



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### **Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### **About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

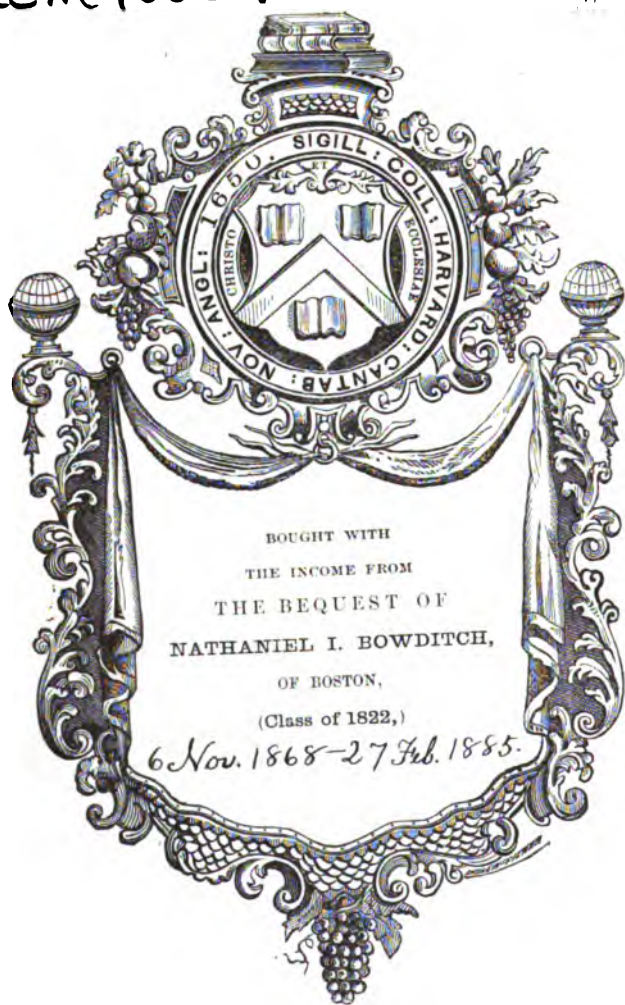
## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



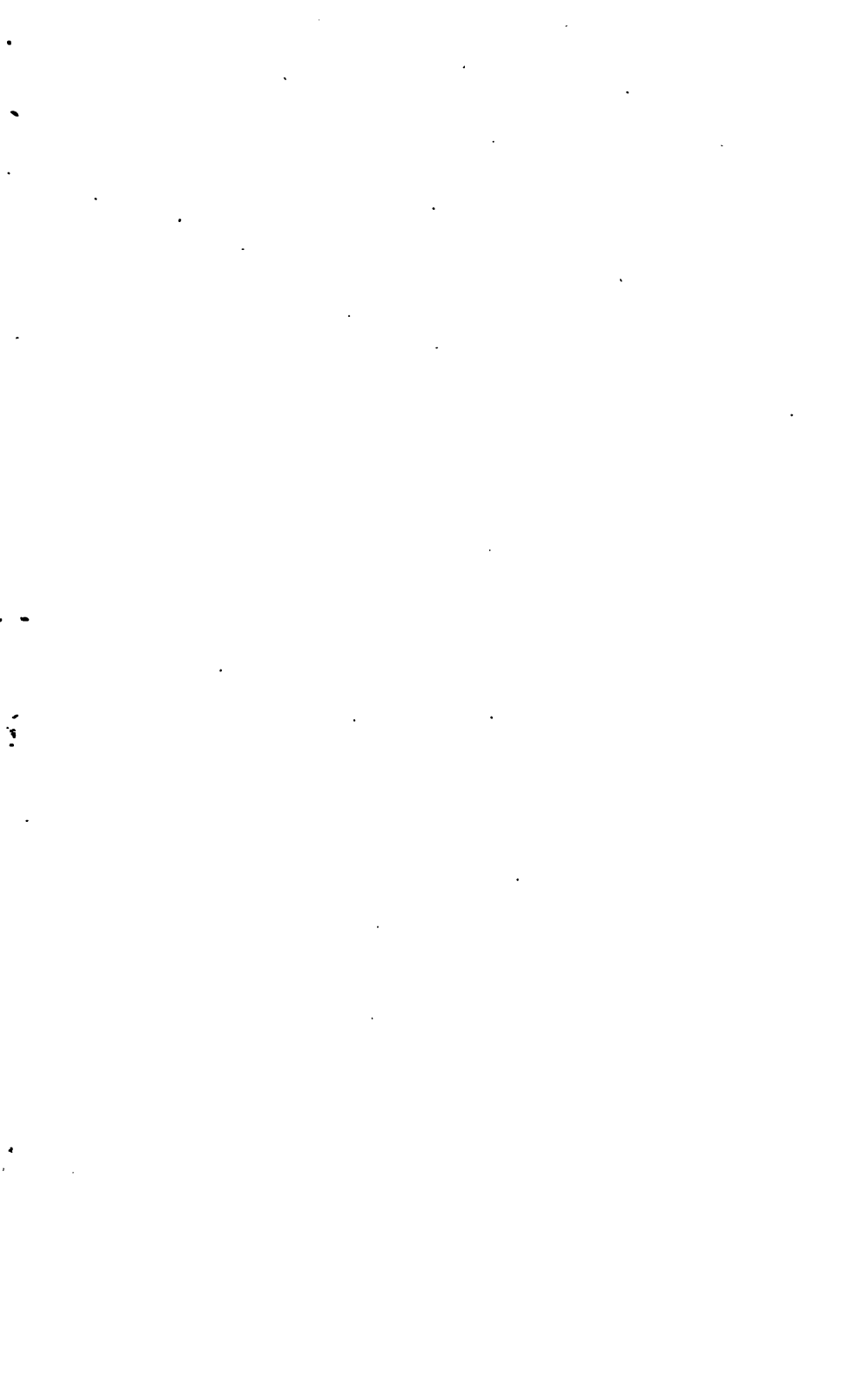
Chem 7005.1

1868  
115



SCIENCE CENTER LIBRARY













V. 1

/

Handbuch  
der  
chemischen Technologie.

In Verbindung  
mit  
mehrerem Gelehrten und Technikern bearbeitet

und herausgegeben  
von  
Dr. P. A. Bolley und Dr. A. Birnbaum.

Nach dem Tode der Herausgeber fortgesetzt  
von  
Dr. C. Engler,  
Geheimrath und Professor der Chemie an der technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Acht Bände, die meistens in mehrere Gruppen zerfallend.

Fünften Bandes erste Gruppe:

Die Ueerfarbstoffe.

Erster Theil.

Bearbeitet von  
Dr. P. A. Bolley und Dr. Emil Kopp.

Mit eingedruckten Abbildungen.

---

Braunschweig,  
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.  
1867 — 1874.

Die  
Theerfarbstoffe.

Begonnen von

Dr. P. A. Bolley und Dr. Emil Kopp,  
weiland Professoren am eidgenössischen Polytechnicum in Zürich.

Fortgesetzt unter Mitwirkung von

Dr. R. Gnehm,  
Professor am eidgenössischen Polytechnicum in Zürich

von

Dr. Richard Meyer,  
Professor an der Herzogl. technischen Hochschule in Braunschweig.

Mit eingedruckten Abbildungen.

Erster Theil.

Bearbeitet von

Dr. P. A. Bolley und Dr. Emil Kopp.

---

Braunschweig,  
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.  
1867 — 1874.

807  $\frac{20}{3}$

~~34.154~~

Chem 7005.1

1868, ser. 6 - 1885, Feb. 27.

Bowditch transl.

---

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Uebersetzung in fremde Sprachen,  
vorbehalten.

---

## V o r w o r t.

---

Das Werk, welches unter dem Titel „Die Theerfarbstoffe“ dem chemischen Publikum nunmehr abgeschlossen übergeben wird, hat eine lange und wechselvolle Geschichte hinter sich. Seine ersten beiden Lieferungen (S. 1 bis 350) stammten noch aus der Feder von P. Volley und erschienen in den Jahren 1867 und 1870. Bald darauf wurde der Begründer des Werkes durch den Tod von seiner Arbeit abgerufen. — Nicht glücklicher darin war sein Nachfolger E. Kopp, aus dessen Hand die dritte Lieferung (S. 351 bis 536) 1874 hervorging. — Einige Jahre nach des Letzteren Tode übernahm der Unterzeichnete die Fortsetzung des Werkes. Er gab die vierte und fünfte Lieferung (S. 537 bis 1178) 1880 bezw. 1883 heraus.

Aber noch einmal haben äußere Umstände eine unerwünschte Störung herbeigeführt. Im Jahre 1885 sah sich der Unterzeichnete durch unabweisbare Pflichten genöthigt, die Vollendung seiner Arbeit anderen Händen anzuvertrauen. Allein die hieran geknüpften Erwartungen erfüllten sich nicht. Das Buch blieb liegen und seine Fertigstellung wurde von Jahr zu Jahr mehr in Frage gestellt.

Nach längerer Zeit von der Verlagsbuchhandlung aufgefordert, die Bearbeitung von Neuem zu übernehmen, hat der Unterzeichnete geglaubt, sich dieser Aufgabe als einer Ehrenpflicht nicht entziehen zu dürfen. Aber erst im Jahre 1895 war es möglich, die sechste Lieferung (S. 1179 bis 1428) dem Buchhandel zu übergeben. — Ihr ist nunmehr die siebente (S. 1429 bis 1791), und damit der Abschluß des ganzen Werkes gefolgt. Bei der Fertigstellung dieser letzten Lieferung hat in dankenswerther Weise Herr Prof. Dr. R. Gnehm in Zürich mitgewirkt, indem er sich bereit finden ließ, die Neubearbeitung der ihm durch langjährige Praxis vertrauten Anthracenfarbstoffe zu übernehmen.

