848, p. 636; 1849, p. 386; 1853, p. 478.

spec. Gew., die mit 1400 Gewth. Wasser verdünnt ist) mit (200 Gewth.) Braunstein auf 100° C. unter Umrühren, bis kein Niederschlag mehr entsteht, filtrirt die Flüssigkeit von dem Niederschlag ab und zieht den theilweise noch in dem letzteren enthaltenen Farbstoff durch Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure aus, versetzt die vereinigten Flüssigkeiten mit einer hinreichenden Quantität Aetzammoniaks zur Fällung des Manganoxyduls und Neutralisation der Säure, und extrahirt aus dem hiebei entstehenden, Mangan und den Farbstoff enthaltenden Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen des letzteren den Farbstoff mittelst Wein- oder Holzgeist.

Hinreichend sind jedoch zur Darstellung des Anilinvioletts 100 Gew.th. Manganhyperoxyd, da an und für sich schon die reducirten oder nicht reducirten Manganoxyde durch ihre voluminöse Beschaffenheit die technische Gewinnung der Anilinfarbstoffe erschweren.

7) Dav. Price⁸⁰⁾ in London behandelt die schwefelsauren Salze von Anilin oder mit ihm homologen Basen (Toluidin, Cumidin) oder ein Gemisch dieser Salze mit feuchtem und fein zertheiltem Bleihyperoxyd, aus welchem Verfahren mehrere Nuancen violetter oder rother Anilinfarben (Engl. pat. 25. Mai 1859) von besonderer Schönheit resultiren.

Darst. 1. „Couleur de Violin“: 1 Aeq. Anilin, 2 Aeq. Schwefelsäure von 1,850 spec. Gew. und Wasser (die 20fache Menge des Anilins) werden auf 100° C. erhitzt und 1 Aeq. fein zertheiltes feuchtes Bleihyperoxyd zugesetzt. Das Gemisch wird einige Zeit gekocht und noch heiss filtrirt; aus dem dunkelpurpurrothem Filtrat, welches den violetten Farbstoff, harzige Substanzen und unzersetztes schwefelsaures Anilin enthält, wird sodann nach Zusatz eines Ueberschusses von Aetznatronlauge das unzersetzte gebliebene Anilin abdestillirt, aus der rückständigen Flüssigkeit der ausgeschiedene unreine Farbstoff auf einem Filter gesammelt, mit wenig Wasser ausgewaschen und in verdünnter Wein- oder Essigsäure-Lösung gekocht. Die von ungelöst gebliebenen Verunreinigungen abfiltrirte Lösung des Farbstoffs wird nun auf ein geringes Volumen eingedampft, die dabei sich ausscheidende harzige Substanz wieder durch Filtriren beseitigt und das resultirende, „Violin“² enthaltende Filtrat zum Färben verwendet.

2. „Couleur de pourpre (Purpurin)“ wird dargestellt durch Erhitzen der Lösung von 2 Aeq. Anilin und 2 Aeq. Schwefelsäure in Wasser (der

80) Aus dem Repert. of patent-invent, Febr. 1860, p. 159 in Dingl. polytechn. Journ. 1860, Bd. CLV, p. 306 und Chem. Centrbl. 1860, p. 283; — Répert. de chim. appliq. II, p. 112.

20fachen Menge der Schwefelsäure) zum Kochen, Zusatz von 1 Aeq. Bleihyperoxyd, 1—2stündiges Kochen des Gemenges, Filtriren der heissen purpurfarbigen Flüssigkeit, Sammeln des sich beim Erkalten flockig abscheidenden Theils des Farbstoffs und Reinigen desselben durch Kochen mit Weinsäurehaltigem Wasser etc. Die von der flockigen Ausscheidung abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Gewinnung des unzersetzt gebliebenen Anilins mit überschüssiger Aetznatronlauge destillirt und der Rückstand in der im Obigen für Violin angegebenen Weise behandelt.

3. „Rosein (Couleur de rose)“ endlich erhält man durch Zusatz von 2 Aeq. Bleihyperoxyd zu der kochenden wässrigen Lösung von 1 Aeq. schwefelsauren Anilins, kurze Zeit andauerndes Erhalten der Mischung in der Siede-Temperatur, Filtriren der rosenrothen Flüssigkeit, Concentriren derselben durch Verdampfen und Beseitigen der dabei sich auscheidenden harzigen Substanzen durch Filtriren.

Bei der Darstellung des Roseins wird fast sämmtliches Anilin oxydirt — bei der des Violins und Purpurins entweicht eine beträchtliche Menge Anilins während des Kochens der Mischung von schwefelsaurem Anilin und Bleihyperoxyd und ist das Kochen daher zweckmässig in einem Destillations-Apparate vorzunehmen

Die erwähnten Farbstoffe können aus den wie angegeben bereiteten, von Harz befreiten weingeistigen oder schwachsauren Lösungen durch Fällen mit Natronlauge in fester Form erhalten werden.

8) John Dale und Heinr. Caro⁸¹⁾ in Manchester gewinnen Anilinviolett (Engl. pat. 26. Mai 1860) durch Erhitzen von 1 Aeq. eines neutralen Anilinsalzes (schwefelsauren, salzsauren, essigsäuren etc. Anilins) mit 6 Aeq. Kupferchlorid, aufgelöst in einem 30mal so grossen Gew. Wassers, als das des angewandten Anilins beträgt, und Kochen der Mischung.

Es entsteht hiedurch ein schwarzes oder dunkelviolettes Sediment, welches den Farbstoff enthält. Man filtrirt und wäscht mit einer schwachen Lösung ätzenden oder kohlensauren Alkalis so lange aus, bis alles lösliche Chlorid entfernt ist. Durch Kochen mit Wasser geht der Farbstoff in Lösung, der dann durch ein ätzendes oder kohlensaures Alkali präcipitirt und in Holzgeist gelöst wird.

9) M. J. Stark⁸²⁾ in Norwich löst zur Darstellung von

81) Aus dem Repert. of pat.-invent., Febr. 1861, p. 135 in Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLIX, p. 453 und Zeitschr. für Chem. und Pharm. 1861, p. 156; — Chem. News III, p. 79.

82) Aus dem Repert. of pat.-invent. Decbr. 1861, p. 475 durch das Polytechn. Centrbl. 1862, p. 198 in Dingl. polytechn. Journ. 1862, Bd. CLXIII, p. 451 und Chem. Centrbl. 1862, p. 303.

Anilinviolett (Engl. pat. 8. Febr. 1861) 1 Th. Anilin in 1 Th. Salzsäure, verdünnt die Lösung mit der gleichen Menge Wassers, erhitzt dieselbe mit einer Lösung von 1 Th. rothen Blutlaugensalzes (Ferridcyankalium) in 10 Th. Wassers einige Std. lang zum Sieden, wäscht den aus der erkalteten Mischung abgeschiedenen graublauen Niederschlag nach dem Decantiren und Filtriren mit wenig Wasser und kocht ihn mit einer siedenden Lösung von 1 Th. Weinsäure in 2 Th. Wasser aus.

Die so erhaltene saure Lösung des Farbstoffs dient entweder unmittelbar als Färbebad oder der Farbstoff wird daraus, durch etwas überschüssiges Ammoniak gefällt und in Holzgeist gelöst, als eine sehr beständige, prachtvoll purpurne Flüssigkeit gewonnen. Diese purpurfarbene Lösung oder den darin enthaltenen Farbstoff nennt Stark „Tyralin“. Durch Abänderung der Mengenverhältnisse der Materialien resultiren verschiedene Nuancen.

10) R. H. Gratrix⁸³⁾ in Salford erhält Anilinpurpur (Engl. pat. 14. Novbr. 1860) durch 24stündige Digestion von 1 Th. Anilin mit 3 Th. salpetersauren Kupfer-, Antimon- oder Nickel-Oxyds und 4 Th. Wasser, Filtriren und 2stündiges Kochen des Filtrats, wobei der (in Alkohol und Essigsäure lösliche) Farbstoff gefällt wird.

Anwendung heissen Wassers oder Zusatz von Weinsäure beschleunigt die Ausziehung des Pigments.

Vermischt man nach W. H. Perkin⁸⁴⁾ in London eine siedende Lösung des im Handel als „Mauve oder Anilinpurpur“ vorkommenden krystallisirten Farbstoffs mit Aetzkalklauge, so verändert sich die Purpurfarbe sogleich in Blauviolett und beim Stehen setzt sich ein glänzend schwarzes krystallinisches Pulver (Mauvein, $C_{27}H_{24}N_4$) ab.

83) Aus dem Lond. Journ. of arts, July 1861, p. 28 durch das Polytechn. Centrbl. 1861, p. 1228 im Chem. Centrbl. 1861, p. 784 und Artus' Allg. Zeitschr. für Pharm. etc 1863, Bd. X, p. 485.

84) Chem. News 1863, VIII, p. 244; Ann. der Chem. und Pharm. Bd. CXXXI, p. 201; Polyt. Centrbl. 1864, p. 490 und 1308; Chem. Centrbl. 1864, p. 1086.

11) Edw. Ch. Nicholson⁸⁵⁾ erhält eine zum Färben geeignete Lösung von Anilinviolett (Engl. pat. 20. Janr. 1862) durch vorsichtiges Erhitzen von Anilinroth auf 200°—215° C., wobei dasselbe unter Entwicklung von Ammoniak halbflüssig und dunkel wird, Ausziehen der erkalteten Masse mit Essigsäure (dem Gew. nach eben so viel als Anilinroth angewandt wurde) und Verdünnen der essigsauren Lösung mit Weingeist.

Die erhaltene Flüssigkeit besitzt eine dunkelviolette Farbe und kann direct zum Färben benutzt werden.

12) Nach A. W. Hofmann⁸⁶⁾ in London gewinnt man Anilinviolett (Engl. pat. 22. Mai 1863) durch die Einwirkung der Jodide und Bromide von Alkoholradikalen auf Rosanilin.

Darst. Eine Mischung von 1 Gewth. Rosanilin, 2 Gewth. Aethyljodid (statt dieses könnte man auch die Jodide von Methyl, Amyl und Propyl-capryl oder die Bromide von Aethyl etc. anwenden, welche aber kostspieliger) und etwa 2 Th. starken Holzgeistes oder Alkohols erhitzt man 3—4 Std. lang auf 100° C. (bis sämmtliches Rosanilin in den neuen Farbstoff verwandelt ist), dann lässt man abkühlen und löst die syrupartige Masse in Holzgeist oder Alkohol auf, welche weingeistige Lösung in derselben Weise, wie die der gewöhnlichen Anilinfarbstoffe zum Färben und Drucken angewandt wird. Dieser Farbstoff färbt Seide und Wolle prachtvoll violett, blau- oder roth-violett.

Um das Jod wiederzugewinnen, kocht man das Product entweder vor oder nach dem Auflösen in Alkohol mit einem Alkali, wodurch man die Base der neuen Farbe in dem unlöslichen Theile erhält, während das Jod als ein lösliches Jodid in der Flüssigkeit zurückbleibt. Man wäscht dann die Base, bis sie von allen Salzen befreit ist, löst sie durch Zusatz von Salzsäure in Alkohol auf und verwendet diese weingeistige Lösung. Es lässt sich jedoch auch mit Vortheil eine statt Salzsäure und Alkohol mit Essigsäure versetzte wässrige Lösung zum Färben und Drucken benutzen.

85) Aus dem Lond. Journ. of arts, Septbr. 1862, p. 136 in Dingl. polytechn. Journ. 1862, Bd. CLXVI, p. 238

86) Aus dem Lond. Journ. of arts, March 1864, p. 136 in Dingl. polytechn. Journ. 1864, Bd. CLXXII, p. 306; Chem. Centrbl. 1864, p. 1093.

Synonymik.

Ausser den allgemeinen Benennungen für Anilinviolett: Violett-liqueur (die Lösung in Weingeist und Holzgeist) Aniline violette — Violette d'Aniline — Violet de Fuchsine — Dahlia — Pensée — Parme d'Aniline — Violet de Parme (von Fayolle in Lyon) — Stuttgarter Violett (Fabrik von R. Knosp) — Neuviolett — Blaulila „Pourpre française“ — Violet impérial sind bereits aufgeführt:

Indisin } (Perkin).
Phenamin }

Anilein (Willm).

Phenamein (Scheurer-Kestner).

Harmalin (Kay).

Violin (Price).

Mauvein (Perkin).

Hofmanns Violett (Aethyl-Rosanilin).

Für Anilinpurpur finden sich folgende Bezeichnungen:

Purpurin (Price).

Mauve dye } (Perkin).
Malvenfarbe }

Tyralin (Stark).

Tyrischer Purpur.

Chemische Constitution des Anilinvioletts.

Untersuchungen und Discussionen über die chemische Zusammensetzung des Anilinvioletts finden sich namentlich aus älterer Zeit von Edm. Willm⁸⁷⁾, A. Scheurer-Kestner⁸⁸⁾, Schulz⁸⁹⁾ und A. Böchamp⁹⁰⁾.

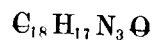
87) cf. Cit. 71. — 88) cf. Cit. 74.

89) Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLX, p. 65 und Chem. Centrbl. 1861, p. 369. — 90) cf. Cit. 76.

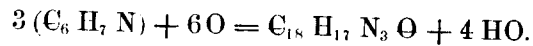
1) Das durch Einwirkung von Chlorkalk oder doppelt-chromsaurem Kali auf ein Anilinsalz (nach Perkin) dargestellte und von Willm (s. Darst. I.) gereinigte Anilinviolett („Anilein“) bildet eine grünliche, dem Murexid ähnliche Substanz, die in Wasser schwer löslich ist, dasselbe aber intensiv färbt, in Alkohol, Essigsäure und (Gros-Renaud) Glycerin dagegen sich leicht löst. Das Ergebniss der 4 Analysen Willm's ist im Mittel für:

gefunden	berechnet
C = 74,56.	74,23.
H = 5,86.	5,84.
N = 13,92.	14,43.
O = 5,66.	5,5.

demnach drückt W. die Zusammensetzung durch die (jedoch nicht durch eine Verbindung mit andern Körpern controlirte) Formel



aus. Es erfolgt nach ihm die Bildung der Art, dass 3 Aeq. Anilin durch Aufnahme von 6 Aeq. Sauerstoff 1 Aeq. Anilein und 4 Aeq. Wasser geben.