\*

Die Herausgabe des ganzen Werkes hat somit einen Zeitraum von 30 Jahren erfordert. Bei den rapiden Fortschritten des geschilderten Industriezweiges konnte es nicht fehlen, daß bei der Abfassung der einzelnen Lieferungen der Charakter des Werkes sich wesentlich änderte; ja selbst der Plan des Ganzen ist im Laufe der Zeit ein anderer geworden. Der ursprüngliche Titel lautete: „Chemische Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern“. Hiernach sollte es ein Lehrbuch des chemischen Theils der Textilindustrie werden; die Beschreibung der Farbstoffe und ihre Erzeugung stellten sich gewissermaßen als Einleitung dar. Allmählig aber wurde die Nebensache zur Hauptsache; auch die natürlichen Farbstoffe, welche ja in der technischen Entwicklung von den künstlich aus dem Theer erzeugten Farbstoffen so weit überflügelt wurden, traten bei der literarischen Verarbeitung gegen die letzteren zurück.

Den so veränderten Verhältnissen mußte auch ein neuer Titel entsprechendem Ausdruck geben. Wenn dieser nun nicht in aller Strenge alle in dem Werke behandelten Gegenstände umfassen konnte, so schien es zweckmäßig, ihn lieber etwas zu eng als im Gegentheile zu weit zu fassen. Möge nun der kurze Abriss der Textilfasern, der Mineralfarbstoffe und der natürlichen Farbstoffe des Thier- und Pflanzenreiches, welche zusammen nur einen verhältnißmäßig kleinen Theil des Werkes ausmachen, gewissermaßen als Einleitung zum Ganzen betrachtet werden.

Nachdem im Laufe des letzten Decenniums eine Anzahl vortrefflicher Lehr- und Handbücher der Theerfarbenindustrie erschienen ist, schien es nicht nothwendig, in den letzten beiden Lieferungen den Stoff mit der gleichen Ausführlichkeit in den einzelnen Thatfachen zu behandeln wie in den früheren Theilen. Die Eigenschaften der besprochenen Körper wurden zuletzt nur soweit angeführt, als zu ihrer Charakteristik erforderlich war, Darstellungsmethoden — abgesehen von den eigentlichen Fabricationsverfahren — meist nur in großen Umrissen, und mehr ins Einzelne gehende Beschreibungen nur da gegeben, wo es wünschenswerth erschien, sie als Beispiele anzuführen.

Zur näheren Erläuterung der technischen Methoden dient eine Anzahl Zeichnungen, welche zum größten Theile in den Text eingedruckt sind und meist die Darstellung einzelner Apparate der Farbenindustrie zum Gegenstande haben. Ihnen reihen sich vier Tafeln an, welche im Gegensatz zu den Textfiguren schematische Darstellungen ganzer Fabricationszweige enthalten. Der Unterzeichnete verdankt die Originale zu denselben der Freundlichkeit der Anilinfarbenfabrik von Leop. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.; einige kurze Erläuterungen zu diesen Tafeln finden sich am Schluß des Werkes. Die genannte Firma hatte die Güte, die reproducirten Zeichnungen sowie die Erläuterungen vor der Drucklegung

einer Durchsicht zu unterwerfen, wofür ihr auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen sei.

Nach der Zeit seiner Herausgabe gliedert sich das ganze Werk in drei Theile: I. 1867 bis 1874; II. 1880 bis 1883; III. 1895 bis 1897. Dieser Umstand machte zahlreiche Nachträge erforderlich und hatte daher zur Folge, daß ein und derselbe Gegenstand oft an verschiedenen Stellen besprochen ist. Der hierdurch entstehenden Erschwerung für die Orientirung soll durch ein ausführliches systematisches Inhaltsverzeichnis und ein alphabetisches Sachregister begegnet werden.

So hofft der Unterzeichnete, daß das Werk, trotz seines mehrmals unterbrochenen und auf einen langen Zeitraum ausgedehnten Erscheinens — in gewissem Sinne vielleicht dadurch umsomehr — für die Geschichte der Theerfarbstoffe und der damit in Zusammenhang stehenden wissenschaftlichen Forschung nicht ohne Interesse sein wird.

Braunschweig, im April 1897.

Richard Meyer.









N. 1

/

Handbuch  
der  
Chemischen Technologie.

In Verbindung  
mit  
mehrerer Gelehrten und Technikern bearbeitet

und herausgegeben  
von  
Dr. P. A. Bolley und Dr. R. Birnbaum.

Nach dem Tode der Herausgeber fortgesetzt  
von  
Dr. C. Engler,  
Geheimrath und Professor der Chemie an der technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Acht Bände, die meistens in mehrere Gruppen zerfallend.

Fünften Bandes erste Gruppe:

Die Theerfarbstoffe.

Erster Theil.

Bearbeitet von  
Dr. P. A. Bolley und Dr. Emil Rupp.

Mit eingedrucktten Abbildungen.

---

Braunschweig,  
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.  
1867 — 1874.

Die

# Cherfarbstoffe.

Begonnen von

Dr. P. A. Bolley und Dr. Emil Rupp,  
weiland Professoren am eidgenössischen Polytechnicum in Zürich.

Fortgesetzt unter Mitwirkung von

Dr. R. Gnehm,  
Professor am eidgenössischen Polytechnicum in Zürich

von

Dr. Richard Meyer,  
Professor an der Herzogl. technischen Hochschule in Braunschweig.

Mit eingedruckten Abbildungen.

Erster Theil.

Bearbeitet von

Dr. P. A. Bolley und Dr. Emil Rupp.

---

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1867 — 1874.

807 <sup>20</sup>/<sub>3</sub>

~~34,154~~

Chem 7005.1

1868, n. ser. 6 - 1885, Feb. 27.  
Browditch bequest.

---

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Uebersetzung in fremde Sprachen,  
vorbehalten.

---

## V o r w o r t.

---

Das Werk, welches unter dem Titel „Die Theerfarbstoffe“ dem chemischen Publikum nunmehr abgeschlossen übergeben wird, hat eine lange und wechselvolle Geschichte hinter sich. Seine ersten beiden Lieferungen (S. 1 bis 350) stammten noch aus der Feder von P. Volley und erschienen in den Jahren 1867 und 1870. Bald darauf wurde der Begründer des Werkes durch den Tod von seiner Arbeit abgerufen. — Nicht glücklicher darin war sein Nachfolger E. Kopp, aus dessen Hand die dritte Lieferung (S. 351 bis 536) 1874 hervorging. — Einige Jahre nach des Letzteren Tode übernahm der Unterzeichnete die Fortsetzung des Werkes. Er gab die vierte und fünfte Lieferung (S. 537 bis 1178) 1880 bezw. 1883 heraus.

Aber noch einmal haben äußere Umstände eine unerwünschte Störung herbeigeführt. Im Jahre 1885 sah sich der Unterzeichnete durch unabweisbare Pflichten genöthigt, die Vollenbung seiner Arbeit anderen Händen anzuvertrauen. Allein die hieran geknüpften Erwartungen erfüllten sich nicht. Das Buch blieb liegen und seine Fertigstellung wurde von Jahr zu Jahr mehr in Frage gestellt.

Nach längerer Zeit von der Verlagsbuchhandlung aufgefordert, die Bearbeitung von Neuem zu übernehmen, hat der Unterzeichnete geglaubt, sich dieser Aufgabe als einer Ehrenpflicht nicht entziehen zu dürfen. Aber erst im Jahre 1895 war es möglich, die sechste Lieferung (S. 1179 bis 1428) dem Buchhandel zu übergeben. — Ihr ist nunmehr die siebente (S. 1429 bis 1791), und damit der Abschluß des ganzen Werkes gefolgt. Bei der Fertigstellung dieser letzten Lieferung hat in dankenswerther Weise Herr Prof. Dr. R. Gnehm in Zürich mitgewirkt, indem er sich bereit finden ließ, die Neubearbeitung der ihm durch langjährige Praxis vertrauten Anthracenfarbstoffe zu übernehmen.

Die Herausgabe des ganzen Werkes hat somit einen Zeitraum von 30 Jahren erfordert. Bei den rapiden Fortschritten des geschilderten Industriezweiges konnte es nicht fehlen, daß bei der Abfassung der einzelnen Lieferungen der Charakter des Werkes sich wesentlich änderte; ja selbst der Plan des Ganzen ist im Laufe der Zeit ein anderer geworden. Der ursprüngliche Titel lautete: „Chemische Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern“. Hiernach sollte es ein Lehrbuch des chemischen Theils der Textilindustrie werden; die Beschreibung der Farbstoffe und ihre Erzeugung stellten sich gewissermaßen als Einleitung dar. Allmählig aber wurde die Nebensache zur Hauptsache; auch die natürlichen Farbstoffe, welche ja in der technischen Entwicklung von den künstlich aus dem Theer erzeugten Farbstoffen so weit überflügelt wurden, traten bei der literarischen Verarbeitung gegen die letzteren zurück.

Den so veränderten Verhältnissen mußte auch ein neuer Titel entsprechendem Ausdruck geben. Wenn dieser nun nicht in aller Strenge alle in dem Werke behandelten Gegenstände umfassen konnte, so schien es zweckmäßig, ihn lieber etwas zu eng als im Gegentheile zu weit zu fassen. Möge nun der kurze Abriß der Textilfasern, der Mineralfarbstoffe und der natürlichen Farbstoffe des Thier- und Pflanzenreiches, welche zusammen nur einen verhältnißmäßig kleinen Theil des Werkes ausmachen, gewissermaßen als Einleitung zum Ganzen betrachtet werden.

Nachdem im Laufe des letzten Decenniums eine Anzahl vortrefflicher Lehr- und Handbücher der Theerfarbenindustrie erschienen ist, schien es nicht nothwendig, in den letzten beiden Lieferungen den Stoff mit der gleichen Ausführlichkeit in den einzelnen Thatsachen zu behandeln wie in den früheren Theilen. Die Eigenschaften der besprochenen Körper wurden zuletzt nur soweit angeführt, als zu ihrer Charakteristik erforderlich war, Darstellungsmethoden — abgesehen von den eigentlichen Fabricationsverfahren — meist nur in großen Umrissen, und mehr ins Einzelne gehende Beschreibungen nur da gegeben, wo es wünschenswerth erschien, sie als Beispiele anzuführen.

Zur näheren Erläuterung der technischen Methoden dient eine Anzahl Zeichnungen, welche zum größten Theile in den Text eingedruckt sind und meist die Darstellung einzelner Apparate der Farbenindustrie zum Gegenstande haben. Ihnen reihen sich vier Tafeln an, welche im Gegensatz zu den Textfiguren schematische Darstellungen ganzer Fabricationszweige enthalten. Der Unterzeichnete verdankt die Originale zu denselben der Freundlichkeit der Anilinfarbenfabrik von Leop. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.; einige kurze Erläuterungen zu diesen Tafeln finden sich am Schlusse des Werkes. Die genannte Firma hatte die Güte, die reproducirten Zeichnungen sowie die Erläuterungen vor der Drucklegung



einer Durchsicht zu unterwerfen, wofür ihr auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen sei.

Nach der Zeit seiner Herausgabe gliedert sich das ganze Werk in drei Theile: I. 1867 bis 1874; II. 1880 bis 1883; III. 1895 bis 1897. Dieser Umstand machte zahlreiche Nachträge erforderlich und hatte daher zur Folge, daß ein und derselbe Gegenstand oft an verschiedenen Stellen besprochen ist. Der hierdurch entstehenden Erschwerung für die Orientirung soll durch ein ausführliches systematisches Inhaltsverzeichnis und ein alphabetisches Sachregister begegnet werden.

So hofft der Unterzeichnete, daß das Werk, trotz seines mehrmals unterbrochenen und auf einen langen Zeitraum ausgedehnten Erscheinens — in gewissem Sinne vielleicht dadurch umsomehr — für die Geschichte der Theerfarbstoffe und der damit in Zusammenhang stehenden wissenschaftlichen Forschung nicht ohne Interesse sein wird.

Braunschweig, im April 1897.

Richard Meyer.



# Inhaltsverzeichnis.

Erster Theil. 1867 — 1874.

## Erster Abschnitt.

Einleitung . . . . .	Seite 1
----------------------	------------

### Die Spinnfasern.

Baumwolle . . . . .	2
Lein oder Flachs . . . . .	7
Hanf, Keffelfaser, Chinagrass, Manilahanf, Neuseeländ. Flachs . . . . .	18
Wolle . . . . .	20
Seide . . . . .	25

## Zweiter Abschnitt.

### Die im Pflanzen- und Thierkörper vorkommenden Farbstoffe.

A. Gelbe Pflanzenfarbstoffe . . . . .	44
Gelbholz 44. — Fisettholz, Fustitholz 53. — Gelbbeeren 54. — Duer-citronrinde 58. — Bau 65. — Wurzel und Holz des Berberitzenstrauches 66. — Burrée 68. — Curcuma 69. — Chinesische Gelbbeere 70. — Die chinesischen Gelbshoten 70.	
B. Grüne Farbstoffe . . . . .	71
Blattgrün 71. — Chinesisch-Grün oder So-Kao 75.	
C. Rother Farbstoffe . . . . .	77
Rothholz (Fernambutholz, Sapanholz, Martbaholz, Brasilietholz) 77. — Safflor 79. — Safflorcarmin 83. — Orlean 85. — Cochenille 87. — Kermes 93. — Lac Dye 93. — Santelholz 95. — Krapp 97. — Technische Präparate des Krapp: Garancin, Garanceuz, Alizarin des Handels oder Pincosfin, Krappblumen, „Alizarine verte“ 117.	
D. Violette Farbstoffe . . . . .	126
Flechtenfarbstoffe 126. — Aus Flechten bereitete Präparate: Orseille, Persio oder Cudbear, Orseilleextract, echte Orseille 138. — Alkanna 143.	
E. Blaue Farbstoffe . . . . .	144
Blauholz oder Campecheholz 144. — Indigo 150. — Technische Präparate aus Indigo, die in der Färberei dienen: Indigcarmin, Indigpurpur 173. — Indigmühlen 177.	

F. Die in der Färberei und dem Zeugdruck dienenden Gerbstoffe .	182
Galläpfel, chinesische Galläpfel	182.
Knopperrn	184.
Sumach	185.
Rinden	186.
Bablah und Dividivi	186.
Rhyzobolanen	186.
Seerosenwurzel	187.
Catechu	187.
Gerbstoffen	188.
Gallussäure	193.
Pyrogallussäure	196.
Ellagsäure	197.
Catechugerbstoffen	197.
Catechusäure (Catechin)	198.
Anhang zu den Gerbstoffen	200.

### Dritter Abschnitt.

## Die künstlich erzeugten Farbstoffe.

### I. Künstlich erzeugte organische Farbstoffe.

#### Erstes Capitel.

A. Die Theerfarben . . . . .	203
Der Theer	203.
Der Steinkohlentheer	204.
Die Aufbereitung des Theeres	207.
Das Entwässern des Theeres	207.
Die Rectification, das Umdestilliren des Theeres	208.
Bauchige gußeiserne Kessel	211.
Liegende Kessel	212.
Eine stehende cylindrische Schmiedeeiserne Blase	213.
Der Betrieb	217.
Der Vorlauf	221.
Die zweite Destillation	222.
Die leichten Oele	222.

#### Zweites Capitel. Phenylsäure.

Homologe und Derivate derselben . . . . .	229
Die Phenylsäure, Phenol, Carbonsäure	229.
Anhang zur Phenylsäure: Rosolsäure	240.
Corallin oder Päonin	243.
Phenizienne	244.
Kressol . . . . .	246

#### Drittes Capitel. Benzol.

Homologe und Derivate . . . . .	247
Benzol	247.
Toluol	250.
Xylol	251.
Cumol	252.
Cymol	252.
Verbindungen und Derivate des Benzols und seiner Homologen: Nitrotoluole, Nitroxylole, Nitrocumol . . . . .	253
Darstellung des Nitrobenzols des Handels . . . . .	256
Andere stickstoffhaltige (Azos- und Amido-) Derivate des Benzols und seiner Homologen: Anilin . . . . .	261
Verbindungen des Anilins . . . . .	266
a. Eigentliche Salze	266.
b. Additionsalze des Anilins, sogenannte Metallanilide	267.
Substitutionsproducte des Anilins . . . . .	269
a. Einatomige Alkoholradicale an der Stelle von Wasserstoff im Ammoniakrest	269.
b. Säureradicalc an der Stelle des Wasserstoffs im Ammoniakrest, Anilide	271.
c. Vertretung des Wasserstoffs im Ammoniakrest durch andere Radicale, aus Kohlen- und Wasserstoff zusammengesetzt	271.
d. Vertretung des Wasserstoffs im Radical	272.
Phenylendiamin . . . . .	274
Toluidin. — Verbindungen und Derivate des Toluidins: Acetoltuidin, Pseudotoluidin . . . . .	275

Xylidin . . . . .	278
Cumidin . . . . .	279
Fabrikmäßige Darstellung des Anilins des Handels . . . . .	279

Seite

Die aus dem Anilin und seinen Homologen entstehenden Farbstoffe.

Rothge Farbstoffe . . . . . 284

Geschichtliches 284. — Die Fabrication des gewöhnlichen Anilinroth (Fuchsin) 287. — a. Anwendung von Arsenik 287. — Darstellung der Schmelze 287. — Das Ausziehen des Farbstoffes aus der Rohschmelze 292. — Ausbeute 294. — Zusammensetzung und Eigenschaften des Anilinroths, Vorgang bei dessen Bildung 294. — Rosanilinverbindungen: a. Salze des Rosanilins 296. b. Derivate des Rosanilins:  $\alpha$ . Wasserstoff erzeugt durch einatomige Alkoholradicale 297. —  $\beta$ . Wasserstoff erzeugt durch entsprechende Moleküle von Phenyl oder Homologen desselben 298. —  $\gamma$ . Reductionsproducte des Rosanilins 298. —  $\delta$ . Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Rosanilin 298. — Der harzartige Rückstand von der Fuchsinfabrication: Chrysanilin 299. — Mauvanilin 300. — Gerise 302. — Die arsenigen Laugen, Rückstände von der Fuchsinbereitung 302. — b. Fabrication von Roth mittelst Quecksilbersalzen 303. — c. Coupier's Fabrication von Roth 304. — Die Eigenschaften der verschiedenen rothen Farbstoffe 306. — Geranostin 307.