2) A. Scheurer-Kestner hat das durch Behandlung von salzsaurem Anilin mit Chlorkalklösung dargestellte und gereinigte Anilinviolett analysirt. Es hinterbleibt aus der alkoholischen Lösung beim Verdampfen als amorphe Masse oder in grünlichen, metallisch-glänzenden Blättchen und diese ergaben bei 100° C. getrocknet 73,30% C., 5,96 H, 11,31 N; bei 110° C. 74,06 C, 5,71 H, 11,46 N. Aus der Lösung in concentrirter Essigsäure scheiden sich bei längerem Stehen derselben intensivgrüne glänzende Prismen aus und diese von adhären-der Essigsäure auf einem Filter mit schwach ammoniakalischem Wasser (in reinem Wasser würden sie sich lösen) gereinigten Krystalle ergaben bei 100° C. getrocknet 73,58 C, 6,10 H,

11,90 N; bei 110° C. 74,60 C, 6,10 H, 11,92 N. S.-K. drückt demnach die Zusammensetzung des krystallisirten Anilinvioletts (bei 110° C) durch die Formel $C_{15}H_{14}N_2O$ oder ein Multiplum derselben aus, und giebt darauf hin, dass die Bildung des Anilinvioletts entsprechend der Gleichung: $5(C_6H_7N) + 8O = 2(C_{15}H_{14}N_2O) + NH_3 + 4HO$ erfolgt und dieser Körper nach einem analogen Bildungsprocess aus dem Anilin entsteht, wie das Naphthamein von Piria aus dem Naphthylamin (Naphthalidin), demselben die Bezeichnung „Phenamine“⁹¹⁾. — Obige Zahlen kommen für C und H den vom Willm gefundenen nahe, weichen aber in Bezug auf N wesentlich von der Analyse Willm's (die 13,92 N ergab) ab. Diese Differenz rührt nach S.-K. davon her, dass W. die N-Bestimmung mit Natronkalk ausführte, wobei Anilin sich entwickelt, das der Zersetzung entgeht, während bei seiner Analyse der N-Gehalt als Stickstoffgas bestimmt wurde.

Die Verschiedenheit der Zusammensetzung des Anilinvioletts nach Willm von der nach Scheurer-Kestner ist jedoch nicht in der verschiedenen Art der Analyse-Durchführung begründet, sondern beruht darauf, dass es, wie schon A. Béchamp, dessen werthvolle Arbeiten wesentlich dazu beigetragen, Licht über diese Industrie zu verbreiten, nachgewiesen hat, mehrere violette Anilinfarbstoffe von abweichend charakteristischen Eigenschaften giebt, indem bei der Oxydation des Anilins aller Wahrscheinlichkeit nach die Bildung von Blau und Roth, jedes

91) Das Naphthamein entsteht als violetter Niederschlag, wenn man Naphthylamin mit einem Eisenoxydsalze behandelt (in der Lösung sind Eisenoxydsalz und Ammoniak nachweisbar) — ebenso werden die Anilinsalze durch Eisenoxydsalz in Anilinviolett verwandelt. Während aber Piria in der von Naphthamein getrennten Flüssigkeit Ammoniak fand, ist in der Flüssigkeit, aus der das Anilinviolett sich abgeschieden hat, kein Ammoniak enthalten: es wäre daher, um die Formel mit Sicherheit festzustellen, zunächst die Kenntniss der Zusammensetzung der secundären Producte nothwendig gewesen.

für sich ein einfacher Farbkörper, dem eine ganz andere rationale chemische Formel zukommen dürfte, zu berücksichtigen ist. Auch H. Köchlin fand, dass die oxydirende Einwirkung von Chlor oder doppelchromsaurem Kali auf das in concentrirter Säure aufgelöste Anilin, je nach dem Verhältniss der Säure und der Quantität des Oxydationsmittels Roth, Violett oder Blau liefert (vgl. auch das Verfahren von D. Price). Durch die Einwirkung von Chlorwasser oder Chlorkalk auf ein Anilinsalz resultirt übrigens stets ein unreineres und weniger Violett-, mehr einen braunen Körper und harzige Substanz enthaltendes Oxydationsproduct, als nach Perkin's Methode durch die von doppelchromsaurem Kali.

Schulz erhielt bei der Analyse des nach Perkin's Angabe dargestellten Anilinviolett's

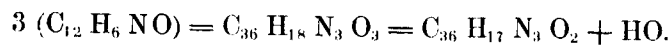
$$C = 73,07.$$

$$H = 5,49.$$

$$N = 14,20.$$

$$O = 7,24$$

und es steht dieses Violett nach Bolley zu dem oben angeführten, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd dargestellten Anilinroth (Gorber-Keller's Azalein), für welches nahezu dieselbe Zusammensetzung gefunden wurde, im Verhältniss isomerer Modificationen. Auch eine der von Béchamp vorgeschlagenen Formeln für das mit Zinnchlorid dargestellte Anilinroth (6 Aeq. H: 12 Aeq. C) stimmt mit derjenigen von Willm mit dem Unterschiede, dass Letzterer $\frac{1}{3}$ Aeq. weniger Wasser angiebt: es ist



Die Differenz der Farbe ist demnach auf physikalische Gründe zurückzuführen, wobei man übrigens nicht vergessen darf, dass bei der Darstellung des Anilinroths stets Rückstände erhalten werden, welche violette alkoholische Lösungen liefern.

Von den zumeist auf die umfassenden Arbeiten A. W. Hofmann's sich stützenden Analysen der neuesten Zeit von Scheurer-Kestner, E. Kopp, Lauth, H. Schiff etc. erwähne ich hier unter Hinweis auf das hierüber schon in dem Kapitel der chemischen Constitution des Anilinroths Erwähnte nur die Untersuchungen Scheurer-Kestner's⁹²⁾ und H. Schiff's⁹³⁾.

Ersterer hat das von ihm schon früher analysirte Anilinviolett (das durch Fällen mit kohlensaurem Natron und Umkrystallisiren gereinigte Product der Einwirkung von doppelchromsaurem Kali oder Chlorkalk auf Anilinsalze) nochmals untersucht und berechnet aus den zum Theil von Willm ausgeführten Analysen für die wasserfreie Verbindung die Formel:



wonach dieselbe sich von dem Chrysanilin und Rosanilin nur durch einen geringeren Wasserstoffgehalt unterscheidet. Das Anilinviolett hat nur schwach basische Eigenschaften; es löst sich in Säuren, wird aus ihnen durch Alkalien, selbst durch Wasser wieder gefällt und durch Jodäthyl nicht angegriffen. Durch Einwirkung von Reductionsmitteln (Zink oder HS) lassen sich aus ihm zwei Körper, ein gelber und ein farbloser, erhalten, welche beide beim Kochen mit Anilin wieder in Anilinviolett, durch Oxydationsmittel aber in eine rothe Substanz übergeführt werden, welche letztere durch Anilin keine weitere Veränderung erleidet.

Durch Erhitzen von Rosanilinhydrat mit den Jodüren der Alkoholradikale (Methyl, Aethyl und Amyl) entstehen Substitutionsproducte, deren Salze aus der prachtvoll violett gefärbten alkoholischen Lösung durch stärkere Säuren in kupferglänzenden oder mehr grünrothen schillernden Krystallen abgeschie-

92) Aus dem Répert. de chim. appliq. 1863, V, p. 419.

93) Comptes rendus, t. LVI, p. 1234; Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. CXXVII, p. 342; Zeitschr. für Chem. u. Pharm. 1863, p. 449.

den werden. Es scheinen in diesen Körpern 3 Aeq. H des Rosanilins durch die Alkoholradikale ersetzt und die von E. Kopp und Lauth (s. p. 34) durch Oxydation von Methylanilin gewonnenen violetten Farbstoffe mit den direct dargestellten Methylsubstitutionsproducten des Rosanilins identisch zu sein.

Der gewöhnliche violette Anilinfarbstoff ist nach H. Schiff etwa ein Phenylsubstitutionsproduct des Rosanilins. Mit Phenylalkohol (Carbolsäure) erhärtet das Rosanilinhydrat beim Erhitzen auf 180 – 200° C. zu einer zähen schwarzrothen Masse, die sich in Alkohol mit violettrother Farbe löst. Sie wurde einige Stunden mit sehr verdünnter Essigsäure digerirt, wobei eine ziemliche Menge Rosanilinacetats in Lösung ging. Der flockig krystallinische Rückstand wurde nun so lange mit derselben Essigsäure ausgewaschen, als diese sich noch bedeutend roth färbte; der Rest, welcher etwas über die Hälfte des angewandten Rosanilinhydrats betrug, löste sich in Alkohol mit tiefvioletter Farbe. Diese Lösung zeigte spectral-analytisch und gegen Reagentien im Wesentlichen das Verhalten des gewöhnlichen Anilinvioletts, doch will Schiff nach den bisherigen Versuchen die Identität beider Körper nicht mit Bestimmtheit aussprechen.

III. Fabrikation blauer Anilinfarbstoffe.

1) H. Köchlin⁹⁴⁾ in Glasgow erhält Anilinblau durch Zusatz von Chlorkalk zu einer Auflösung von Anilin in einer concentrirten und überschüssigen Säure und nachherige Neutralisation mit einem Alkali.

Dieses Blau scheint sich zu reduciren, wenn es bei Luftabschluss aufbewahrt wird: es bekommt einen grünlichen Ton, der an der Luft wieder verschwindet. Durch eine Säure wird das Blau geröthet. Diese beiden Eigenschaften theilt es mit dem Lakmus.

Doppelt-chromsaures Kali, bei der Siedhitze des Anilins einer Lösung von Anilin in Salzsäure zugesetzt, giebt je nach dem Verhältniss der Säure Roth, Violett oder Blau. Letztere Farbe tritt namentlich nach Zusatz von Kalkwasser in dem alkalisch reagirenden Filtrat hervor.

2) J. Fritzsche⁹⁵⁾ beobachtete die Bildung eines blauen Farbstoffs aus Anilin durch Behandlung einer mit Alkohol versetzten wässrigen Lösung eines Anilinsalzes mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in der Wärme.

Es entsteht hiebei nach einiger Zeit ein schöner indigoblauer flockiger Niederschlag und bei einigermaßen concentrirter Lösung wird die Flüssigkeit dicklich. Filtrirt man hierauf und wäscht mit Alkohol aus, so geht die blaue Farbe des Sediments, je nach dem Verschwinden der freien Säure, in eine grüne über und nach dem Trocknen erhält man eine dunkelgrüne, gegen 16% Chlor enthaltende, sehr zusammengeschrumpfte Substanz.

94) Aus dem Répert. de chim. appliq. Juin 1860, t. II, p. 196 in Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLIX, p. 390.

95) Journ. für pract. Chem. 1843. Bd. XXVIII, p. 202 und E. Kopp im Répert. de chim. appliq. II, p. 340 aus dem Bull. de St. Pétersb. T. I. Nr. 7.

Wegen des sehr schwer zu treffenden Verhältnisses von Salzsäure und chloresurem Kali fügt A. W. Hofmann zweckmässiger zu in Salzsäure gelöstem Anilin einige Tropfen chloriger Säure (erhalten durch Einwirkung von Salpetersäure und Weinsäure auf chloresures Kali, Millon), welche sogleich einen blaugefärbten Brei erzeugt. Der gewaschene Niederschlag ist durch Kali oder Ammoniak unter Bildung von Chlorkalium oder Salmiak zersetzbar. Wirft man in die siedende Lösung des Anilins in überschüssiger Salzsäure viel chloresures Kali, so entsteht unter heftiger Reaction Chloranil und ein rothes Harz, welches mit Weingeist extrahirbar und bei der Destillation noch etwas Chloranil, Salzsäure und Trichlorcarbonsäure liefert.

3) Béchamp⁹⁶⁾ fand gleichzeitig mit den anfangs blauen, dann violetten, zuletzt schwarzen Verbindungen, die durch die Einwirkung von Chlor, Brom, Jod auf eine wässrige Lösung von salzsaurem Anilin entstehen, eine blaue Substanz und eine neue Base.

Er lässt so lange Chlor durch Anilin streichen, bis sich ein dunkelbraunes Product gebildet hat und erhitzt dann die Masse bei allmählicher Temperatursteigerung auf 200° C., wobei sich das braune Product in einen blauen Farbstoff verwandelt.

Die Base ist in isolirtem Zustande violett, fast unlöslich in Wasser und liefert Salze, deren Lösungen rein blau sind und durch Alkalien in Roth übergehen. Diese Base verhält sich also dem Lakmus entgegengesetzt: sie wird durch Säuren gebläut und durch Alkalien geröthet.

4) F. C. Calvert, C. Lobe und S. Clift⁹⁷⁾ in Manchester liessen sich für England am 11. Juni 1860 ein Verfahren patentiren, auf Geweben durch Imprägniren derselben mit einem Oxydationsmittel (am besten einer Lösung von chloresurem Kali, etwa 8 Loth: 10 Pfd. Wasser), Eintauchen in die Lösung eines sauren Anilinsalzes (salzsauren oder weinsauren Anilins) und 12 std. Einwirkenlassen mässig temperirter, feuchter Luft einen grünen Farbstoff („Emeraldin“) hervorzubringen und diesen durch Einwirkung von Alkalien oder oxydirenden Substan-

96) Aus den Comptes rendus, 1861, t. LII, p. 538 in Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLX, p. 143.

97) Aus dem Repert. of patent-invent, March 1861, p. 199 in Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLIX, p. 449; Polytechn. Centrbl. 1861, p. 668.

zen (schwacher Natron- oder Seifen-Lösung oder einfach- oder doppelt-chromsaurem Kali) in einen blauen („Azurin“) oder purpurnen umzuwandeln.

Die Patentträger scheinen jedoch diese Farbstoffe nicht isolirt dargestellt zu haben. Die Farben fixiren sich auf Baumwolle schon ohne Beihülfe eines Mordants.

Das bei Einwirkung von chloresurem Kali oder Eisenchlorid auf eine salzsaure Lösung von Anilin als mattgrüner Niederschlag entstehende Emeraldin wird beim Trocknen olivengrün. Säuren machen die Farbe des Anilingrüns lebhafter, nach Entfernung derselben tritt aber der ursprüngliche matte Ton wieder hervor.

5) Mischt man eine wässrige Lösung salpetersauren Anilins⁹⁸⁾ mit feingeriebenem chloresurem Kali und setzt dann eine concentrirte Säure (Salpetersäure, Salzsäure, Weinsäure, Oxalsäure) und zugleich ein wenig Zucker, um die Einwirkung zu mässigen, hinzu, so erscheint nach Verlauf von etwa 8 Std. ein copiöser dunkelgefärbter Niederschlag. Dieses von der Flüssigkeit getrennte Sediment wird zunächst mit reinem, dann mit schwach ammoniakalischem Wasser ausgewaschen und ist dann rein blau; getrocknet lässt es sich leicht pulvern. Behandelt man den Farbstoff mit Alkohol, so löst dieser eine gewisse Quantität eines violetten Pigments auf. Der in Alkohol unlösliche Rückstand ist rein dunkelblau, löst sich in kalter oder mässig erwärmter Schwefelsäure ebenfalls mit blauer Farbe; erhitzt man diese Lösung, so nimmt sie einen Stich ins Röthliche an, zersetzt sich jedoch bei fortgesetztem Kochen.