Blaue Farbstoffe . . . . . 308

1. Phenylirte Rosanilinblau: Lyoner Blau 309. — Die Beschädigung 311. — Extraction des blauen Farbstoffes aus der Schmelze 313. — Die unmittelbaren Blau 313. — Gereinigtes Blau 313. — Lichtblau 314. — In Wasser lösliches Blau 314. — Der Vorgang bei der Bildung des phenylirten Rosanilinblaus und seine Zusammensetzung 316. — 2. Diphenylaminblau 317. — Toluidinblau 318. — Triphenylrosotoluidin. Coupier's Blau 318. — Pariser Blau 319. — Aldehydblau 319. — Mühlhauser Blau 320. — Azurin 320. — Azulin 320.

Violette Farbstoffe . . . . . 321

1. Phenylirte violette Farbstoffe 322. — 2. Die methylirten und äthylirten Violette 323. — 3. Pariser Violett, Violet de Paris 326. — 4. Die violetten Farbstoffe durch oxydirende Mittel erhalten 328. — Andere Methoden der Erzeugung von Anilinviolett durch oxydirende Mittel 331.

Grüne Farbstoffe . . . . . 334

Aldehydgrün 334. — Hofmann's Grün, Jodgrün, Jodäthylgrün 336.

Gelbe und braune Farbstoffe . . . . . 340

Braun aus Rosanilin und reducirenden Substanzen 340. — Anilinsgelb 343. — Phenylbraun 345.

Schwarze und graue Farbstoffe, Anilinschwarz . . . . . 346

Viertes Capitel.

Naphthalin . . . . . 351

Verbindungen und Derivate des Naphthalins . . . . . 354

Nitronaphthalin 354. — Nitrooxynaphthalinsäure 355. — Naphthazarin 356. — Naphthylamin 359. — Farbige Derivate desselben 361. — Naphthyl-

amingelb (Mariusgelb, Manchestergelb, Binitronaphтол) 362. — Naphthalinosa (Magdalaroth) 364. — Chinonderivate des Naphthalins 367. — Industrielle Darstellung der Chloro- und Dinitro-naphthalinsäure 368. — Sulfonaphthalinsäuren 369. — Cyan-naphthalin 370. — Naphtole oder Naphthylalkohole 372. — Phtalsäure und Derivate 373.

## Fünftes Capitel.

## Anthracen und seine Derivate. . . . . 376

Darstellung und Reinigung des Kohanthracens 378. — Eigenschaften des reinen Anthracens 389. — Anthracenderivate 390. — Einwirkung oxydierender Reagentien auf Anthracen; Anthrachinon 392. — Eigenschaften des Anthrachinons 394. — Nitroverbindungen des Anthracens und seiner Derivate 396. — Derivate des Dinitroanthrachinons und Anthracenoranger 398. — Sulfverbindungen des Anthracens und seiner Derivate 400. — Sulfchlor- und Bromanthracensäure 401. — Sulfonanthrachinonsäuren 402.

## Alizarin. . . . . 407

Darstellungsmethoden des künstlichen Alizarins 409. — Eigenschaften desselben 417.

## Sechstes Capitel.

## Cyanin . . . . . 421

Bereitung des Cyanins 423. — Eigenschaften und Zusammensetzung desselben 424.

## Siebentes Capitel.

## Murexid . . . . . 431

Bereitung der Harnsäure 432. — Umwandlung in Murexid 433. — Eigenschaften und Anwendung des Murexids 435.

## Achtes Capitel.

## Aloëfarbstoffe. . . . . 439

1. Darstellung von Aloëinsäure und Chrysaminsäure mittelst Aloë 440. — 2. Darstellung von Aloëin und Chrysaminsäure aus Barbaloin 441. — Eigenschaften der Aloëin- und Chrysaminsäure 442. — Amidverbindungen der Chrysaminsäure 444. — Anwendungen der Aloëfarbstoffe 445.

## Neuntes Capitel.

## Rufigallussäure und Phenolfarbstoffe. . . . . 448

## A. Rufigallussäure . . . . . 448

## B. Phenolfarbstoffe . . . . . 450

1. Derivate des Phenols (Phenolphthalein, Aurin, Rosolsäure) 451. — 2. Des Naphthols (Naphtholphthalein, Naphтол mit Oxalsäure, Mellic- und Pyromellitsäure) 453. — 3. Des Resorcins (Fluorescein, Euranthon, Resorcin mit Mellicsäure und Pyromellitsäure) 454. — Des Hydrochinons 454. — Des Brenzkatechins 454. — Des Phloroglucins 455. — Der Pyrogallussäure (Gallein, Cörulein) 455.

## Gefärbte Azoderivate des Resorcins . . . . . 457

Anhang.

Aufbereitung der Fuchsinrückstände nach Girard und de Laire. . . . . 461  
 Darstellung und Anwendung des Chlorbenzyls . . . . . 464  
 Das Safranin . . . . . 466  
 Diphenylamin und Diphenylaminblau . . . . . 471  
 Die Anilinblau . . . . . 474  
     I. In Wasser unlösliches Anilinblau. Triphenylrosanilinblau 474. —  
     II. In Wasser lösliche Anilinblau 476. — Triphenylrosanilinmono-  
     sulfosäure 477. — Triphenylrosanilindisulfosäure 478. — Triphenyl-  
     rosanilintrisulfosäure 479. — Triphenylrosanilintetrasulfosäure 479.  
 Sulfosäuren des Anilinviolett . . . . . 480

II. Künstlich erzeugte mineralische Farbstoffe.

I. Weiße Mineralfarben . . . . . 482  
     a. Kreideweiß 483. — b. Baisch kohlensaure Magnesia 484. —  
     c. Schwefelsaurer Kalk. Gyps. Alabasterweiß 485. — d. Schwefelsaurer  
     Baryt. Permanentweiß (Blanc fixe) 487. — e. Weißer Thon, Kaolin  
     487. — f. Zinkoxyd, Zinkweiß 488. — g. Bleiweiß 489.  
 II. Gelbe Mineralfarben . . . . . 491  
     1. Schwefelarsenverbindungen 492. — 2. Eisenoxydhydrat 492.  
 III. Die Chromfarben . . . . . 495  
     1. Doppelt chromsaures Kali 496. — 2. Einfach chromsaures Kali  
     497. — 3. Chromsaurer Baryt 497. — 4. Chromsaurer Zink 497. —  
     5. Chromsaurer Blei 497.  
 IV. Orange und rothe Mineralfarben . . . . . 501  
     Arsenjusfild, Realgar 501. — Antimonorange, Schwefelantimon 502.  
     — Mennige 503. — Quecksilberjodid 504. — Zinnober 504. — Rothe  
     Eisenfarben, Eisenoxyd 505. — Kupferoxydul 505. — Cassius'scher Purpur  
     506. — Zinnroth, Pinkcolor 506.  
 V. Violette und blaue Mineralfarben . . . . . 506  
 Blaue Mineralfarben . . . . . 507  
     1. Ultramarin 507. — 2. Kobaltblau 508. — 3. Kolybdänblau, mine-  
     ralisches Indigo 509. — 4. Die Kupferblaue (Bremerblau, Kalkblau,  
     Bergblau) 510. — 5. Die Cyaneisenblaue, Berlinerblau 510.  
 VI. Grüne Mineralfarben . . . . . 514  
     Kupferfarben (Braunschweigergrün, Neuwiedergrün, Mineral- oder  
     Scheele'sches Grün, Schweinfurter Grün) 515. — Grüner Ultramarin,  
     Kobaltgrün 516. — Chromgrün, Guignetgrün 516. — Arnaudongrün,  
     Plessygrün, Schnigergrün 517.  
 VII. Braune Mineralfarben . . . . . 518  
     Siena, Ranganbraun (Bister).  
 VIII. Schwarze Mineralfarben . . . . . 519  
     Rußschwarz, Lusche.  
 IX. Eigentliche Metallfarben . . . . . 520  
 Die Fabrikation künstlicher, organischer Farbstoffe neuester Zeit . 522  
     A. Die Anilinfarbenfabrikation . . . . . 523  
         Fuchsin ohne Arsenit (Coupier's Verfahren etc.) 523. — Dimethyl-  
         anilin 524. — Methylviolett 524. — Benzylirte Violette 525. —  
         Methylgrün 526. — Anwendung des Methylnitrates 527. — Blau aus  
         Methylbiphenylamin 528. — Reactionen der aromatischen Amine nach  
         Lauth 529.

	Seite
B. Die Fabrication des künstlichen Alizarins . . . . .	532
Statistisches 532. — Zusammensetzung und Prüfung des Kohanthracens 533. — Fabrication des Anthrachinons 533. — Zusammensetzung des künstlichen Alizarins 534. — Anthrapurpurin 534.	

## Zweiter Theil. 1880—1883.

### Die neuere Entwicklung der Theerfarbenindustrie.

Die Anilinfarbstoffe und die zu ihrer Bereitung dienenden Rohproducte . . . . .	537
Die Kohlenwasserstoffe . . . . .	537
Nitrobenzole 545. — Nitrotoluole 546. — Höhere Homologe des Benzols 547. — Dimethylbenzole, Xylole 551. — Trimethylbenzole 559. — Diphenyl 565.	
Die Basen . . . . .	569
Monamine . . . . .	569
Anilin des Handels 569. — Nitraniline 571. — Toluidine 574. — Nitrite Toluidine 578. — Xylidine 581. — Amidoderivate der Trimethylbenzole 584. — Diphenylderivate 586. — Methylirte Aniline 590. — Methylirte Toluidine 599. — Atomwanderung im Molekül 604. — Fabrication des Methylanilins 606. — Untersuchung des Methylalkohols 606. — Methylirung mittelst Chlormethyl 609. — Chlormethyl aus Melassenklempe 609. — Diphenylamin 612. — Nitroderivate des Diphenylamins 613. — Diphenylnitrosamin 619. — Methylidiphenylamin u. 622. — Triphenylamin 624. — Pyridin- und Chinolinbasen 625. — Acridin 627.	
Diamine . . . . .	629
Diamidobenzole, Phenylendiamine 631. — Diamidotoluole, Toluylendiamine 641. — Diamidoxypole, Xylendiamine 645. — Diamidomesitylen, Mesitylendiamin 646. — Diamidoderivate des Diphenyls 647. — Paranilin 649.	
Triamine . . . . .	650
Rosanilin und Rosanilinderivate . . . . .	653
Das Coupier'sche (Nitrobenzol-) Verfahren 654. — Verarbeitung der arsenhaltigen Fuchsinrückstände 655. — Desgl. der harzigen Rückstände 655. — Rolle der verschiedenen aromatischen Monamine bei der Herstellung des Fuchsin und des Methylviolett 656. — Fabrication des Methylvioletts 660. — Die benzylirten Violette 662. — Methylgrün 663. — Rosanilinblau 665. — Diphenylaminblau 669. — Constitution des Rosanilins und der von ihm abgeleiteten Farbstoffe 678.	
Condensationsproducte tertiärer aromatischer Basen . . . . .	691
Malachitgrün, Bittermandelblgrün, Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol 691. — Nitroderivate des Malachitgrüns 700. — Condensationsproducte des Dimethylanilins mit Chloral, Cuminol, Chlorkohlenoxyd, Salicylsäurechlorid 702. — Desgl. mit Phtalsäurechlorid (Phtaleine), mit aromatischen Sulfochloriden 703; mit Benzhydrol 705.	



	Seite
Condensationsproducte primärer Basen . . . . .	704
Uebersicht der Triphenylmethanderivate . . . . .	705
Azofarbstoffe . . . . .	710
Amidoazoverbindungen . . . . .	710
Monoamidoazokörper . . . . .	719
1. Primäre. Amidoazobenzol, Anilingelb 719. — Amidoazo- benzolsulfosäure (Säuregelb) 720. — Höhere Homologe des Amidoazo- benzols 721. — Naphthalinderivate 723.	
2. Secundäre. Methylamidoazobenzol (Poirrier's Orangé 3) 725. — Phenylamidoazobenzol und dessen Sulfosäure (Tropäolin 00; Orangé 4) 725.	
3. Tertiäre. Dimethylamidoazobenzol 728.	
Diamidoazokörper . . . . .	729
1. Primäre. Diamidoazobenzol, Chrysoidin 729. — Homologe desselben und Naphthalinderivate 733.	
2. Secundäre. Dimethyl-, Dibenzyl-, Tetramethylchrysoidin 734.	
Triamidoazokörper . . . . .	734
Triamidoazobenzol, Phenylbraun 734.	
Safranin . . . . .	735
Die Induline . . . . .	737
Azobiphenylblau 737. — Homologe und Naphthalinderivate 740. — Fabrication der Induline und Rigrosine 741.	
Anilinschwarz . . . . .	745
Anwendung von Vanadium- und anderen Metallsalzen an Stelle der Kupferverbindungen 746. — Beschaffenheit des anzuwendenden Anilins 748. — Das „Nachgrünen“ und seine Verhütung 748. — Bildungsweisen und Darstellungsmethoden des Anilinschwarz ohne Mit- wirkung der Faser 750. — Reactionen, Zusammensetzung, Constitution 751.	
Loluylenblau . . . . .	754
Schwefelhaltige Farbstoffe aus aromatischen Diaminen (Methylblau) . . .	759
Phenolfarbstoffe . . . . .	764
Aurin und Rosolsäure . . . . .	764
Constitution; Beziehungen zur Rosanilingruppe 764. — Corallin 771. — Bestandtheile des rohen Corallins 771. — Seine Bildung 774.	
Pittafall, Cupitton . . . . .	776
Cediret, Cörlignon . . . . .	783
Condensationsproducte aus Benzotrichlorid und Phenolen . . . . .	787
Benzaurin 788. — Resorcincbenzein 792.	
Condensationsproducte von Phenolen mit mehrbasischen organischen Säuren .	792
Phtaleine . . . . .	792
Bildung und allgemeine Eigenschaften 792. — Constitution 794. — Phtalophenon, Diphenylphtalid 802.	
Phtaleine einwerthiger Phenole. Phenolphtalein 804. — Corallinphtalein 813. — Orthoresorphtalein 813. — Naphtholphtalein 815.	
Phtaleine zweiwerthiger Phenole. Brenzkatechinphtalein 815. — Resorcinphtalein, Fluorescein 815. — Hydrochinonphtalein 833. — Orcinphtalein 835. — Isorcinphtalein 839. — Homofluorescein 839.	
Phtaleine dreiwertiger Phenole. Phloroglucinphtalein; Pyro- gallolphtalein, Gallen 840.	
Dypphtaleine . . . . .	840

	Seite
Derivate der Trimellitssäure . . . . .	841
Fluoresceincarbonsäure 842.	
Derivate der Pyromellitssäure . . . . .	843
Derivate aromatischer Sulfosäuren . . . . .	845
Phenanthrendisulfosäure und Resorcin 845.	
Derivate der Kohlensäure . . . . .	846
Phenolcarbonein, Dioxycbenzophenon 847. — Naphtholcarbonein 847.	
— Resorcincarbonein 848. — Euxanthon 850.	
Derivate der Bernstein säuren . . . . .	854
Resorcinsuccinein 854. — Resorcinisuccinein 854. — Brasilin und Hämatoxylin (?) 855.	
Fabrikation der Phtaleine . . . . .	855
Fluorescein. Gefärbte Derivate desselben 855. — Fabrikation des Resorcins 858. — Der Phtal säure 866. — Gelbstichiges Cofin (wasser- löslich), Tetra bromfluoresceinnatrium 876. — Blauschichtiges Cofin (wasser- löslich), Tetraiodfluoresceinnatrium 877. — Safrasin (wasserlöslich), Bromnitrofluoresceinnatrium 877. — Alkohol lösliches Cofin, Methyl-, Methylpicofin, Primerose à l'alcool 878. — Resorcinsblau 878. — Chryso- lin, Benzylfluorescein 879. — Farbstoffe aus Chlor- und Nitro- chlorphtal säure 881. — Gallen 881.	
Uebersicht der Triphenylmethanderivate . . . . .	884
Gemischte Phenolazofarbstoffe . . . . .	888
Oxyazoverbindungen . . . . .	888
Mono oxyazokörper. Oxyazobenzol, Phenoldiazobenzol 889. — Substitutionsproducte desselben (Tropäolin Y u.) 891. — Homologe 894. — Naphtholderivate (Sulfosäuren, Orangé 1, 2, Tropäolin 000, 0000 u.) 895. — Derivate der Disulfosäuren des $\beta$ -Naphthols (Xylidin- ponceau u. von Meister, Lucius und Brünig) 899. — Oxyazo- naphthalin und seine Derivate (Caro's Schrotz u.) 901.	
Dioxyazokörper. Dioxyazobenzol 904. — Sulfosäure desselben (Tropäolin R) 905. — Homologe und Naphthalinderivate 906.	
Trioxyazokörper. Pyrogallol- und Phloroglucinverbindungen 907.	
Complicirtere Oxyazoverbindungen. Phenolbidiazoben- zol u. 908. — Azobenzol-Azobenzol-Phenol u. (Viebrücher Scharlach) 910.	
Oxyazoverbindungen aus Diazophenolen und Phenolen 911. — Patent von P. Grieß 913. — Paraazophenolphloroglucin 916.	
Farbstoffe, entstanden durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenole .	917
Farbstoffe aus Phenol 917. — Darstellung des Paranitrosophenols 918. — Farbstoff aus Orcin 919. — Farbstoff aus Thymol 919.	
Farbstoffe aus Phenolen und Glycerin . . . . .	920
Phenolglycerein 921. — Resorol-, Thymol-, Hydrochinon-, Resorcins-, Pyrogallolglycerein 921.	
Paraazophenolnaphthylamin . . . . .	922
Farbstoffe aus Nitroiodimethylamin und Phenolen . . . . .	922
Farbstoff aus Orthoamidophenol . . . . .	922
Chinonfarbstoffe . . . . .	924
Chinon, Benzochinon und seine Derivate 924. — Toluochinon 932. — Phloron 933. — Thymoquinon 934. — Naphthochinone 937.	
Farbstoffe aus Chinonen und Phenolen . . . . .	942
Phenochinon 943. — Pyrogallochinon 943. — Purpurogallin 943.	

Farbstoffe aus Chinonen und Aminen . . . . .	Seite 944
Aus Chloranil durch Einwirkung von Dimethylanilin, Methylbiphenylamin, Benzylbiphenylamin u. 945.	

Die Synthese des Indigblaus . . . . . 947

Ältere Untersuchungen über das Indigblau 948. — Reductionsproducte des Indigblaus 950. — Synthese des Indols aus Nitrozimmtsäure 951. — Rückführung des Isatins in Indigblau 953. — Angebliche Synthese des Indigblaus aus Nitroacetophenon 954. — Oxydation des Indols zu Indigblau 954. — Synthese des Indols aus aromatischen Aminen 955. — Constitution des O-Indols 956. — Synthese des O-Indols 957. — Synthesen des Isatins 957. — Synthese des Indigblaus von der Zimmtsäure aus 962. — Zwischenproducte der Indigblausynthese 965. — Ableitung des Indigblaus vom Diphenyldiacetylen 969. — Wahrscheinliche Constitution des Indigblaus 971. — Darstellung des Indigblaus mittelst o-Nitrobenzaldehyd 974. — Methylindigblau 976. — Indigblau aus o-Amidoacetophenon und o-Amidophenylacetylen 976. — Constitution des Isatins 977. — Lactame und Lactime 983. — Darstellung des Indols aus Cuminaldehyd 983. — Uebersicht der Indigogruppe 985.