6) Persoz, V. de Luynes und Salvétat⁹⁹⁾ erhielten bei 30 Std. langem Erhitzen von 8 Th. wasserfreien Zinnchlorids

98) Aus der Deutschen Musterzeitung, 1861, Nr. 6.

99) Aus den Comptes rendus, Mars et Avril 1861, t. LII, p. 448 et 700 in Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLX, p. 71 u. 390; Chem. Centrbl. 1861, p. 576; Zeitschr. für Chem. und Pharm., 1861, p. 274; — Répert de chim. appliq. III, p. 131 und 170 mit Bemerkungen von E. Kopp und Barreswil: Chem. News III, p. 259.

und 16 Th. Anilins in zugeschmolzenen Röhren auf 180° C. statt Roth oder Violett ein sehr intensives und reines Blau, welches schon in wässriger Lösung Seide oder Wolle in den schönsten Nuancen färbt. Dieser Farbstoff erhielt die Bezeichnung „Bleu français, Bleu de Paris, Pariser Blau.“ (Im Deutschen eine unnöthige Verwirrung mehr in der Nomenclatur chemischer Producte, da man sonst unter „Pariser Blau“ reines Berliner Blau versteht).

Wenn die nach obiger Methode erhaltene klebrige schwärzliche Masse mit kochendem Wasser behandelt wird, so erhält man eine dunkelgefärbte Flüssigkeit, aus der auf Zusatz von Kochsalz der blaue Farbstoff gefällt wird, während ein grüner gelöst bleibt. Das Sediment wird durch wiederholtes Lösen in Wasser und Füllen mit Kochsalz gereinigt, dann aus seiner Lösung durch wenig Salzsäure gefällt und auf einem Filter mit salzsäurehaltigem, zuletzt mit reinem Wasser gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit blau wird. So dargestellt ist der Farbstoff amorph; aus der saturirten Lösung in kochendem Alkohol krystallisirt er beim Erkalten in überaus zarten, dem schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniak ähnlichen prächtig blauen Nadeln. Beim Erhitzen schmilzt er und zersetzt sich unter Entwicklung violetter Dämpfe. In Wasser, Alkohol, Holzgeist und Essigsäure ist er löslich, unlöslich in Aether und Schwefelkohlenstoff. Aus seiner wässrigen Lösung wird er durch Säuren, Alkalien und viele Salze (doppelt-chromsaures Kali, phosphorsaures Natron, Chlorcalcium u. s. w.) gefällt; durch concentrirte Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe gelöst. Wasserzusatz ruft die prachtvolle blaue Färbung wieder hervor.

Chromsäure verändert diesen Farbstoff nicht, während Chlor und concentrirte Salpetersäure ihn zersetzen. Schweflige Säure, Schwefelammonium und andere Reductionsmittel sind sowol in der Kälte als Wärme ohne Wirkung. Durch verdünnte Alkalien wird er dunkler, durch concentrirte in Violettroth umgewandelt. Eine Aehnlichkeit dieser Substanz mit dem Indigo (etwaige Reduction) findet nicht statt.

7) G. Schäffer und Ch. Gros-Renaud¹⁰⁰⁾ erhielten einen prachtvollen blauen Farbstoff, dem die Benennung „Bleu de Mulhouse, Mülhausener Blau“ beigelegt wurde, durch an-

100) Aus dem Bull. de la soc. industr. de Mulhouse, Mai 1861, t. XXX, p. 238 durch das Répert. de chim. appliq. III, p. 273 in Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLX, p. 453.

dauerndes Sieden eines Gemisches von Anilinroth mit einer alkalischen Lösung von Schellack.

8) Ch. A. Girard und G. de Laire¹⁰¹⁾ in Paris stellen Anilinblau dar (Engl. pat. 12. Janr. 1861) durch 5—6 stü. Erhitzen von Anilin mit Fuchsin (essigsäurem, schwefelsäurem, oxalsäurem, arsensäurem, salzsäurem etc. Rosanilin, oder mit Anilinechlorid und Toluidin) auf 165° C., wiederholtes Kochen der entstandenen violetten Substanz mit einer Mischung von 1 Th. käuflicher Salzsäure und 10 Th. Wassers und Waschen des rein blauen Rückstandes mit kochendem Wasser.

Bei kürzerer Behandlung mit der Säuremischung bleibt der Farbstoff violett. In die salzsäure Lösung gehen Anilin und Fuchsin über und können aus derselben gewonnen werden.

Nicholson bereitet seit Juli 1862 nach Girard Anilinblau (Engl. pat. 24. Juni) aus 1 Th. Rosanilin mit 3 Th. Anilin und 1 1/3 Th. Essigsäure durch Erhitzen auf 150°–205° C.

9) Versetzt man nach C. Lauth¹⁰²⁾ eine Lösung des Anilinroth's (Anilein's, Azalein's oder Fuchsin's) in Alkohol, Holzgeist, Essigsäure oder Aceton- mit Zinnchlorür (Zinnsalz)

101) Aus dem Repert. of patent-invent. Novbr. 1861, p. 384 in Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLXII, p. 297. In Folge eines (aus dem Chem. News, Decbr. 1864, Nr. 263—265 in Dingl. polytechn. Journ. 1865, Bd. CLXXV, p. 247 mitgetheilten) Patentprocesses vom 2. Octbr. 1863 zwischen Renard (Kläger) in Lyon und Hugo Levinstein (Angeklagter) in London theilt Letzterer sein Verfahren zur Darstellung des Anilinblaus mit: Er verwendet Rosanilin, zuweilen dessen Chlorverbindung, unter Zusatz von Essigsäure und fügt statt käuflichen Anilins das Nebenproduct zu, welches bei der Fabrikation von Magentaroth überdestillirt u. kein Anilinroth liefert und erhält nach 1/2—1 stü. Erhitzen dieser Flüssigkeit eine blaue Farbe, die durch Schwefelsäure oder Salzsäure gereinigt wird. — Am 27. Janr. 1865 wurde Levinstein der Contrefaçon für schuldig erkannt. (Monit. scientif. 1865, p. 141 et 178.)

102) Aus dem Bull. de la soc. industr. de Mulhouse, t. XXXI, p. 374 durch das Répert. de chim. appliq., Juillet 1861, t. III, p. 273 et 382 in Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLXII, p. 273. — Bull. de la soc. chim. 1861, p. 78; Polyt. Centrbl. 1862, p. 153.

oder mit den sauren Metallsalzen, die durch Wasser in basische Salze und freie Säure zerlegt werden, eben so mit den meisten anorganischen und organischen Säuren und erhitzt zum Kochen, so verschwindet die rothe Farbe allmählig und wird durch eine violette ersetzt, die endlich vollständig blau wird (Frankr. pat. 26. Juni 1861).

Lauth nimmt an, dass dem hiebei entstehenden Aldehyd die Eigenschaft zukomme, das Roth in Blau umzuwandeln.

Löst man irgend einen der als Anilinroth bezeichneten Farbstoffe in Schwefelsäure, setzt dieser Lösung eine kleine Menge reinen Aldehyds oder gewisser ätherischen Oele (Valeryl-, Benzoyl-hydür, Anisöl, Rautenöl u. a.) oder auch Schwefelsäure und chromsaures Kali zu und neutralisirt nach einiger Zeit die Flüssigkeit mit reinem Natron, so erhält man eine intensiv violettblaue oder bei längerem Contact eine rein blaue Lösung, aus welcher der Farbstoff durch Eindampfen und Zusatz von Salzsäure abgeschieden werden kann. Die Mutterlauge enthält eine erhebliche Menge Ammoniaks.

Dieses Anilinblau löst sich vollkommen in Wasser, Alkohol, Essigsäure und Glycerin mit blauer, ins Violette spielender Farbe und kann aus diesen Lösungen in glänzenden broncefärbigen, krystallinischen Blättchen erhalten werden. Salzlösungen schlagen es vollständig nieder. In allen Säuren (conc. Schwefelsäure und Salzsäure, verdünnter Salpetersäure) löst sich das Anilinblau mit gelber Farbe, aus welchen Lösungen es durch Alkalien wieder gefällt wird; auch in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien löst es sich ohne Zersetzung mit gelber Farbe und scheidet sich beim Neutralisiren wieder unverändert ab. In Kochsalzlösungen ist dieser Farbstoff völlig unlöslich; Gerbsäure fällt ihn in Form einer in Wasser unlöslichen, in Alkohol schwerlöslichen Verbindung. Er widersteht dem Lichteinfluss weniger als die übrigen Anilinfarbstoffe, giebt indessen auf Seide, Wolle und Baumwolle sehr lebhaft Nuancen. Bei 200° C. wird das Anilinblau zersetzt.

Nach C. Lauth¹⁰³⁾ vereinigt die Jodsäure die Wirkungsweise aller bis jetzt zur Darstellung von Anilinfarbstoffen benutzten Oxydationsmittel, indem mit derselben ein rother, violetter, blauer und grüner Farbstoff gewonnen werden kann.

103) Aus dem Répert. de chim. appliq. Juillet 1861, t. III, p. 270 in Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLXII, p. 57; Polyt. Centrbl. 1862, p. 152; Polyt. Notizbl. 1861, p. 361.

Tröpfelt man Anilin auf Jodsäure von Syrupconsistenz, so entsteht sogleich ein tiefes Blau, das bei längerer Einwirkung wieder zerstört wird, indem die Masse sich heftig erhitzt, Jod- und Anilindämpfe entwickelt und eine poröse Kohle hinterlässt.

Jodsäure, mit ihrem 4—5fachen Volumen Wasser verdünnt, giebt mit Anilin ein saturirtes und sehr reines Violett, welches beim Erhitzen der Flüssigkeit in reines Roth übergeht.

Durch sehr verdünnte Jodsäure erhält man mit Anilin nach einigen Stunden ein harziges, dunkelgrünes Product neben einer rothgefärbten Flüssigkeit. Der in letzterer enthaltene Farbstoff wird durch Säuren nicht verändert, durch Alkalien geht er in Gelb über.

Auch jodsaures Kali giebt mit salzsaurem Anilin eine dunkelviolette Flüssigkeit, die beim Erhitzen roth wird.

10) Nach einer Vorschrift von W. A. Gilbee¹⁰⁴⁾ in London (Engl. pat. 3. Juli 1862) wird 1 Th. Rosanilin mit 5 Th. reinen essigsauren Anilins (erhalten durch Vermischen von 100 Th. Anilin mit 20 Th. käuflicher Essigsäure) erhitzt, das Product mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, filtrirt, das abgeschiedene Blau mehrmals mit Wasser gekocht, in seinem 6—8 fachen Gew. concentrirter Schwefelsäure gelöst und der Farbstoff durch Eingiessen dieser Lösung in eine beträchtliche Menge Wassers gefällt. Nach dem Trocknen bildet er ein kupferfarbened Pulver.

Durch längeres Erhitzen mit 8—10 Th. englischer Schwefelsäure auf etwa 130°–140° C geht er in eine, in Wasser lösliche, durch Salzlösung fällbare Modification (Bleu soluble) über, die durch Erhitzen mit Kalilauge in eine grau bis schwarz gefärbte basische Substanz (Gilbee's „Bluin“) verwandelt wird. Um Blau mittelst derselben darzustellen, löst man 1 Th. Bluin bei 115° C. in 5 Th. Anilin auf, welches mit seinem gl. Gew. conc. Salzsäure gesättigt worden, erhitzt die Mischung zum Sieden und setzt so viel Wasser zu, als das Gew. des Anilins betrug, filtrirt dann, wäscht das erhaltene Blau mehrmals mit reinem Wasser und verwendet es nach dem Trocknen in alkoholischer Lösung.

104) Aus dem Lond. Journ. of arts, March 1863, p. 158 in Dingl. polytechn. Journ. 1863, Bd. CLXVIII, p. 141 und Chem. Centrbl. 1863, p. 730; Schweizer. polytechn. Zeitschr. 1863, p. 155; Polyt. Centrbl. 1863, p. 1174.

11) A. Price ¹⁰⁵) in London erhält ein von Violett freies Anilinblau (Engl. pat. 10. Decbr. 1862) durch Erhitzen eines (essigsäuren, baldriansäuren, milchsäuren, benzoësäuren, weinsäuren oder oxalsäuren) Anilinsalzes mit Fuchsin (Rosanilin, Magenta) im Verhältniss von 3 Gewth. Anilin und 1 Gewth. Fuchsin auf 150^o—190^o C.

Die geschmolzene Masse wird mit stark verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen und in Alkohol gelöst.

12) J. A. Schlumberger ¹⁰⁶) in Basel stellt ein Anilinblau (Engl. pat. 14. Januar 1863) dar, welches, nicht wie die bisher dargestellten Pigmente mit einem röthlichen oder violetten Stich bei künstlichem Licht, sowol bei Sonnen- wie Kerzenlicht rein blau erscheint.

Darst. Man vermischt 1 Th. Rosanilin mit 3 Th. Anilin und 1½ Th. Essigsäure, versetzt dann die Mischung mit so viel kohlen säurem oder Aetz-Natron, als erforderlich ist, um sämmtliche Essigsäure an das Alkali zu binden, erhitzt dieselbe bei einer Temperatur von 180^o—210^o C. so lange, bis man die gewünschte blaue Nuance erhält und die Mischung, durch ein Glas betrachtet, ohne allen röthlichen Ton erscheint. Die so erhaltene Farbflüssigkeit wird nach Zusatz concentrirter Salzsäure zum Sieden gebracht, wodurch der blaue Farbstoff nun im festen Zustande mittelst eines Schaumlöffels getrennt werden kann. Um ihn von anhängender Säure zu reinigen, kocht man ihn mehrmals in Wasser, worauf er gepresst und getrocknet wird. Vor der Anwendung löst man ihn in Alkohol oder Holzgeist.

13) Reibt man nach E. Kopp ¹⁰⁷) gerbsaures Rosanilin

105) Aus dem London Journ. of arts, Septbr. 1863, p. 146 in Dingl. polytechn. Journ. 1863, Bd. CLXX, p. 219; Chem. Centrbl. 1864, p. 719; Polytechn. Centrbl. 1864, p. 57.

106) Aus dem London Journ. of arts, April 1864, p. 216 in Dingl. polytechn. Journ. 1864, Bd. CLXXII, p. 307 und Artus' Vierteljahresschrift für techn. Chem. etc. 1864, p. 98 und 115; Chem. Centrbl. 1864, p. 1090; Polyt. Notizbl. 1864, p. 236.

107) Aus dem Répert. de chim. appliq. Juillet 1862, t. IV, p. 257 und Chem. News, vol. VII, p. 16 in Dingl. polytechn. Journ. 1862, Bd. CLXV, p. 382; Chem. Centrbl. 1863, p. 396. Journ für pract. Chem. 1864, Bd. XCII, p. 241; Schweizer. polytechn. Zeitschr. 1862, p. 171; Polyt. Centrbl. 1862, p. 1367; Polytechn. Notizbl. 1862, p. 359.

mit dem 3—4 fachen Gew. Holzgeist zusammen und setzt der intensiv carminrothen dicklichen Mischung $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{10}$ vom Volumen des Holzgeistes an Salpetersäure oder Salzsäure, besser aber noch mit Salzsäure gesättigten Holzgeist oder Alkohol zu, so geht die Farbe der bei fortgesetztem Reiben schnell eintrocknenden Mischung in Violett und zuletzt in Blau über. Durch Mässigung des Säurezusatzes lässt sich eine bestimmte Farbennuance erhalten.

Da diese violetten und blauen Farbstoffe in Wasser fast unlöslich sind, so lassen sie sich durch Waschen mit demselben von adhärirender Säure befreien; zum Färben dient eine mit lauwarmem Wasser verdünnte Lösung derselben in Alkohol oder Holzgeist.

Das gerbsaure Rosanilin, welches sich auch schon beim Eintauchen mit Gerbsäure gebeizter oder bedruckter Stoffe in schwach saure Anilinroth-Lösungen bildet, löst sich in Alkohol, Holzgeist und Essigsäure mit intensiver Carminfarbe; in concentrirten Säuren mit orange gelber Färbung, die jedoch durch Zusatz von Wasser unter theilweiser Fällung des Salzes wieder in Roth übergeht. Alkalische Laugen heben die Farbe auf, Säuren rufen sie wieder hervor. Durch anhaltendes Kochen mit concentrirten Säuren wird das gerbsaure Rosanilin in eine klebrige, harzartige dunkel rothbraune Masse verwandelt.

14) H. Vohl ¹⁰⁸) in Cöln stellt Anilinblau durch vorsichtiges Erhitzen eines Gemenges von 20 Gewth. salzsauren Chlorzink-Anilins mit 8 Gewth. salpetersauren Quecksilberoxyduls auf 200^o C. dar. (Steigerung der Temperatur zerstört die blaue Farbe.)

Bei 130^o C. wird das Gemenge flüssig, bei 140^o schäumt die Flüssigkeit stark auf unter Entwicklung von Wasserdampf und scharf-riechenden sauren Dämpfen (doch entweicht keine Spur von Salzsäure) und erscheint grün, bei 165^o C. unter fortgesetzter Dampfentwicklung dunkelblau. Die erhaltene Masse wird nun gepulvert, mit siedendem Wasser ausgezogen (Spuren von Fuchsin werden gelöst) und aus dem getrockneten Rückstande kann alsdann durch Alkohol der blaue Farbstoff extrahirt werden.

15) Passavant ¹⁰⁹) in Brandfort erhält eine blaue Farbe (Bleu de nuit) folgendermassen:

108) Dingl. polytechn. Journ. 1865, Bd. CLXXV, p. 211

109) Aus dem Polytechn. Notizblatt, 19. Jahrg. Nr 9 in Artus' Vierteljahresschrift für Chemie etc. 1864, p. 116.

Eine Mischung von 4 Th. Fuchsin, 8 Th. Anilin und 2 Th. essigsauren Natrons wird bis 250° C. 4 Std. lang erhitzt. Sobald der gewünschte Farbenton hervorgetreten, giesst man sie in 4 Th. Alkohol, dem 12 Th. Salzsäure zugesetzt worden. Die nach dem Erkalten erhaltene braunschwarze Masse wird gemahlen und $\frac{1}{4}$ Std. in Wasser gekocht, das mit 8 Th. Schwefelsäure versetzt ist, und dann filtrirt. Die blaue Masse verliert durch Kochen in 8 Th. Salzsäure den röthlichen Ton und mehrmaliges Auskochen mit Wasser entfernt alle Spuren von Säure; nach dem Trocknen wird der blaue Farbstoff gepulvert, mit 10 Th. Alkohol versetzt, filtrirt, nach dem Eindampfen getrocknet und gepulvert.

16) R. Holliday in Huddersfield stellt eine blaue Farbe durch Verbindung von Rosanilin mit Benzoësäure und Anilin dar.

17) Williams in Glasgow mischt 1 Th. Rosanilin (oder dessen essigsaures, schwefelsaures etc. Salz) mit 8 Th. ölsaurem Anilin (Toluidin etc.) und erhitzt diese Mischung auf 180° 200° C., bis sie sich in eine tiefblaue, in Weingeist lösliche Masse verwandelt hat.

Synonymik.

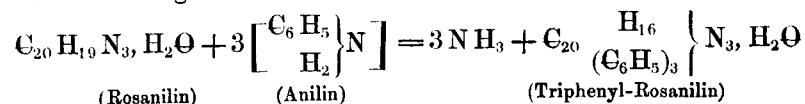
Die gebräuchlichsten Bezeichnungen für das blaue Anilinpigment sind:

Anilinblau — Aniline bleue — Bleu de Lyon — Bleu de lumière (aus der Fabrik von Müller et Comp. in Basel) — Bleu de nuit (Passavant) — Bleu soluble (Gilbee) — Azulin — Bleu de Paris, Bleu français, Pariser Blau (Persoz) — Bleu de Mulhouse, Mülhausener Blau (Schäffer et Ch Gros-Renaud) — Azurin (Calvert, Lobe und Clift; Wurtz) — auch „Cyanin“ (eig. Chinolinblau, Williams).

Die Base des Anilinblaus ist, wie schon Nicholson nachgewiesen und Hofmann bestätigt: das farblose Triphenyl-Rosanilin.

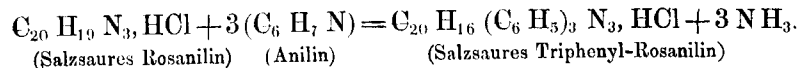
Chemische Constitution des Anilinblaus.

Das zuerst von Girard und de Laire, später von Persoz, de Luynes und Salvétat dargestellte Anilinblau ist nach A. W. Hofmann ¹¹⁰⁾ Triphenyl-Rosanilin und entsteht nach der Gleichung:



durch Behandlung des Rosanilins (Anilinroths) in höherer Temperatur mit überschüssigem Anilin, am leichtesten jedoch durch Erhitzen eines Rosanilinsalzes (besonders essigsauren oder benzoësauren) mit Anilin oder umgekehrt eines Anilinsalzes mit Rosanilin.

Das im Handel vorkommende Salz, das chlorwasserstoffsaure Triphenyl-Rosanilin, entsteht aus dem Anilinroth nach folgender Gleichung:

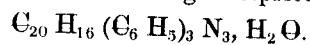


und ist ein kaum krystallinisches, bläulichbraunes, bei 100° C. rein braunes Pulver, völlig unlöslich in kaltem wie siedendem Wasser und in Aether, schwer löslich in Alkohol. Aus der charakteristisch prachtvoll tiefblauen, heiss gesättigten alkoholischen Lösung setzt es sich in krystallinischen Körnern ab; beim Abdampfen dieser Lösung hinterbleibt der Farbstoff als kupfer- oder goldfarbiges Häutchen.

Die freie Base erhält man in der zur Analyse erforderlichen Reinheit durch Behandlung der concentrirten Lösung des

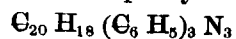
¹¹⁰⁾ Aus den Comptes rendus, t. LVI, p. 945 et t. LVII, p. 25 und Chem. News 1863, VIII, p. 271 durch die Zeitschr. für Chem. und Pharm. 1863, p. 437 in Dingl. polytechn. Journ. 1863, Bd CLXX, p. 58. Monit. scientif. 1863, p. 583; Bull. de la soc. chim. 1863, p. 524; Polyt. Centrbl. 1863, p. 1035 u. 1864, p. 58.

salzsauren Salzes in ammoniakhaltigem Alkohol mit Wasser neben Chlorammonium als eine weissliche, geronnene Masse, die beim Waschen und Trocknen, selbst im luftleeren Raum, allmählig bläulich und durch Erhitzen auf 100° C. tief braun wird, welche Farbe sie auch beim Erkalten behält. Sie schmilzt bei 100° C. ohne Gewichtsverlust; krystallisirt nur undeutlich, löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, hinterbleibt aber bei freiwilliger Verdunstung des Lösungsmittels als amorpher Rückstand. Die Zusammensetzung entspricht der Formel:



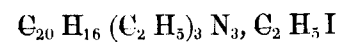
Dreiatomige Salze, wie sie das Rosanilin bildet, lassen sich aus dem Triphenyl-Derivat nicht darstellen.

Wie das Leukanilin durch die Einwirkung reducirender Agentien auf Rosanilin entsteht, so wird auch das Triphenyl-Leukanilin durch Schwefelammonium oder nascirenden Wasserstoff aus dem Triphenyl-Rosanilin gebildet: In Berührung mit Zink und Salzsäure wird die alkoholische Lösung des salzsauren Triphenyl-Rosanilins rasch entfärbt und auf Zusatz von Wasser lässt dann die klare Flüssigkeit einen kaum krystallinischen, weissen Niederschlag fallen, den man von Chlorzink durch Waschen mit Wasser reinigt und von zufälligen Verunreinigungen durch Auflösen in Aether befreit. Dieselbe Verbindung entsteht, jedoch häufig durch Schwefel und secundäre Producte verunreinigt, durch Behandlung des salzsauren Salzes mit Schwefelammonium und Lösen des mit Schwefel gemengten Productes in Schwefelkohlenstoff: es bleibt dabei eine braune harzartige, noch nicht näher untersuchte Substanz ungelöst, während durch Abdampfen der Lösung, Auskochen des Rückstandes mit kochendem Aetznatron und Auflösen des in dem Alkali unlöslichen Theils in Aether bei freiwilligem Verdunsten des letzteren ein sprödes Harz erhalten wird, dessen Zusammensetzung der Formel des Triphenyl-Leukanilins



entspricht. Dasselbe besitzt nicht mehr die Eigenschaften einer Base und wird durch Oxydationsmittel wiederum in die ursprüngliche Verbindung zurückgeführt: Erhitzt man die farblose Lösung des Triphenyl-Leukanilins mit einigen Tropfen Platinchlorids, so tritt bald die prachtvoll blaue Farbe, welche die Salze des Triphenyl-Rosanilins charakterisirt, auf.

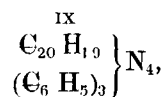
Zur Lösung der Frage, ob bei der Ueberführung des Anilinroths in Blau ein einfacher Austausch von Wasserstoff gegen Phenyl stattfindet, oder ob das Molekül des Rosanilins Ammoniak abgibt, um dafür Anilin aufzunehmen, erwähnt H. Folgendes: Rosanilin, der Einwirkung der gew. Wasserstoffsubstituierenden Agentien, wie der Jodüre von Methyl, Aethyl und Amyl, ausgesetzt, liefert ein intensiv blaues Product. Jodmethyl und Jodaethyl wirken, namentlich bei Gegenwart von Alkohol schon bei 100° C., — Jodamyl erst bei 160°—180° C. auf Rosanilin ein. Das mit Jodaethyl entstehende Jodür löst sich leicht in Alkohol mit prachtvoll blauvioletter Farbe. Nach der Zersetzung durch Natron und zweimaliger Behandlung mit Jodaethyl wird eine der Formel



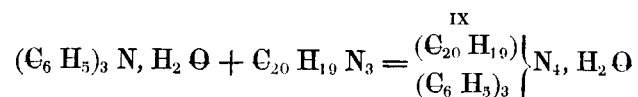
entsprechende Verbindung erhalten, die aus der alkoholischen Lösung durch Wasser harzartig gefällt wird und sich beim Erkalten in eine feste krystallinische, wie die Rosanilin-Salze und deren Phenyl-Derivate metallglänzende Masse verwandelt. Durch die wiederholte Acthylierung wird also nicht das Jodhydrat des Triäethyl-Rosanilins, sondern das Jodaethylat dieser Base gebildet, welche Thatsache insofern interessant ist, als dadurch der Grad der Substitution angedeutet wird, deren das Rosanilin selbst fähig ist.

Der unter dem Namen „Azulin“ bekannte blaue Farbstoff zeigt in seinen allgemeinen Eigenschaften eine grosse Analogie mit denen des Triphenyl-Rosanilins. —

Kurz nach Veröffentlichung vorstehender, aus seinen Untersuchungen hervorgegangenen Ansicht A. W. Hofmann's über die Zusammensetzung des Anilinblaus theilte Schiff¹¹¹⁾ über denselben Gegenstand ein von dem des Ersteren wesentlich abweichendes Resultat mit. Er betrachtet nach seinen Analysen die Base des Anilinblau's nicht, wie Hofmann angegeben, als ein Triamin von derselben Constitution wie das Rosanilin selbst, sondern als ein Tetramin von der Formel

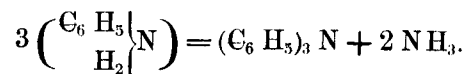


welches sich als eine Verbindung des von Gössmann früher im freien Zustande erhaltenen Triphenylamin's mit 1 Aeq. Rosanilin auffassen liesse nach der Gleichung:



Die Base des Anilinblaus erhält man als Hydrat durch Zersetzung einer mässig concentrirten alkoholischen Lösung von Anilinblau durch Alkalien (Kalihydrat): es scheiden sich hiebei schmutzig-rothe krystallinische, in vollkommen reinem Zustande farblose Flocken ab, die in Wasser oder Ammoniak kaum löslich sind und an der Luft violett werden; ihre weingeistige Lösung färbt sich mit Säuren unter Bildung kupferartig-glänzender, krystallisirbarer Salze intensivblau.

Die bei seiner Bildung durch Erhitzen von Rosanilin mit Anilin (besonders Anilinnitrat) eintretende Ammoniakentwicklung erklärt er durch primäre Umsetzung des Anilins in Triphenylamin nach der Gleichung:



111) Aus den Comptes rendus, t. LVI, p. 1234 in den Ann. der Chem. und Pharm. Bd. CXXVII, p. 342 und Zeitschrift ftr Chem. und Pharm. 1863, p. 449; Poly. Centrbl. 1864, p. 61.

Auf das Irrige der Angaben Schiff's weiter unten zurückkommend, erlaube ich mir hier seine weiteren Deductionen anzuführen.