Einzelbeschreibung der Körper der Indigogruppe . . . . . 987

Indol 987. — Isoindol 988. — Indolin 988. — Methylketol 989. — Skatol 990. — Indogyl 990. — Indogylsäure 992. — Indoganthinsäureester 993. — Isatogensäureester 994. — O-Indol 994. — Diogindol 996. — Isatin 997. — Isatinsäure 1008. — Phenylacetylen 1004. — Diphenyldiacetylen 1007. — Diisatogen 1009. — Das synthetische Indigblau 1010. — Substitutionsproducte des Indigblaus 1013. — Indigpurpurin 1015. — Indoïn 1016. — Retinindol 1016. — Indophenin 1017. — Dimethylindigblau 1018.

Die Zimmtsäure und ihre wichtigsten Derivate . . . . . 1018

Zimmtsäure 1018. — Geschlore und gebromte Zimmtsäuren 1024. — Nitrozimmtsäuren 1025. — Carbostryl 1029. — Hydrozimmtsäure 1029. — Substitutionsproducte derselben 1031. — Phenylpropionsäure 1038. — Substitutionsproducte derselben 1040. — o-Nitrobenzaldehyd 1043. — o-Amidobenzaldehyd 1045. — Nitroacetophenone 1047. — Amidoacetophenone 1047. — Acetocinamon 1049. — Cinnamon 1049. — Cinnamylameisensäure 1051.

Fabrikation . . . . . 1051

Patente . . . . . 1056

Anwendung im Rattendruck . . . . . 1063

Derivate des Naphthalins . . . . . 1066

Reindarstellung des Naphthalins 1068. — Nitronaphthaline 1069. — Nitrosnaphthalin 1071. —  $\alpha$ -Naphthylamin 1072. — Substitutionsproducte desselben 1074. — Secundäre und tertiäre Methylderivate desselben 1078. —  $\beta$ -Naphthylamin 1084. — Substitutionsproducte desselben 1089. — Secundäre und tertiäre Methylderivate desselben 1090. — Naphthylendiamine 1093. — Trinaphthylendiamin 1099. — Triamidonaphthalin 1100. — Hydroxylderivate des Naphthalins 1101. — Naphthole 1101. — Nitrosnaphthole 1105. — Nitronaphthole 1107. — Naphtholsulfosäuren 1116. — Diogynaphthaline 1119. — Homologe des Naphthalins 1127. — Methylnaphthalin 1127. — Aethylnaphthalin 1129. — Dimethylnaphthalin 1130. — Amylnaphthalin 1130.

	Seite
Andere Kohlenwasserstoffderivate des Naphthalins . . . . .	1131
Acenaphthen 1131. — Acenaphthylen 1132. — Phenyl-naphthalin 1132.	
— Phenyl-naphthylcarbazon 1133. — Naphthylphenylmethan 1137. —	
Naphthylphenyläthan 1137. — Pyren 1137. — Chrysen 1140. — Di-	
naphthyle 1145. — Dinaphthylmethane 1147. — Dinaphthyläthan 1149.	
— Dinaphthyläthylen 1150. — Dinaphthylanthrylen 1151. — Diphenyl-	
naphthylmethan 1151.	
Anwendung der Naphthalinderivate in der Farbenindustrie 1152	
Neue Azonaphthalinfarbstoffe . . . . .	1153
Einfache Oxyazokörper 1155. — Derivate der Methyl-naphthaline 1162.	
— Farbstoffe, welche mehrere Azogruppen enthalten. Disazokörper 1162.	
Die Indophenole . . . . .	1169

## Dritter Theil. 1895 — 1897.

### Die neuere Entwicklung der Theerfarbenindustrie.

(Fortsetzung.)

Nitroso- oder Chinogimfarbstoffe . . . . .	1179
Allgemeines 1179. — Dinitrosoresorcin, Solidgrün 1189. — Naphthol-	
grün 1190. — Nitrosoalichylsäure zc. 1192. — Nitrosafarbstoffe 1194.	
Nitrosfarbstoffe . . . . .	1196
Piktrinsäure 1196. — Nitroresole 1199. — Nitronaphthole 1202. —	
Naphtholgelb S 1206. — Palatineorange 1207.	
Azofarbstoffe . . . . .	1209
Polyoazokörper 1209. — Substantive Baumwollfarbstoffe 1216. —	
Weizenfärbende Azokörper 1227. — Erzeugung von Azofarbstoffen auf	
der Faser 1233. — Zwischenproducte 1235. — Constitution der Azo-	
farbstoffe 1259. — Symmetrische Verbindungen 1290. — Umlagerungen	
1293. — Bildung von Amidoazokörpern aus Diazoamidokörpern 1294.	
— Alkylierung von Oxydiazokörpern 1296. — Bildung und Constitution	
der Diazoamidokörper 1297. — Natur der Diazokörper 1303.	
Hydrazonfarbstoffe . . . . .	1310
Cartrazine 1314. — Weizenfärbende Hydrazone 1316. — Constitution	
der Hydrazonfarbstoffe 1316.	
Di- und Triphenylmethanfarbstoffe . . . . .	1324
Allgemeines 1324. — Diphenylmethanfarbstoffe 1329. —	
Auramin 1329. — Pyronine 1338. — Triphenylmethanfarb-	
stoffe 1342. — Gruppe des Malachitgrüns 1342. — Rosanilin-	
gruppe 1345. — Synthesen mittelst p-Nitrobenzaldehyd zc. 1345. —	
Synthesen mittelst Kohlenoxychlorid 1351. — Synthesen mittelst Form-	
aldehyd 1357. — Andere Methoden 1360. — Ueberführung der Leuko-	
basen in die Farbstoffe 1361. — Säurefuchsin und Säureviolett 1361.	
— Anilinblausulfosäuren 1364. — Theorie des Fuchsinprocesses 1364.	
— Constitution der violetten Rosanilinderivate 1370. — Gruppe des	
Patentblaus 1373. — Zwischenglieder der Rosanilin- und Aurin-	
gruppe 1377. — Rosamine 1379. — Azofarbstoffe der Di- und Tri-	
phenylmethanreihe 1380. — Gruppe des Aurins 1382. — Phthaleine	

1387. — Allgemeines 1387. — Phthaleine einwerthiger Phenole 1398. — Phthaleine zweiwerthiger Phenole 1400. — Constitution des Fluoresceins 1400. — Technik der Fluoresceinkörper 1403. — Gruppe des Galleins 1405. — Cbrulein 1409. — Rhodamine 1410. — Anisoline 1423. — Rhodaminole 1424. — Succinorhodamine 1426. — Rhodamine anderer Bicarbonsäuren 1428.

**Chinolin- und Acridinfarbstoffe . . . . . 1429**

Cyanine 1429. — Chinolinroth 1430. — Flavafisin 1432. — Chinolingelb (Chinophthalon) 1434. — Aldehydgrün 1436. — Derivate des Acridins 1439. — Acridingelb, Acridinorange 1441. — Chrysaniline 1443. — Benzoflavine 1447. — Derivate des Triamidophenylacridins 1453. — Derivate der Phenylacridincarbonsäure 1454.

**Chinonimidfarbstoffe . . . . . 1456**

Allgemeines 1456. — Derivate des Diphenylamins, Indamine 1459. — Indopphenole 1463. — Derivate des Oxydiphenylamins 1467. — Oxazine 1468. — Oxazone 1481. — Derivate des Thiodiphenylamins 1487. — Thiazime 1491. — Methylenblau 1494. — Thiazone 1511. — Derivate des Phenazins 1513. — Eurchodine 1515. — Eurchodole 1521. — Constitution der Eurchodine und Eurchodole 1525. — Bedingungen der Indamin- und Azinbildung 1527. — Safranine 1529. — Mauveine 1550. — Am Azinstickstoff alkylirte Safranine 1557. — Induline 1559. — Rosinduline 1569. — Uebersicht der Phenazinderivate 1590. — Chinoxalinfarbstoffe und Azoniumbasen 1592. — Fluorindine 1599.

**Thiazolfarbstoffe . . . . . 1606**

Allgemeines 1606. — Farbstoffe mit einem Thiazolring 1612. — Thioflavine 1612. — Farbstoffe mit mehreren Thiazolringen. Primulin 1613. — Andere Polythiazolfarbstoffe 1615. — Thiazolazofarbstoffe 1617. — Thiazolgelb 1619.

**Die Indigo-Gruppe . . . . . 1620**

Allgemeines 1620. — Die Constitution des Indigblau 1621. — Indigweiß 1634. — Die Synthesen des Indigblaus 1636. — Mittelfst o-Nitrobenzaldehyd 1636. — Mittelfst o-Amidoacetophenon 1637. — Mittelfst o-Nitroacetophenon 1640. — Mittelfst Dichloressigsäure und aromatischen Aminen 1640. — Mittelfst Bromacetanilid 1642. — Mittelfst Phenylglycin 1643. — Mittelfst Anthranilsäure 1645. — Indigo aus Naphthalin 1647. — Indigblaubicarbonensäuren 1648.