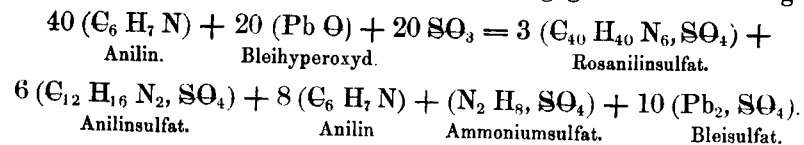
Die Genese des Anilinblaus durch Vereinigung von Triphenylamin und Rosanilin lässt an die Möglichkeit einer Trennung beider Gruppen denken, es muss das Blau wieder in Roth übergeführt werden können. Dieser für die Theorie der Bildung wichtige Versuch der Umsetzung gelang auch in der That sowohl auf trockenem wie nassem Wege, und es knüpfen sich an diese einige theoretisch interessante Erörterungen.

1) Beim Schmelzen des Anilinblaus in einer starken zugeschmolzenen Glasröhre erzeugt sich neben Gasen, Ammoniak u. a. Producten wieder rückwärts etwas Rosanilin. Das Anilinblau wird hiebei in eine braunschwarze, asphaltähnliche Masse von muschligem Bruche verwandelt, welche sich in Alkohol mit intensiv rother Farbe auflöst. Kocht man die gepulverte Masse mit Sodalösung und behandelt dann den ausgewaschenen Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen verdünnter Essigsäure, so erhält man im ersten Auszuge fast nur braunen Farbstoff, später prachtvoll rothe Lösungen, welche sich ganz wie die von Rosanilinacetat verhalten.

2) Einen Uebergang von Blau in Roth auf nassem Wege beobachtet man bei folgendem Verfahren: Löst man Anilinsalze in wenig concentrirter Schwefelsäure und fügt zu der fast farblosen Lösung wenig krystallisirten Kaliumchlorats, so bildet sich bei Vermeidung aller Erwärmung sehr bald eine tiefbraune Lösung. Versetzt man diese tropfenweise mit Wasser, so resultirt unter energischer Zersetzung des Kaliumchlorats eine prachtvoll dunkelblaue Flüssigkeit und mässigt man die Oxydation sofort durch vermehrten Wasserzusatz, so verwandelt sich der blaue Farbstoff in Carmoisinroth. Als Zwischenglied bildet sich bei diesem Versuch ein prachtvolles Violett, welches aber hier wol nur als ein Gemenge von Blau und Roth aufzufassen ist.

Einige andere Versuche führten zu Resultaten, welche sich leicht mit dem eben erwähnten Versuch in Zusammenhang bringen lassen. Versetzt man eine neutrale kochende Lösung von Anilinchlorhydrat mit wenig Bleihyperoxyd, so erhält man eine intensiv rothe Flüssigkeit; ist aber die Lösung des Anilinsalzes mit wenig Salzsäure angesäuert, so dass die Zersetzung des Bleihyperoxyds rascher und daher die Oxydation energischer erfolgt, so entsteht je nach Verdünnung oder Temperatur ein blauer oder violetter Farbstoff. Ein ganz ähnliches Resultat giebt das Manganhyperoxyd und in der Literatur finden sich verschiedene Angaben, welche zeigen, dass bei energischerer Oxydation statt des rothen ein violetter oder blauer Farbstoff gebildet wird.

So erhält 1) Dav. Price durch Einwirkung von Bleihyperoxyd und Schwefelsäure auf Anilin verschiedene Farbstoffe. Die Darstellung des als „Purpurin“ bezeichneten rothen Pigments geschieht nach folgender, von Schiff angegebenen Gleichung:



Nach Aequivalenten ist das Verhältniss: 2 Aeq. Anilin, 2 Aeq. Schwefelsäure (oder 1 Molekül = SO₃) und 1 Aeq. Bleihyperoxyd (PbO). Nimmt man dagegen auf die gleiche Menge Anilin die doppelte der Schwefelsäure und trägt in die heisse verdünnte Lösung allmähig die doppelte Menge Bleihyperoxyd, so entsteht nicht mehr ein rother, sondern ein tief violetter Farbstoff, das „Violin“. Hier ist aber nicht nur, wie in der salzsauren Lösung von Anilinchlorhydrat, die Reaction eine energischere, sondern es kommt ausserdem allmähig noch absolut mehr Oxydationsmittel zur Wirksamkeit, als bei der Bildung des Purpurins. Dass indessen bei Mangel an Säure

jene absolut grössere Menge an Oxydationsmittel von untergeordneter Bedeutung ist, erweisen die Mengenverhältnisse beim 3. Versuch von Price (2 C₆ H₇ N: SO₃: Pb₂ O₂): es entsteht hier nur ein Farbstoff von viel geringerer Intensität, das „Rosein“. Nach Schiff liefern heisse wässrige Lösungen säurefreien Anilins mit Bleihyperoxyd keinen Farbstoff.

Bei Einwirkung von Braunstein auf ein neutrales Anilinsalz erhält man einen purpurrothen Farbstoff und auch hier ruft Ueberschuss an Säure eine energischere Oxydation unter Bildung eines blauen Farbstoffs hervor. So erhält 2) R. D. Kay bei dem Verhältniss von 50 Th. Anilin: 40 Th. Schwefelsäurehydrat (nach Molekülen entsprechend 2 C₆ H₇ N: 1½ SO₃) einen purpurvioletten Farbstoff, das „Harmalin“.

3) C. Grev. Williams gewinnt ein Gemenge von rothen und violetten Farbstoffen, indem er gleiche Aequivalente Anilinsulfat und übermangansaures Kali auf einander wirken lässt. Hier nimmt das Kalium jedenfalls einen beträchtlichen Theil der Schwefelsäure in Anspruch und das Verhältniss 2 C₆ H₇ N: 2 SO₃: K Mn O₄ liefert auch hier ein günstiges Resultat, da das zunächst entstehende Manganhyperoxyd in saurer Lösung wieder auf eine neue Menge Anilins einwirken kann.

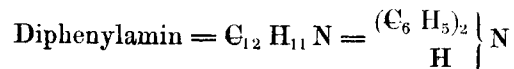
Dass ein energischerer Oxydationsprocess die Bildung blauer Farbstoffe oder blauer Nuancen des Anilinroths wesentlich begünstigt, geht auch aus 4) Lauth's Beobachtung hervor. Je nachdem er Jodsäure in sehr verdünnter, in mässig concentrirter oder in syrupöser Lösung auf Anilin einwirken liess, erhielt er rothe, violette oder blaue Pigmente. Endlich findet man noch eine Bestätigung in Versuchen, welche 5) H. Köchlin mit chromsaurem Kali und Salzsäure anstellte. Das gleiche Mengenverhältniss von Anilin und Kaliumchromat wurde mit den relativen Salzsäuremengen 1—1,5—2—3 und 4 behandelt und hiedurch ein rother, dunkelrother, violetter, graublauer oder

blauer Farbstoff erhalten. Dieser Versuch zeigt am evidentesten, wie mit fortschreitender Wirkung auch die blaue Nuance allmählig zunimmt. —

Aus den Versuchen Hofmann's, um auf die Bildung der Base des Anilinblau's zurückzukommen, tritt eine sehr einfache Beziehung zwischen dem rothen Farbstoff und dem daraus abgeleiteten Blau (Triphenyl-Rosanilin) hervor; weniger einfach dagegen ist die oben angeführte Formel Schiff's, sie ertheilt dem Blau eine Constitution, welche kaum von einer Analogie getragen wird und bedingt eine verwickeltere Bildungsgleichung. Obwol nun Schiff die von ihm aufgestellte Formel als das Resultat einer unvollendeten Untersuchung bictet, so hat sich doch Hofmann veranlasst gesehen, durch weitere Analysen ¹¹²⁾ die Richtigkeit seiner Untersuchungen über die Zusammensetzung des Anilinblau's zu begründen.

Auch folgende Beobachtungen bestätigen seine Ansicht: Unterwirft man Rosanilin der trockenen Destillation, so geht unter reichlicher Ammoniakentwicklung eine beträchtliche Menge flüssiger Base (Anilin) über, während in der Retorte eine poröse kohlige Masse zurückbleibt. Auch Aethyl-Rosanilin, das käufliche Anilinviolett, zeigt bei der Destillation ganz ähnliche Erscheinungen: aus dem flüssigen Destillat lässt sich durch fractionirte Destillation eine erhebliche Menge Aethyl-Anilins abscheiden.

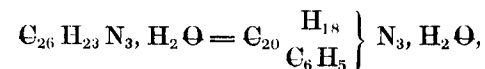
Ueber die Beziehung des mittelst Jodäthyl's dargestellten Anilinvioletts zu dem Anilinroth konnte kein Zweifel obwalten. Wenn nun, wie die Analyse andeutete, das Anilinblau zu dem Anilinroth in einem ähnlichen Verhältniss steht, so durfte man erwarten, dass sich unter den Destillationproducten des Anilinblaus, d. h. des phenylirten Rosanilin's, das phenylirte Anilin,



112) Ann. der Chem. und Pharm. 1864, Bd. CXXXI, p. 163.

würde auffinden lassen. Diese Voraussetzung hat nun Hofmann durch Versuche auf's Unzweideutigste bestätigt.

Das Diphenylamin zeigt, mit oxydirenden Agentien (conc. Salpetersäure, Platinchlorid u. s. w.) behandelt, eine charakteristische, gleichzeitig einen Nachweis seiner nahen Beziehung zu dem farbeerzeugenden Anilin liefernde Reaction: mit conc. Salzsäure übergossen, färbt sich die ganze Flüssigkeit auf tropfenweisen Zusatz von Salpetersäure sogleich tief indigblau. Mischt man Diphenylamin mit Tolidin und behandelt die Mischung mit Quecksilberchlorid oder Arsensäure (— Phenylamin liefert unter denselben Umständen Anilinroth —), so erhält man eine Schmelze, welche sich in Alkohol mit prachtvoll violettblauer Farbe löst. Der so entstandene Körper, wahrscheinlich



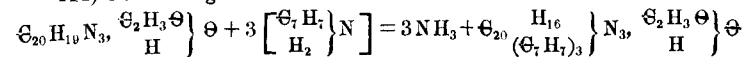
besitzt die Eigenschaft eines wahren Farbstoffs.

Die Auffindung des Diphenylamins unter den Zersetzungsproducten des Anilinblaus (Triphenyl-Rosanilins) bewog A. W. Hofmann ¹¹³⁾ das Verhalten analog gebildeter Körper in ähnlicher Richtung zu untersuchen.

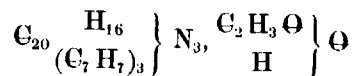
Unterwirft man das durch 5—6 std. Erhitzen des essigsauren Rosanilins mit dem doppelten Gewicht Tolidins dargestellte Tolidinblau ¹¹⁴⁾, das essigsaure Tritolyl-Rosanilin:

113) Ann. der Chem. und Pharm. 1864, Bd. CXXXI, p. 289 und H.'s weitere Beiträge zur Kenntniss der Theerfarbstoffe im Journ. für pract. Chem. XCIII, p. 208; Ann. der Chem. und Pharm. Bd. CXXXII, p. 160; Chem. Centrbl. 1864, p. 1092 u. 1865, p. 65; Monit. scientif. 1864, p. 1140; Berliner Akad. Berichte 1864, p. 598.

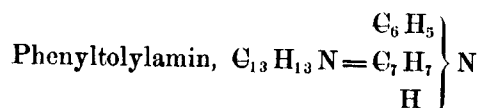
114) Die Bildung des Tolidinblaus ist der des Anilinblaus vollkommen analog:



Essigsaures Rosanilin. Tolidin. Essigs. Tritolyl-Rosanilin (Tolidinblau). Die Tolidin-Farbstoffe sind übrigens im Allgemeinen löslicher als die entsprechenden Phenyl-Verbindungen und deshalb weniger leicht in reinem Zustande zu gewinnen.

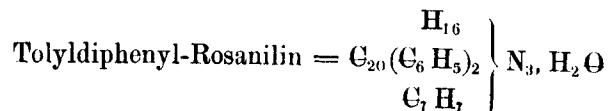


der trocknen Destillation, so lassen sich im öligen Destillat verschiedene Basen nachweisen. Diejenigen von niedrigerem Siedepunkte sind fast ausschliesslich Anilin und Toluidin; der Hauptbestandtheil des bei höherer Temperatur siedenden Products ist eine sehr schön krystallisirende Base, deren Bildungsweise und Verhalten sie als



charakterisirt. Diese Base hat grosse Aehnlichkeit mit dem Diphenylamin, unterscheidet sich aber von letzterem durch Löslichkeit, Schmelz- und Siedepunkt.

Das gleichzeitige Auftreten der Radicale Phenyl und Toly l in dem Molecül dieser Base giebt dem Verhalten derselben unter dem Einflusse Wasserstoff-entziehender Agentien besonderes Interesse und Hofmann hat beim Zusammenschmelzen derselben mit Quecksilberchlorid eine dunkle Masse erhalten, welche sich in Alkohol mit prachtvoll violettblauer Farbe auflöst und im Allgemeinen das Verhalten der durch Substitution aus dem Rosanilin abgeleiteten Farbstoffe zeigt. Nach Hofmann dürfte sich dieser Körper der Bildungsweise nach zu schliessen als



herausstellen.

IV. Fabrikation der übrigen Anilinpigmente.

Durch die Einwirkung verschiedener chemischen Substanzen auf Anilinroth haben mehre Chemiker und Fabrikanten ausser den im Vorstehenden angegebenen violetten und blauen noch gelbe, orangene, grüne, braune, auch schwarze Farbkörper und Farbflüssigkeiten in beliebigen Nuancen gewonnen.

Anilingelb (syn. Chrysanilin, Hofmann; Zinalin, Vogel; „Jaune phosphorine“).

1) Aus den secundären (harzigen) Producten, welche beim Process der Anilinroth-(Rosanilin-)Erzeugung aus Anilin gebildet werden, ist es E. C. Nicholson ⁽¹⁵⁾ gelungen, durch successive Behandlung mit Lösungsmitteln einen gelben Farbstoff (Anilingelb) zu isoliren, der Seide und Wolle schön goldgelb färbt.

Er erhält ein amorphes, dem frisch gefällten chromsauren Bleioxyd ähnliches, kaum in Wasser, leicht dagegen in Alkohol und Aether lösliches Pulver.

Dieser Farbstoff ist nach A. W. Hofmann eine organische Base, das Chrysanilin von der Formel $\text{C}_{20} \text{H}_{17} \text{N}_3$ (unterscheidet sich also vom Rosanilin nur durch ein Minus von 2 Aeq. H) Seine Darstellung ist sehr einfach: der Rückstand bei der Rosanilin-Gewinnung wird mit Wasserdämpfen behandelt; sobald sich eine gewisse Menge der Base gelöst hat, fällt man durch Salpetersäure das Chrysanilin als (schwerlösliches) Nitrat. Es bildet mit Säuren zwei Reihen krystallinischer, ebenfalls gelber Salze. Die salzsaure Verbindung des Chrysanilins stellt das Anilinorange (s. p. 91) dar.

115) Aus den Comptes rendus, t. LV, p. 817 durch die Zeitschr. für Chem. u. Pharm. 1863, p. 33 in Dingl. polytechn. Journ. 1863, Bd. CLXVIII, p. 133 und Chem. Centrbl. 1863, p. 348; Rép. de chim. appliq. IV, p. 148; Bull. de la soc. chim. 1863, p. 96; Polyt. Centrbl. 1863, p. 477.

2) H. Schiff ¹¹⁶⁾ stellt Anilingelb in beliebiger Menge und schon bei gewöhnlicher Temperatur durch die Einwirkung von Antimon- oder Zinnsäure-Hydrat auf Anilin dar.

Fein gepulvertes antimon- oder zinnsaures Natron verreibt man mit dem halben Gewicht Anilin zu einem Brei und versetzt diesen allmählig mit Salzsäure bis zur starksauren Reaction. Man erhält sogleich eine tief scharlachrothe Flüssigkeit, die man eindampft und mit Aether-Alkohol auszieht. Dieser nimmt die Salzsäureverbindung auf und hinterlässt sie nach dem Verdunsten als cantharidenglänzende krystallinische Blättchen, die sich in angesäuertem Wasser mit scharlachrother Farbe auflösen. Reines Wasser, in grösserer Menge angewandt, ebenso Lösungen von ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien, bewirken Zersetzung, wobei sich ein flockiger gelber Körper ausscheidet, der Wolle und Seide sehr intensiv und dauerhaft färbt. Die Nuance entspricht ganz dem Pikringelb. Der gelbe Körper wird durch Säuren wieder roth, doch eignet sich der rothe Farbstoff seiner leichten Veränderlichkeit wegen nicht zum Färben.

3) M. Vogel in Marburg ¹¹⁷⁾ erhält durch Einleiten eines starken Stromes von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von käuflichem Fuchsin oder reinem Rosanilin, von Anilinblau, Anilingrün, Anilinviolett etc. ein schönes Rothgelb (Zinalin).

Man beobachtet hiebei als secundäre, durch die gleichzeitige Bildung von Aldehyd hervorgerufene Erscheinungen die prachtvollsten Farbphänomene: nach kurzer Zeit geht die rothe Farbe der Lösung durch Violett in ein prächtiges Blau und bei weiterem Einleiten des Gases in Grün über; die Umwandlung des Grün in Gelb erfolgt nach einigen Stunden, schneller durch fortgesetztes Einwirkenlassen der salpetrigen Säure. Beim Eindampfen der vom ausgeschiedenen Harze getrennten Lösung im Wasserbade erhält man nun eine rothbraune klebrige Masse, die beim Erkalten fest wird und gepulvert einen Farbstoff von schön zinnoberrother Farbe liefert (Zinalin, von der Formel $C_{20}H_{19}N_2O_6$).

Dieser Farbstoff zeigt mehr das Verhalten einer Säure als das einer Base. Er löst sich schwer in verdünnten, leichter in concentrirten Säuren mit gelber Farbe, mit rother dagegen in Alkalien; Säuren scheiden aus

116) Aus den Ann. d. Chem. u. Pharm. Septbr. 1863, Bd. CXXVII, p. 345 in Dingl. polytechn. Journ. 1863, Bd. CLXX, p. 157 u. Polytechn. Centrbl. 1863, p. 1664.

117) Aus dem Polytechn. Notizbl. 1865 in Hager's Pharmac. Centralhalle, Aug 1865, p. 271; aus dem Journ. für pract. Chemie 1865, Bd. XCIV, p. 453 in Dingl. polytechn. Journ. 1865, Bd. CLXXVI, p. 79 u. Bd. CLXXVII, p. 320.

der alkalischen Lösung das Pigment als eine auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende, wiederum gelbgefärbte, flockige Masse ab. In Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aether ist das Gelb löslich; von heissem Wasser wird es in geringer Menge und mit rein gelber Farbe aufgenommen, in kaltem ist es unlöslich.

Sowol das Gelb als das intermediär entstehende Blau und Grün färben direct auf Seide und Wolle, und zwar erhält man mittelst des Blaus ein schönes Blauviolett, während das Grün nur eine schmutzige Farbe liefert. Doch geht das Blau bei längerem Stehen, wahrscheinlich durch die Einwirkung der in Lösung gehaltenen freien salpetrigen Säure in Grün, schliesslich in Gelb über. Durch Abstumpfen mit kohlen-saurem Natron das Blau oder Grün zu fixiren, gelingt nicht; bei dieser Operation wandeln sich beide Farben in ein schmutziges, etwas in Violett spielendes Roth um.

Anilinorange (salzsaures Chrysanilin).

Ueber Darstellung und Eigenschaften eines prachtvollen goldgelben Anilinfarbstoffs, obgleich schon seit einiger Zeit Handelsartikel, finden sich in technischen Journälen nur spärliche Angaben ¹¹⁸⁾.

Bei der Darstellung von Anilinroth mittelst Anilins und salpetersauren Quecksilberoxyds wird, wie bekannt, das Anilinroth durch Auskochen des Harzkuchens, Erkalten der Lösung und Krystallisirenlassen gereinigt. In der Mutterlauge befindet sich nun neben kleinen Mengen von violetten und bräunlichrothen Farbstoffen auch das Anilinorange, welches von diesen dadurch getrennt wird, dass man erstere durch Zusatz von Kochsalz u. dgl. ausfällt; das Orange bleibt dann in Lösung und wird durch Eindampfen und Auslaugen des Rückstandes rein erhalten.

Es ist vollkommen in Weingeist, wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser löslich und färbt Seide und Wolle schön goldorange. Ausser zum Färben von Zeug dürfte sich das Anilinorange auch zur Herstellung goldgefärbter Lacke, z. B. zum Ueberzug optischer Instrumente, von Stanniol u. s. w. eignen.

Das Anilinorange scheint, ähnlich wie das Anilinroth, das Blau, mehrere Violette etc. das chlorwasserstoffsaure Salz einer eigenthümlichen Base (Chrysanilin) zu sein. Mit Ammoniak digerirt, wird es hell schwefelgelb und nimmt, mit schwachen Säuren übergossen, wieder die ursprüngliche Orangefarbe an.

118) Aus E. Jacobsen's chem.-techn. Repert. 1864, 2. Halbj., p. 22 in Dingl. polytechn. Journ. Juli 1865, Bd. CLXXVII, p. 82.

Anilingrün (syn. Emeraldin, Calvert; „Dalleochin“, eig. Chiningrün, Williams).

1) Eusebe¹¹⁹⁾ in Paris war der erste Darsteller eines Anilingrüns (Frankr. pat.). Er löst krystallisirtes Anilinroth in einem Gemisch von Alkohol und verdünnter Schwefelsäure und fügt eine gewisse Menge Aldehyds oder Holzgeistes hinzu.

Darst. Zu der Lösung eines Anilinsalzes (salzsauren, schwefelsauren etc. oder zu der des Rosanilins, 150 Grm.) wird gewöhnlicher rectificirter Aldehyd (225 Grm.) gesetzt und das anfangs violette Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur auf 18–24 Std. sich selbst überlassen, bis die Masse grünblau geworden ist; die Lösung wird sodann mit schwach angesäuertem Wasser verdünnt, damit nicht der blaue Farbstoff präcipitire, und derselben allmählig unterschwefligsaures Natron zugesetzt, indem man dafür sorgt, dass die Mineralsäure, welche zum Lösen diente, stets im Ueberschuss bleibe; man erhitzt zum Sieden, wobei schweflige Säure entweicht und Schwefelmilch sich abscheidet, sodann filtrirt man möglichst heiss.

Das Grün ist sehr schön, besonders bei Kerzenlicht und unterscheidet sich dadurch von allen übrigen analogen grünen Pigmenten. Die Lösung ist mehr gelblichgrün, wenn man zu viel unterschwefligsaures Natron anwandte. — Zur Zeit ist es noch nicht gelungen, den Farbstoff in fester Form oder wenigstens in concentrirtem Zustande darzustellen.

2) Eug. Lucius¹²⁰⁾ in Frankfurt a. M. und H. Hirzel veröffentlichten ein ähnliches Verfahren zur Bereitung von Anilingrün (Engl. pat.).

Darst. Man löst 1 Gewth schwefelsauren Rosanilins in einem Gemisch von 2 Gewth. concentrirter Schwefelsäure und 2–4 Gewth Wasser auf, setzt dann 4 Th Aldehyds hinzu und erhitzt die Mischung auf circa 50° C. Auf dieser Temperatur wird sie erhalten, bis eine herausgenommene Probe, in beiläufig ihrem 50fachen Gew. Alkohol aufgelöst, eine grün-

119) Aus den Invent. 1863 durch die Schweizer. polytechn. Zeitschr. 1864, Bd. IX, p. 77 in Dingl. polytechn. Journ. 1864, Bd. CLXXIII, p. 78 u. 458; Journ. für pract. Chem. 1864, Bd. XCII, p. 337 und Artus' Vierteljahrsschr. für techn. Chem. etc. 1864, p. 244; Monit. scientif. 1864, p. 362 et 435; Polytechn. Centrbl. 1864, p. 1533; Polytechn. Notizbl. 1864, p. 271 u. 332.

120) Aus dem Practical Mechanic's Journ. Septbr. 1864, p. 157 in Dingl. polytechn. Journ. 1864, Bd. CLXXIV, p. 59 u. 324 und Polytechn. Centrbl. 1864, p. 1596 u. 1659; 1865, p. 143; Schweizer. polytechn. Zeitschr. 1864, p. 167; Chem. Centrbl. 1864, p. 1095; Polytechn. Notizbl. 1864, p. 337.

lichblaue Lösung liefert. Die so erhaltene Mischung wird in 300–500 Gewth. einer gesättigten wässrigen Lösung von Schwefelwasserstoff gegossen, hierauf die Temperatur der Mischung allmählig auf 90–100° C. erhöht und während des Erwärmens werden 10 bis 20 Th. einer gesättigten wässrigen Lösung von schwefliger Säure zugesetzt und die Flüssigkeit filtrirt, um den sedimentirten blauen Farbstoff zu trennen. Aus der erhaltenen grünen Lösung fällt man den grünen Farbstoff in fester Form durch Zusatz von 5–20 Th. Kochsalzes und Neutralisation der vorhandenen Säure mit einer Lösung von Aetz- oder kohlensaurem Natron; die Flüssigkeit wird decantirt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und bei einer 100° C. nicht überschreitenden Temperatur getrocknet.

Zum Färben und Drucken wird 1 Gewth. des grünen Pulvers in etwa 20 Gewth. Wasser sorgfältig zerrieben, worauf man 2 Gewth. concentrirter Schwefelsäure und 50–70 Gewth. Alkohols zusetzt, um die Lösung zu bewirken, die allmählig mit Schwefelsäure-haltigem Wasser gemischt wird.

Anilibraun (syn. Havannabraun; Nafafan, G. de Laire).

Georges de Laire¹²¹⁾ in Paris hat einen braunen Anilinfarbstoff (Engl. pat. 17. März 1863) dargestellt durch mehrstündiges Erhitzen eines Gemenges von Anilinviolett oder -blau mit einem Anilinsalz auf 240° C.

Darst. Man behandelt 1 Th. geschmolzenen Anilinvioletts mit 4 Th. wasserfreien salzsauren Anilins. Nachdem der Anilinfarbstoff sich vollständig aufgelöst hat, erhöht man die Temperatur des Gemisches rasch auf den Siedepunkt des salzsauren Anilins (240° C.); die Masse wird auf dieser Temperatur erhalten, bis ihre Farbe, die anfangs keine Veränderung zu erleiden scheint, plötzlich in Braun übergeht. Die 1–2 Std. dauernde Operation ist beendigt, wenn sich gelbe Dämpfe an den Seiten des Apparats condensiren; gleichzeitig ist ein starker und eigenthümlicher Knoblauchgeruch wahrnehmbar. Dieses Anilibraun ist in Wasser, Alkohol und Säuren löslich und direct zum Färben anwendbar. Gereinigt wird er durch Fällen mit Kochsalz aus seiner wässrigen Lösung.

Auch durch Behandlung des arsensauren Anilins, welches für sich erhitzt, Anilinroth liefert, mit salzsaurem Anilin gewinnt man Anilibraun.

121) Aus dem Lond. Journ. of arts, Decbr. 1863, p. 348 in Dingl. polytechn. Journ. 1864, Bd. CLXXI, p. 72. Vgl. auch Polytechn. Centrbl. 1863, p. 1451.

Anilinschwarz.

Mit der Vereinfachung des Verfahrens und Verminderung der Gefahr für die Faser hat auch das Anilinschwarz¹²²⁾, welches sich hauptsächlich durch die Intensität und ausgezeichnete Haltbarkeit seiner Farbe empfiehlt, eine ausgedehntere Anwendung gefunden. Erzeugt wird die Farbe durch die combinirte Einwirkung von chlorsaurem Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd auf Anilinsalze.

Das anfänglich allein als Oxydationsmittel des Anilins angewandte chlorsaure Kali, ebenso das Kupfervitriol und -chlorid (John Lightfoot's Patent, Frankr. Janr. 1863) wurde in der Folge zweckmässig zum Theil durch Ferridcyanammonium (Mülhausener Verfahren von Cordillot) ersetzt; später benutzte man statt dieser directen Oxydationsmittel nach Lauth eine oxydirbare Substanz, das Schwefelkupfer.

Die Details der Vorschrift und die Materialien zur Darstellung des Anilinschwarz sind zur Zeit noch zum Theil ein Geheimniss der Anilinfarben-Fabrik von J. J. Müller et Co. in Basel (seit April 1863).

Nach Lightfoot's Patent wurden die zu färbenden Stoffe mit einer durch 850 Grm. Stärke verdickten Mischung von 180 Grm. chlorsaurem Kali, 450 Grm. trockenem salzsauren Anilin, 180 Grm. Kupfervitriol (oder 360 Grm. Kupferchloridlösung von 1,44 spec. Gew.) und 6 Liter Wasser bedruckt und dann drei Tage lang in einem warmen und feuchten Zimmer zur Oxydation aufgehängt.