**Anthracenfarbstoffe . . . . . 1652**

Neuere Entwicklung der Alizarinindustrie 1652. — Anthracen 1658. — Anthracensulfosäuren 1659. — Anthrachinon 1661. — Anthrachinonsulfosäuren 1669. — Oxyanthrachinone 1673. — Alizarin, Anthrapurpurin, Flavopurpurin 1675. — Substitutionsproducte des Alizarins und der Purpurne 1686. — Nitroderivate 1686. — Sulfosäuren 1690. — Tetra-, Penta- und Hexaoxyanthrachinone 1695. — Alizarinbordeaux 1696. — Alizarincyanine 1705. — Anthracenblau 1711. — Anthrachrysonfarbstoffe 1718. — Anthradichinone 1721. — Alizarincyanin G und analoge Farbstoffe 1725. — Sulfosäuren aus stickstoffhaltigen Oxyanthrachinonderivaten 1735. — Anthrachinolinchinone 1737. — Alizarinblau 1737. — Alizarin grün S 1743. — Tri-, Tetra-, Pentaoxyanthrachinolinchinone (Alizarinblaugrün, Alizarin grün, Alizarinindigblau) 1745.

**Farbstoffe aus Dinitronaphthalin. Naphthazarin . . . . . 1750**

**Galloflavin . . . . . 1756**

	Seite
Trioxybenzophenon und Gallacetophenon . . . . .	1759
Styrogallol . . . . .	1762
Dibromdiog $\gamma$ - $\beta$ -methylcumarin . . . . .	1762
Nachträge . . . . .	1764
Disazofarbstoffe des Benzidins 1764. — Constitution der Hydrazon-	
farbstoffe 1764. — Constitution der freien Rosanilinbasen 1765. —	
Carbonylderivate des Malachitgrüns 1767. — Gruppe des Patentblau	
1767. — Constitution des Fluoresceins 1769. — Phtaleine des Orcins	
und Hydrochinons 1772.	
Erläuterungen zu den Tafeln . . . . .	1774
Tafel I, Naphtolschwarz B 1774. — Tafel II, Diaminischwarz B	
1775. — Tafel III, Cyanol 1776. — Tafel IV, Indazin 1776.	

Die chemische  
Technologie der Spinnfasern

ihre

Verarbeitung durch Bleichen, Färben,  
Bedrucken und Appretiren.

Von

Dr. P. J. Bolley,

Professor der technischen Chemie am Schweizerischen Polytechnicum in Zürich.





## E i n l e i t u n g.

---

Die chemische Technologie der Spinnfasern umfaßt die Geschäfte des Bleichens, Färbens, Bedruckens und Appretirens der thierischen und vegetabilischen zu Gespinnsten oder Geweben dienlichen Fasern, sei es in Fadenform oder in Form von gewebten, gewirkten oder gefilzten Stoffen. Zum vollständigen Verständniß dieser Operationen gehört:

- 1) Die Kenntniß des Baues sowie der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Fasern.
  - 2) Die Bekanntschaft mit den natürlich vorkommenden oder künstlich dargestellten Farbmaterien, den Bleich- und Ausrüstungsmitteln nach ihrem chemischen Verhalten, ihrer Abstammung, Fabrication und ihren Verhältnissen als Waare.
  - 3) Einsicht in die verschiedenartigen chemischen oder mechanischen Mittel zur Behandlung der Fasern, um sie zu bleichen, zu färben, zu bedrucken und sie für den Verkauf auszurüsten. Dieser letzte Hauptabschnitt enthält zum Theil theoretische Betrachtungen über das Verhalten beim Zusammenkommen der Färbesubstanzen mit den Fasern sowohl für sich allein, als unter gleichzeitigem Hinzutreten chemischer Vermittelung — sogenannter Weizen. Andererseits ist darin eingeschlossen die eigentliche Praxis des Bleichers, Färbers, Druckers, Ausrüsters, soweit sie einer wissenschaftlichen Behandlung fähig ist.
-

## Die Spinnfasern.

---

2 Wir bezeichnen mit dem Namen Spinnfasern die sämmtlichen zur Herstellung von Bekleidungsmitteln dienenden, dem Pflanzen- und Thierreiche entstammenden dünnen cylindrischen oder platten länglichen Fäserchen, also einige Hautbedeckungen der Thiere: Wolle und Haare mit Ausschluß der Federn, die bastartigen Umhüllungen der Stängel einiger Pflanzen, wie Lein, Hanf, Kesselfaser, die flockigen Umgebungen gewisser Samen in der Kapsel: Baumwolle, und endlich den langen von gewissen Raupen bei ihrer Verpuppung erzeugten Faden: die Seide. Da die Seide schon Faden ist, daher nicht gesponnen werden muß, verdient sie streng genommen nicht den Namen Spinnfaser. Unter den mannigfachen vorkommenden Bezeichnungen möchte indeß diese doch die allgemeinst passende sein. Bekleidungsfaser, matiere textile, ist nicht zutreffend, da diese Materialien zu sehr viel Anderem als Bekleidungsstoffen gebraucht werden.

Die wesentlichsten Spinnfasern, welche in diesem Werke abgehandelt werden sollen, sind:

- 1) Baumwolle.
- 2) Lein oder Flachs.
- 3) Hanf, nebst einem Anhang ähnlicher aber weniger verbreiteter Fasern, wie Kessel, Manillahanf, Jute u. s. w.
- 4) Schafwolle und Haarbedeckungen anderer Thiere, wie der Angoraziege, der Cachemirziege u. s. w.
- 5) Seide. Die Coconfaden der eigentlichen Seidenraupe nebst den Faden der Puppenhülle anderer Raupen, wie Fagara, Jamamai u. s. w.

### Baumwolle (coton, cotton).

3 Die Baumwolle ist die dicke weiße Umhüllung des Samens der verschiedenen Arten der Baumwollpflanze (*Gossypium* — *Malvaceen* — *Monadelphina polyandria* Linn.), welche mit den 3 bis 5 Samentörnern in die drei- bis fünfächerige, drei-

bis fünfklappige Kapsel eingeschlossen ist. Die Baumwollpflanze gedeiht nur in warmen Klimaten, man trifft sie auf der nördlichen Hemisphäre höchstens bis zum 40. oder 41. Grade (z. B. Neapel, Valencia in Spanien, China), auf der südlichen Erdhälfte geht die Cultur derselben selten über den 30. Grad hinaus. In Südamerika steigt der Baumwollanbau bis zu 4200 Fuß überm Meere. Man hat bis zu 13 Arten von Baumwollpflanzen unterschieden, die Merkmale gehen jedoch so sehr in einander über, daß keine Uebereinstimmung unter den Botanikern darüber herrscht. Die typischen, bestcharakterisirten Formen sind:

- 1) Die krautartige (*Goss. herbaceum* Linn.), klein, strauchartig, bis 3 Fuß hoch, gewöhnlich einjährig, ursprüngliche Heimath: Asien und Egypten, von da nach Kleinasien, Macedonien, Süditalien, Malta, Sicilien, Spanien verpflanzt.
- 2) Die westindische, barbadensische (*Goss. barbadense*), erreicht eine Höhe bis 15 Fuß, in Westindien einheimisch, aber auch in Afrika, Asien und Amerika angepflanzt.
- 3) Die chinesische, gelbe Rankingbaumwolle (*Goss. religiosum*), niedrig, strauchartig, 3 bis 4 Fuß hoch mit bräunlich-gelber Faser, in China und Ostindien zu Hause, auch in Amerika, jedoch seltener cultivirt.

Nächst diesen sind folgende Varietäten die meist verbreiteten:

- 4) Die rauhhaarige, zottige (*Goss. hirsutum*), strauchartig, bis 6 Fuß hoch, vielfach in Nord- und Südamerika und Westindien angetroffen.
- 5) Die baumartige (*Goss. arboreum*), bis zu 20 Fuß hoch, hat eine Verbreitung über Asien und Europa wie die krautartige, findet sich aber auch in Amerika.

Winder erheblich sind: Die indische (*Goss. indicum*), die weinrebenblättrige (*Goss. vitifolium*), die punktirte (*Goss. punctatum*), die peruanische (*Goss. peruvianum*), die drüsenlose (*Goss. o glandulosum*), die breitblättrige (*Goss. latifolium*), die purpurröthliche (*Goss. purpurascens*). Die Kapseln brechen zur Reifezeit von selbst auf, die Flocke quillt heraus und wird möglichst bald weggenommen. Gewöhnlich findet nur eine Ernte im Jahre Statt, bei den wenigsten Varietäten zwei. Eine große Pflanze kann bei guter Ernte bis 2½ Pfd. rohe Baumwolle liefern, häufig wird aber nur der zehnte Theil dieses Ertrags gewonnen.

Was noch mit der Baumwolle vorzunehmen ist, ehe sie Handelswaare wird, besteht wesentlich im Abscheiden der Samenkörner (dem „Egreniren“) und im Verpacken. Beide Operationen haben unter chemischem Gesichtspunkt keine Bedeutung.

Die Baumwolle besteht aus einzelnen Fasern von 2½ bis höchstens 6 Centimeter Länge, und einer Breite, die zwischen 0,017 und 0,05 Millimeter wechseln kann, die Faser ist nicht oder selten und nur stellenweise cylindrisch, sondern platt, bandartig, hohl, schlauchförmig, obschon die Wände des Schlauches nahe auf einander liegen. Sie ist eine in die Länge gestreckte Pflanzenzelle, gewöhnlich sind die Enden derselben abgerissen, unregelmäßig; auf der Seite, mit welcher sie auf dem Samen festsaß, ist das immer der Fall. Sie erscheint unter dem

Mikroskop im befeuchteten Zustand gewöhnlich gekräuselt und noch häufiger pflanzlich zieherartig um sich selbst gedreht. An einzelnen Stellen verbreitert sie sich, und diese sind dann nicht selten in schrägen Linien quer über die Axe der Faser gestreift.