Die Beständigkeit dieser schwarzen Farbe, ihr Widerstand gegen die Einwirkung der Säuren, Alkalien, Seifen und des Lichts machen ihre Anwendung in der Färberei und zum Zeugdruck ausserordentlich wichtig.

122) Aus der Schweizer. polytechn. Zeitschr. 1863, p. 64; 1864, Bd. IX, p. 77 und 106 in Dingl. polytechn. Journ. 1864, Bd. CLXXIII, p. 77 und 481; vgl. *ibid.* 1863, Bd. CLXVIII, p. 63; Polyt. Centrbl. 1863, p. 831; 1864, p. 1596; Chem. Centrbl. 1864, p. 1096; Würtemb. Gewerbebl. 1864, p. 366. R. P. de chim. appliq. t. V, p. 119. Perner Käppelin (aus den Annales du Génie civil, Avril 1865, p. 237 in Dingl. polytechn. Journ. 1865, Bd. CLXXVI, p. 392), Th. Schneider (aus dem Bull. de la soc. industr. de Mulhouse, t. XXXV, Avril 1865, p. 176 in Dingl. polytechn. Journ. 1865, Bd. CLXXVI, p. 467) und E. Kopp (Monit. scientif. 1863, p. 530; 1864, p. 434, 569 et 654; 1865, p. 68; Répert. de chim. appliq. 1863, p. 119).

Technische Bemerkungen.

1. Löslichkeit der Anilinfarbstoffe. Mit Ausnahme des Fuchsins und des Perkin'schen Violetts sind alle Rosanilinverbindungen in Wasser unlöslich und können nur in alkoholischer Lösung zum Färben benutzt werden. Vielfache Versuche, den Alkohol durch Lösungsmittel von geringerem Preise zu ersetzen, haben kein günstiges Resultat geliefert, in so fern sie entweder, wie die Anwendung des Holzgeistes, auf die Gesundheit der den Ausdünstungen der Farbekufen Tage lang ausgesetzten Arbeiter einen nachtheiligen Einfluss ausüben, oder sich überhaupt als unzweckmässig erwiesen haben. Es handelt sich nämlich hier darum, Substanzen zu ermitteln, welche jene Anilinpigmente in Wasser löslich machen, ohne deren Eigenschaften zu verändern. Das Färben und Drucken mit denselben soll in gewöhnlicher Weise ausgeführt, dabei vollkommen gleichförmige Farben¹²⁴⁾ und alle Nuancen erzielt werden können.

Diesen Bedingungen möchte zur Zeit noch am besten das bereits im Grossen angewandte Verfahren von G. de Claubry¹²⁵⁾ genügen, welches auf der Eigenschaft einer grossen Zahl von

124) Da das Anilinviolett meist aus rothen und blauen Pigmenten zusammengesetzt ist, von denen erstere in den verschiedenen Vehikeln löslicher sind als letztere, so liefert die alkoholische Auflösung desselben, in geeignetem Verhältnisse mit Wasser gemischt, ein Bad, welches, der Ruhe überlassen, eine bedeutende Menge der Farbe fallen lässt und nur das Roth zurückhält. Bei schwachem Sieden dieses Bades, wie es zum Färben nothwendig ist, entweicht der Alkohol leicht, daher die Fällung zunimmt und eine ungleiche Ablagerung der Farbe auf den Gespinnsten oder Geweben veranlasst. Dies erklärt die Schwierigkeit, mit dem Anilinviolett ganz gleichförmige Farben zu erhalten, so wie den Umstand, dass dieselben in der Regel beim Reiben (auf Weisszeug) mehr oder weniger abfärben.

125) Aus den Comptes rendus, Mars 1865, t. LX, p. 625 in Dingl. polytechn. Journ. 1865, Bd. CLXXVI, p. 231 und 323.

Substanzen, das Wasser zu verdicken oder es schäumen zu machen, beruht. Solche Substanzen sind: die Gummiarten und Pflanzenschleime, die Seife (bes. Mandelölseife), der Trauben- oder Stärkezucker, das Dextrin, der aus Kartoffeln, Flechten und Moosen, bes. *Fucus crispus* L. erhaltene Kleister, das Glycerin, der thierische Leim, bes. aber ein Absud der sog. Panamarinde (von *Quillaya saponaria*), der gemeinen und ägyptischen Seifenkrautwurzel (von *Saponaria officinalis* L. und *Gypsophila Struthium* L.)

Zur Lösung des violetten Anilinfarbstoffs benutzt man am zweckmässigsten das Extract der anzuwendenden Substanz, z. B. der ägyptischen Seifenkrautwurzel, indem man mit demselben den fein gepulverten Farbstoff anreibt und dann wiederholt kochendes Wasser aufgiesst, bis aller Farbstoff gelöst ist, wobei aber, da die rothen Bestandtheile des Anilinvioletts leichter löslich sind als die blauen, die letzten Partien der Farbstofflösungen stets mit den ersten vermischt werden müssen.

Dasselbe Verfahren und die gleiche Vorsichtsmaassregel ist bei den blauen Anilinfarben anzuwenden, welche ebenfalls oft aus verschiedenen ungleich löslichen Pigmenten bestehen. Wie für die Anilinfarbstoffe, eignen sich die angegebenen Lösungsmittel auch für die Anwendung der Naphtalin-, Phenylsäure-Farbstoffe u. s. w.

Das Färben mit diesen Lösungen erfordert keine besondere Cautelen und man erhält sehr leicht ganz gleichförmige Nuancen. Für den Zeugdruck können die mittelst der erwähnten Substanzen erhaltenen Farbstofflösungen mit Gummi, Dextrin oder Albumin verdickt werden.

2. Das Färben von Seide und Wolle mit Anilinfarben ist eine einfache Operation, es haften dieselben als sog. substantive Farben ohne Hülfe eines dritten Körpers (Mordants oder Beizmittels) auf der Faser. Schwieriger dagegen ist das Färben

der Baumwolle¹²⁶⁾, diese bedarf erst einer Beize. Die noch gegenwärtig gebräuchlichste ist wol die Oelbeize, dadurch bereitet, dass man (1 Pfd.) Baumöl, (4 Loth) Schwefelsäure und 1½ Pfd.) Weingeist innig mit einander mischt und vor dem Gebrauch mit (10 Pfd.) Wasser verdünnt.

Die Kleberbeizung besteht nach W. Crum (Engl. pat. 23. Mai 1859) in der Anwendung des mit einem Alkali (28 Loth Actznatronlösung von 1,080 spec. Gew.) verbundenen gereinigten Weizenklebers (10 Pfd.). Eine wohlfeilere Beize bildet die Seife: Das Garn (20 Pfd.) wird einige Zeit in heissem Seifenwasser (1 Pfd. Talgseife, in der hinreichenden Menge Wassers gelöst) gewaschen, gut gespült und darauf im Anilnbade gefärbt. Die Farben sind ausserordentlich lebhaft und haltbar.

Ein einfaches Verfahren, die Anilinfarben für die Oelmalerei und den Oeldruck zu fixiren, besteht nach V. Kletzinsky¹²⁷⁾ darin, den Farbstoff (Fuchsin, Violett, Azulin etc.) in absolutem Alkohol zu lösen, diese Lösung mit gepulvertem Dammarharz zu sättigen, darauf zu filtriren und das Filtrat unter Umrühren in die 20 fache Menge reinen oder Kochsalzhaltigen Wassers zu giessen. Die in Pulverform sich absetzende Farbe wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Sie lässt sich mit Mohnöl, Leinöl und Oelfirnissen gut verreiben. Der Umstand übrigens, dass die prachtvollen, im Allgemeinen gegen chemische Agentien

126) Ueber das Beizen der Baumwollenfaser vor dem Färben mit Anilinpigmenten vgl. Dingl. polytechn. Journ. 1860, Bd. CLV, p. 77 u. 308 und Chem. Centrbl. 1860, p. 303 (aus dem Repert. of patent-invent., Febr. 1860, p. 152); Dingl. polytechn. Journ. 1860, Bd. CLVI, p. 151 (aus dem Lond. Journ. of arts, Febr. 1860, p. 89); Dingl. polytechn. Journ. 1861, Bd. CLIX, p. 318 (aus dem Repert. of patent-invent. 1860, p. 404); Dingl. polytechn. Journ. 1863, Bd. CLXIX, p. 318 und 1864, Bd. CLXXIII, p. 239; Chem. Centrbl. 1864, p. 732 und Artus' Vierteljahrsschr. für techn. Chemie etc. 1864, p. 305.

127) Dingl. polytechn. Journ. 1864, Bd. CLXXIV, p. 245; Chem. Centrbl. 1865, p. 206.

trotzenden Anilinfarben ziemlich lichtscheu sind, dürfte einer derartigen Verwendung kaum das Wort reden.

Zu diesem Verfahren von V. Kletzinsky bemerkt A. Fleischer ¹²⁸⁾ in Neisse Folgendes:

Wird eine concentrirte alkoholische Lösung von Fuchsin mit Dammarlack und Zinkweiss zusammengerieben, so erhält man einen rothen Farbkörper, der sich zum Druck auf Geweben sehr gut eignet und, dem Lichte ausgesetzt, auch sehr lange die rothe Farbe in derselben Intensität beibehält. Wird aber statt Dammarlack eine Mischung von diesem mit Oelfirniss, oder bloss letzteres angewandt, so verlieren mit solcher Farbe bedruckte Gewebe schon beim blossen Hängen im dunkeln Zimmer an Intensität der Farbe und werden, dem Lichte ausgesetzt, sehr rasch fast ganz entfärbt, auch dann, wenn der Firniss bei der Exposition schon getrocknet war. Selbst im verschlossenen Gefäss schwindet bei längerem Stehen der Masse allmählig die Farbe. Es dürfte also weniger die geringe Lichtbeständigkeit des Fuchsins, als vielmehr die rasche Zersetzung desselben bei Gegenwart von Firniss eine Verwendung der Anilinfarben in der Oelmalerei verhindern.

Um Fette und Oele mit Anilinroth zu verbinden, resp. zu färben, scheidet man nach E. Jacobsen ¹²⁹⁾ aus käuflichem Fuchsin (arsensaurem Rosanilin) zunächst die Base durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge oder durch Digestion mit Ammoniakflüssigkeit ab, wäscht, trocknet und trägt sie in Oelsäure (oder schmelzende Stearinsäure), so lange diese noch etwas davon auflöst, oder man bringt beide Körper in äquivalenten Verhältnissen zusammen. Ein Ueberschuss von Oelsäure verlangsamt das Trocknen des gefärbten Firnisses. Das öl- oder stea-

rinsaure Rosanilin löst sich leicht in Fetten oder Oelen und färbt, schon in äusserst geringen Mengen angewandt, dieselben intensiv roth, doch büsst dieses Roth in Fetten und Oelen viel von seiner Lebhaftigkeit ein und wird durch die reducirende Wirkung der Fettsäuren sehr bald blau; Stearin und das sonst so indifferente Paraffin, mit öl- oder stearinsäurem Rosanilin gefärbt, sehen aus demselben Grunde missfarbig blauroth oder schmutzig violett aus. Demnach ist das Anilinroth zum Rothfärben von Stearin- oder Paraffinkerzen nicht anwendbar, dagegen dürfte sich das ölsaure Rosanilin sehr gut zum Färben von Haarölen und Pomaden eignen.

Die Anilinfarben sind ferner zum Aquarelliren und Coloriren von Photographien ¹³⁰⁾ zu empfehlen, da sie alle Lasur- (nicht Körper-) Farben sind, mithin die photographische Zeichnung in ihren feinsten Conturen zur Geltung kommt: man verdünne sie nur sehr stark mit Wasser und vermeide beim Auftragen derselben die Conturen zu überschreiten, da einige dieser Farben sich nicht abwaschen lassen.

Die Anilinfarben in gerichtlich-chemischer Beziehung.

Die Anilinfarben, deren Schönheit und Lebhaftigkeit allgemeine Bewunderung erregt, sind in jüngster Zeit wiederholt für giftig erklärt worden und man geht sogar so weit, anzunehmen, dass das Tragen anilingefärbter Stoffe Gesundheitsstörungen hervorrufen könne. Diese Befürchtung ist jedoch nach den Untersuchungen Sauerwein's ¹³¹⁾ u. A. ungegründet.

128) Dingl. polytechn. Journ. 1865, Bd. CLXXV, p. 324

129) Aus dessen Chem.-techn. Repertorium, 1864, p. 17 in Dingl. polytechn. Journ. 1864, Bd. CLXXIV, p. 405 und Chem. Centrbl. 1865, p. 208.

130) Aus der Deutschen Industriezeitung, 1864, Nr. 46 in Dingl. polytechn. Journ. 1864, Bd. CLXXIV, p. 406.

131) Aus der Deutschen Industriezeitung 1863, Nr. 26 in Dingl. polytechn. Journ. 1864, Bd. CLXXII, p. 399. S. auch Hager's Pharm. Centrbl. 1865, p. 204.

Die Gefährlichkeit der Anilinfarben könnte sich nur auf das Anilinroth (sog. Fuchsin) beschränken, da Violett und Blau erst aus dem reinen, krystallisirten Fuchsin oder aus Rosanilin dargestellt werden.

Wie wir oben gesehen, wurde das Fuchsin anfänglich mittelst wasserfreien Zinnchlorids dargestellt, später verwandte man zur Gewinnung rother Anilinpigmente Quecksilbernitrate, Zweifach-Chlorkohlenstoff u. s. w., in neuerer Zeit aber bildet Arsensäure die oxydirende Substanz, welche das Anilin in Anilinroth umwandelt.

Beim Erhitzen des Anilins mit Arsensäure wird letztere durch theilweise Abgabe ($\frac{1}{3}$ nach Bolley) ihres Sauerstoffs zu arseniger Säure, einer allerdings toxischen Substanz, reducirt. Die fertige rohe Farbmasse zeigt im festen (concentrirten) Zustande einen goldgrünen Reflex, enthält neben dem rothen Farbstoff arsenige Säure, etwas unzersetzte Arsensäure und harzige Substanz. Nun wird aber der reine Farbstoff von den Fabricanten durch eine Reihe Operationen in krystallisirtem Zustande abgeschieden und bei dieser auf rationell wissenschaftliche Weise gehandhabten Abscheidung alles Arsen, mag es als Arsensäure oder arsenige Säure vorhanden sein, entfernt. Wol kommen auch unreine Producte im Handel vor — für den Färber und Drucker werden aber stets die theureren, dann auch besseren Sorten die vortheilhaftesten sein, da sie nicht nur einen schöneren Farbenton, sondern auch ein grösseres Färbvermögen besitzen. Erwägt man nun die ausserordentliche Färbekraft des Fuchsins¹³²⁾,

132) G. Schnitzer in Wien (Dingl. polytechn. Journ. 1862. Bd. CLXV, p. 56; Polyt. Centrbl. 1862, p. 1228 und Chem. Centrbl. 1863, p. 360) beschreibt ein Verfahren zur Werthbestimmung der violetten und rothen Anilinfarben: er vergleicht in der citirten Abhandlung das Färbvermögen verschiedener Proben von gleichem Geldwerth.

Die Bestimmung der Farbenintensität der Anilinpigmente von H. Schiff („Untersuchungen über metallhaltige Anilinderivate“ Berlin 1864 und Dingl. po-

so würde eine so sehr geringe Menge vom etwaigen Arsengehalt auf die gefärbten Zeuge kommen, dass es bei einer chemischen Untersuchung in kaum wägbarer Quantität zu ermitteln wäre, abgesehen davon, dass die Zeuge aus einer arsenhaltigen Farbflotte kein Arsen aufnehmen sollen. Es ist Sauerwein u. A. bei der Untersuchung fuchsingefärbter Stoffe mit dem Marshschen Apparat nicht gelungen, Arsen nachzuweisen. Für die Ungefährlichkeit der Anilinfarben spräche auch der Umstand, dass in den Färbereien und Fabriken bisher kein einziger Vergiftungsfall bekannt geworden, trotzdem die Arbeiter in denselben ja täglich mit den Farben in unmittelbare Berührung kommen. — Nur dort wäre Vorsicht nöthig, wo man Anilinroth zum Färben von Liqueuren oder Confitüren benutzt, da dasselbe möglicher Weise in flüssigem Zustande, wie es im Handel vorkommt, als rohe ungereinigte (ausser harzigen Substanzen auch Arsen enthaltende) Masse verwandt worden. —

Im Hinweis auf das in der beifolgenden Tabelle angegebene spectral-analytische Verhalten des Anilinroths und anderer rothen Farbstoffe erlaube ich mir zum Schluss, für forensisch-chemische Zwecke¹³³⁾ die Spectral-Reaction des Wirbelthier-Bluts anzu-

lytechn. Journ 1864, Bd CLXXI, p. 398) gründet sich auf die Spectral-Analyse. Er sucht dieselbe auf ein vergleichbares Maass zurückzuführen, indem er — ceteris paribus — beobachtet, bei welcher Verdünnung eine oder mehre dunkle Zonen (Absorptionsbänder) zuerst deutlich begrenzt hervortreten und bei welcher Verdünnung noch die letzten Spuren eines solchen Bandes sichtbar sind. Die Dicke der Schicht betrug in allen Versuchen einen Centimeter. — Der Merkwürdigkeit wegen führe ich hier die Bestimmung für die Lösung des Rosanilinetats, des gewöhnlichen Farbmateri als, an: die Farbe ist so intensiv, dass die dunkle Zone (zwischen D und E) erst bei einer Verdünnung von $\frac{1}{45\ 000}$ deutlich begrenzt erscheint; die letzten deutlichen Spuren traten bei $\frac{1}{100\ 000}$ auf, aber selbst bei $\frac{1}{150\ 000}$ ist die Lösung noch deutlich, wenn auch sehr schwach, rosa gefärbt.

133) Vgl. auch G. Valentin: Der Gebrauch des Spectroskops zu physiologischen und ärztlichen Zwecken, Leipzig 1862, pag. 61, 73 und 94 und F. Hoppe, in Virchow's Archiv für patholog. Anat. und Phys., 1862, Bd. XXIII, p. 446 f.

führen. Die Unterscheidung des Blutroths von Fuchsin ist bei einiger Uebung nicht schwer. Sehr verdünnte Blutlösungen charakterisiren sich durch zwei bestimmte, zwischen den Fraunhofer'schen Linien D und E liegende dunkle Bänder, deren erstes gleich hinter der Natronlinie von Scalenstrich 44—47 einen Theil des Gelb deckt, während das zweite rechts von Scalenstrich 55—60 einen Theil des Grün verdunkelt. Durch Kalizusatz verschwinden dieselben und sind durch nachfolgenden Säurezusatz nicht wieder herstellbar. Abgesehen davon, dass die durch Blut erzeugten Absorptionsbänder durch verschiedene Reagentien mannigfache Veränderung erleiden, unterscheiden sie sich auch noch dadurch von der Fuchsin-Reaction, dass die Blutbänder selbst dann noch auftreten, wenn auch die Flüssigkeit dem freien Auge nicht mehr gefärbt erscheint, während die Fuchsinlösung selbst dann, wenn keine Spectral-Reaction mehr sichtbar ist, sich doch noch schwach, aber deutlich rosa gefärbt zeigt.



Reactions-Tabelle der gebräuchlichsten Anilinfarbstoffe und ihrer Surrogate.

Fl. = Flüssigkeit. — N. = Niederschlag.

Reagentien.	Anilinfarbstoffe:			Alizarin ³⁾ (alkoholische Lösung).	Farbhölzer:		Beerensäfte: 1. Ribes nigrum. 2. Vaccin. Myrtill. u. a.	Indigcarmin (wässrige Lösung).
	Roth	Violett	Blau		Fernambukholz	Campechenholz		
	in verdünnter alkoholischer Lösung.				in alkoholischem Auszuge.			
Fixe Alkalien { a) Kali. b) Ammoniak.	Fl. hellroth, durch Erhitzen entfärbt; auf Säurezusatz die ursprüngliche Farbe.	a) Fl. rothbraun; erhitzt: orangegelb; durch HCl blau. b) Fl. tiefviolettblau; erhitzt: entfärbt; durch A violettroth.	a) Fl. hell violettblau; erhitzt: hellroth; durch HCl blau. b) Fl. violettroth; erhitzt: entfärbt; durch A blau.	Fl. kalt u. warm tief purroth; durch HCl hellgelb unter Alizarinfällung.	Fl. violettbraun; auf Wasserzusatz rosenroth.	Fl. dunkelviolettblau, stark verdünnt: violettroth.	Fl. lauch- bis smaragdgrün; erhitzt: dunkelbraungelb; durch Säuren roth.	a) Fl. braun gelb; durch NO ₅ blau, dann orangegelb; durch HCl blau. b) Fl. smaragdgrün; erhitzt: blau; durch NO ₅ violettblau
Kohlensaure Alkalien { a) Kali. b) Ammoniak.	Fl. unverändert, erhitzt: schwach violettroth; auf Säurezusatz hellroth.	Fl. unverändert; erhitzt: purpurroth; durch HCl blau.	a) Fl. schwach gefärbt; erhitzt: farblos; durch HCl hellblau. b) Fl. unverändert; erhitzt: hellroth, fast farblos; durch HCl lasurblau.	Fl. wie bei den fixen Alkalien, doch weniger intensiv gefärbt.	Fl. braunroth.	Fl. carmosin- bis purpurroth.	Fl. trübe, grün; auf Säurezusatz wieder roth.	Unverändert.
Erd-Alkalien { a) Barythydrat. b) Kalkhydrat.	Fl. unverändert, nach dem Erwärmen hellgelb; auf Säurezusatz wieder roth	Fl. purpurroth; erhitzt: hellbraunroth; durch HCl tief lasurblau.	Fl. hellroth; erhitzt: fast entfärbt (mit einem Stich in Rosa); durch HCl blau.	Fl. intensiv violettroth; N. bräunlichroth (Florentinerlack ähnlich), in NH ₃ mit violetter Farbe löslich.	Fl. schön violettroth, nach einiger Zeit schwarzbrauner N.	Fl. hellviolett; N. dunkelviolett.	Fl. gelblich-grün; erhitzt: hellgelb; nach längerem Stehen geringer bräunlich-gelber N.	a) Fl. gelblich grün; N. dunkelgrün; erhitzt: Fl. farblos. N. hellgrün, durch NO ₅ goldgelb gelöst. b) Fl. smaragdgrün; durch HCl blau.
Aluminate { a) Schwefelsäure } Thonerde. b) Essigsäure	Fl. unverändert (ins Violette spielend) -gelatinös.	Fl. unverändert (blauviolett); erhitzt: carmoisinroth; N. dunkelviolettblau, löslich in Alkohol.	Unverändert (gelatinös).	Fl. unverändert; durch NH ₃ schön purpurrother N. von Alizarinthonerde, in KO löslich.	Fl. schmutzig braunroth; erhitzt: geringer braunrother N.	Fl. purpurviolett, nach einiger Zeit einen dunkelvioletten N. absetzend.	a) Unverändert. b) Fl. schön violettblau; gekocht: graublau (gelatinös).	Fl. unverändert (gelatinös).
Chromate { a) Einfach- } chroms. Kali. b) Doppelt-	Fl. orange- bis trübe braunroth.	Fl. bräunlich-orangegelb; N. schwarzbraun.	Fl. grasgrün; erhitzt: geringer bräunlich-schwarzer N; Fl. goldgelb.	Fl. dunkel orangeroth.	Fl. röthlichbraun.	Fl. schön roth, durch Schütteln bräunlich, durch Kochen einen grünlichen N. absetzend, Fl. gelblich braun.	Fl. grünlich-braungelb, durch HCl orangegelb.	Fl. smaragdgrün; durch HCl gelblichbraun.
Metallsalze { a) Eisenchlorid. b) Basisch-essigs. Bleioxyd.	Fl. braungelb.	Fl. trübe grün, dann grünlichgelb mit dunkelblauem N.; erhitzt: hellgelb, N. geringer.	Fl. citronengelb; N. grün. nach dem Erhitzen reichlicher.	Fl. dunkel braungelb.	Fl. braunroth.	Fl. bläulichgrün.	Fl. bräunlich-grüngelb.	Fl. grasgrün; erhitzt: gelblichbraun; durch HCl schön hellgrün.
Mineralsäuren { a) Schwefelsäure b) Salzsäure ¹⁾ c) Salpetersäure	Fl. unverändert (der entstandene N. löst sich durch A mit rother Farbe)	Fl. purpurroth, nach einiger Zeit blau-violetter N.	Fl. unverändert; erhitzt: violettroth.	Fl. schmutzig braunroth; der N. in A mit gelber Farbe löslich.	Fl. rothbraun; N. tief violettroth.	Fl. schön violettblau.	Fl. hellgelb; N. graugrün, in NO ₅ löslich mit granatrother Farbe.	Fl. hellblau; erhitzt: N. schmutzigblau, in NO ₅ löslich mit orangegelber Farbe.
	bedingen im verdünnten Zustande orange-gelbe Färbung der Fl., die auf Zusatz von fixen Alkalien wiederum schön roth wird.	verändern die violette Farbe der Lösung des Farbstoffs in eine prachtvoll tiefblau e; nach mehrtägigem Stehen setzt sich unter Entfärbung der Fl. ein Berlinerblau ähnlicher N. ab	Fl. bräunlich gelbroth; durch NH ₃ wieder blau, im Ueberschuss desselben entfärbt.	Unverändert.	Fl. blutroth; durch Verdünnen mit Wasser Alizarin-Fällung.	Fl. kirschroth.	Fl. purpurroth, später braunroth.	Fl. carmoisin- bis orangeroth.
Spectral-analytisches Verhalten (cf. p. VIII).	Von Scalenstrich 20-36 roth und orange. Die übrigen Spectralfarben absorbirt.	Von 16-27 purpurrothes bis oranges Band ²⁾ .	Von 14-26 purpurrothe bis tief orangene, von 70-130 eine dunkelblaue bis ultraviolette Zone.	Mit Kalilösung versetzt: von 24-36 purpurroth mit orangegelbem Saum; von 45-56 gelblichgrün bis tief grasgrün.	Von 18-30 purpurn; auf Kalizusatz von 18-29 purpurn und tief orange.	Von 19-35 purpurn bis orange; auf Kalizusatz von 18 bis 25 nur purpurn.	Fl. orange-gelb; erhitzt: hellgelb; auf Kalizusatz bleibt sie hellgelb.	Fl. unverändert, erhitzt: orangegelb; auf Kalizusatz unverändert.
							1) Von 25-42 purpurroth mit grünlichgelbem Saume. 2) Von 19-30 carmoisinrothes Band.	Von 15-22 rothe, von 60 bis 120 grüne bis ultraviolette Nuance.

1) J. J. Pohl (Dingl. polytechn. Journ 1864, Bd. CLXXIII, p. 211) findet in der (verdünnten u. concentrirten) Salzsäure ein einfaches u. sicheres Erkennungsmittel auf Gespinnsten u. Geweben fixirter Anilinfarben.
 2) Das Anilinviolett verhält sich spectral-analytisch wie ein Gemenge von Anilinblau u. Anilinroth von gleichem Farbenton.
 3) Dargestellt nach der von E. Schunk (Liebig's Annalen 1848, Bd. LXVI, p. 176 f) angegebenen Methode.

Berichtigungen.

Pag. V, Zeile 14 v. u. lies: Benzylamin, Tolyl-amin oder Xylilamin, Cumylamin,
Cynylamin — statt Toly-lamin, Xylilamin, Cu-
milamin, Cymolamin.

"	VI	"	17 v. o.	"	„Schlüssel“ statt Schüssel.
"	7	"	2 v. o.	"	„Aethylenchlorürs“ statt Aethylenchlorids.
"	9	"	2 v. o.	"	„weltere“ statt weiteren.
"	10	"	13 v. o.	"	„Base“ statt Basen.
"	12	"	16 v. o.	"	„in“ statt im.
"	—	"	24 v. o.	"	„unlösliche“ statt unlösliche.
"	14	"	19 v. o.	zu streichen:	„heissen“.
"	17	"	8 v. o.	lies:	„Destillationsapparat“.
"	—	"	14 v. u.	zu streichen:	„Kohlensäure“.
"	18	"	11 v. u.	lies:	„salpetersauren Antimonoxyds (?)“.
"	22	"	6 v. o.	"	„Maasse“ statt Masse.
"	24	"	24 v. u.	"	„1860“ statt 1970.
"	37	"	17 v. u.	"	„ $2(\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_3) + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{O}_3$ “.
"	45	"	2 v. o.	"	„Jod-Metalle“ statt Jod-Metallen“.
"	—	"	2 v. u.	"	„Antimonnitrat (?)“.
"	59	"	16 v. u.	"	„dunkelpurpurrothen“.

Thesen.

1. Die Anilinfarben sind nicht giftig.
 2. Die Fabrication der Anilinfarben ist für die Arbeiter gefährlich.
 3. Die Pharmacie ist eine angewandte Naturwissenschaft.
 4. Die Anwendung im Vacuo dargestellter Extracte ist allein zulässig.
 5. Alle Chromogene sind Glukoside.
 6. Von der Anwendung der derivirten Ammoniake sind die günstigsten Erfolge für die Therapie zu erwarten.
-