Die Fig. 1 zeigt Baumwollfasern aus einem Gewebe genommen bei dreifacher, die Fig. 2 solche bei zweihundertfacher Vergrößerung.

Fig. 1.

Fig. 2.



Die hauptsächlichste Substanz, woraus die Baumwollfaser besteht, ist Zellstoff. Cellulose, woraus der Hauptfache nach die Zellwand gebildet ist; über dem aus Zellstoff bestehenden Theile der Wand liegt aber ein zartes Häutchen, Cuticula, welches nicht aus Cellulose zu bestehen scheint. Das Verhalten der Baumwollfaser in Kupferoxydammoniaklösung unter dem Mikroskop giebt, wie Cramer zeigte, hierüber sowie über die Gestalt des Häutchens Aufschluß. Die platte Faser schwillt unter diesem Reagens stellenweise zu Blasen auf, von welchen sich ein Häutchen abschleibt und sich zwischen den Blasen in Gestalt breiterer oder schmälerer Ringe anhäuft. Wird, nachdem die Wirkung des Kupferoxydammoniacs in dieser Weise stattgefunden hat, etwas Schwefelsäure hinzugebracht, so wird die gallertartig gelöste Cellulose ausgeschieden und bleibt zwischen den Stücken der Cuticula liegen. Durch einen Tropfen Jodtinctur wird die ausgeschiedene Cellulosemasse blau, die Cuticulafetzen gelb. Bewegt man das Deckgläschen über letzteren, so schieben sich gewöhnlich die Ringe auseinander, werden röhrenförmig und stellen theilweise Spiralen dar: dies beweist wohl, daß die Cuticula ein von der Cellulose chemisch verschiedener Körper ist, daß sie wahrscheinlich spiralförmig um die Zelle gewunden ist, und jedenfalls in der Richtung quer über die Zellenaxe den festeren Zusammenhang zeigt. Die Fig. 3 giebt ein Bild von dem Aufquellen des Baumwollzellschlauches. *ll* sind die Blasen, *gg* die zerrissene, sich davon abschleibende Cuticula, *ii* die zusammengeschobenen Ringe, von der der Lösung und Ausdehnung widerstehenden Cuticula gebildet, und endlich Fig. 4 Theilchen der Cuticula durch Bewegung des Deckgläschens wieder auseinander geschoben.

Zur Beurtheilung der chemischen Beschaffenheit der Baumwollfaser ist mehrerlei ins Auge zu fassen. Die Cellulose oder Holzfaser ist farblos, wenig durchscheinend, in kaltem und warmem Wasser, in verdünnten Säuren und Laugen, in Alkohol, Aether, Fetten und flüchtigen Oelen unlöslich. In ihrer Zusammensetzung kommt sie dem Stärkemehl, Gummi und Zucker nahe, sie ist wie jene Körper ein sogenanntes Kohlehydrat, d. h. besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und

Fig. 3.

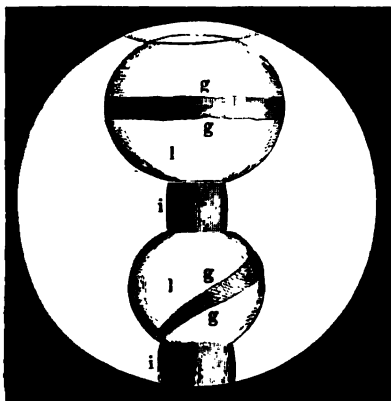
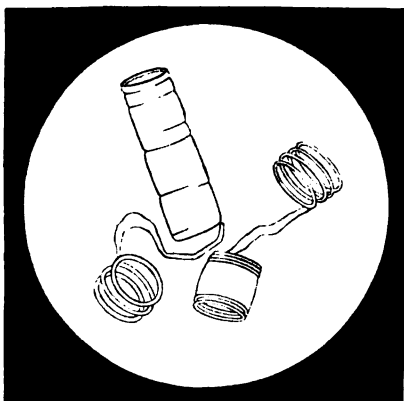


Fig. 4.



Sauerstoff, letztere beide im Verhältniß wie sie Wasser bilden. Die gewöhnlich angenommene Formel ist  $C_{12}H_{10}O_{10}$ , sie ist also isomer mit Stärkemehl. Concentrirte Schwefelsäure löst die Cellulose auf, zuerst wahrscheinlich eine Art gepaarter Säure bildend, die durch Versetzen mit Wasser in Schwefelsäure und Dextrin zerfällt. Es wird aber auch vorher als Zwischenstufe eine dem Stärkekleister, d. i. aufgequollenem Stärkemehl höchst ähnlich sich verhaltende Substanz („Amyloid“), welche abgeschieden und getrocknet, dann mit Schwefelsäure behandelt und mit Jodtinctur befeuchtet vorübergehend blau wird, gebildet. In verdünnter Schwefelsäure quillt die Cellulose etwas auf, ebenfalls durch Bildung des sogenannten Amyloids an der Oberfläche der Faser. Wird die Einwirkung von Schwefelsäure auf weißes ungeleimtes Papier (das doch in Hauptsache aus Zellsubstanz besteht) rechtzeitig unterbrochen, indem man die Säure durch Ammoniak z. B. abstumpft, so erhält man nach dem Trocknen ein diaphanes, dickeres, zäheres Papier („vegetabilisches Pergament“), das aus oberflächlich zerstörten durch das Amyloid zusammengelassenen Zellfasern besteht. Salpetersäure verwandelt sie in Pyroxylin (Schießbaumwolle), was nach einigen Chemikern auf dem Eintreten von  $NO_2$  an der Stelle äquivalenter Mengen von Wasserstoff beruhen soll. Das Product, in seinem morphologischen Charakter wesentlich wie die Faser sich verhaltend, ist jedoch nicht, wie es geschah, zu den Nitroverbindungen zu zählen. Das Pyroxylin, auch das in Aether gelöste (Collobium), wird nämlich durch reducirende Substanzen (Eisen und Essigsäure, oder Schwefelammonium u. s. w.) wieder in eine Substanz verwandelt, die ganz die Zusammensetzung der Cellulose hat, was, wenn sie ein eigentliches Nitryl wäre, nicht der Fall sein würde. Die Analysen der Schieß-

baumwolle weichen sehr von einander ab, es geht aus Allem aber als gewiß hervor, daß sie eine Stickstoffverbindung enthält. Nach einigen Autoren wird bei ihrer Bildung Wasser abgeschieden, was Andere in Abrede stellen. Ob dies Wasser aus dem Wasserstoff der Cellulose und dem fünften Atom Sauerstoff der Salpetersäure komme oder ob seine beiden Bestandtheile aus der Cellulose sich abscheiden, ist nicht zu entscheiden.

Nach Walter Crum z. B. hat sie die Zusammensetzung  $C_{12}H_7O_{22}N_3$   
 $= C_{12}H_7O_7 \cdot 3NO_5$  oder  $C_{12} \frac{H_7}{3} NO_4 \} O_{10}$ .

Nach E. Blondeau kommt ihr die Zusammensetzung  $C_{24}H_{20}O_{20}(NO_5)_5$  zu, und er betrachtet sie als ein Säureanhydrid von nur geringer Beständigkeit, dem aber mehr Beständigkeit gegeben werden könne, indem man längere Zeit Ammoniac darauf einwirken lasse, wodurch die Säure unter Bildung eines Körpers von der Zusammensetzung  $C_{24}H_{20}O_{20} \cdot 5NO_4, 5NH_2$  gebunden werde. Am Pyroxilin hat man nämlich in jüngerer Zeit die unangenehme Erfahrung gemacht, daß es sich ohne Hinzukommen äußerer Veranlassung zuweilen zerlegt, wobei Salpetersäure frei wird und Xyloidin nebst Oxaminsäure gebildet werden soll. Dieser Leichtzerseßbarkeit wird durch Behandlung mit Ammoniac, wobei der obige Körper, das sogenannte Nitrocellulopentamid, gebildet wird, oder durch Kochen guter Schießbaumwolle in einer concentrirten Salmiaklösung unter Bildung der Verbindung  $C_{24}H_{20}O_{20}, 5NO_4, 5NH_2, 5HCl$  abgeholfen.

Das Erheblichste unter den Eigenschaften des Pyroxylins ist seine Löslichkeit in gewöhnlichem, nicht ganz wasserfreiem, oder etwas mit Alkohol versetztem Aether. Nicht alle nach verschiedenen Vorschriften bereiteten Schießbaumwollarten lösen sich gleich gut, einige nur unvollständig, quellen nur auf, andere bleiben ganz unverändert. Auch concentrirte Schwefelsäure und ätzende Alkalien lösen die Schießbaumwolle.

Concentrirte Phosphorsäure oder Salzsäure wirken ähnlich, nur schwächer als Schwefelsäure auf die Cellulose. Die blaue Färbung durch Jod tritt nach der Behandlung mit Salzsäure nicht ein, obschon die Endproducte der Einwirkung denjenigen, die sich durch Schwefelsäure bilden, ganz gleich sind. Die Lösungen des Aetzkali oder Aetznatron wirken bei einiger Concentration und nicht zu lange dauernder Berührung zusammenziehend auf die Fasern; diese schwellen an, verdicken und verkürzen sich. Beim Erwärmen mit starken Aetzlaugen wird die Cellulose zerlegt, es entsteht, ähnlich wie bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure, ein dem Stärkekleister ähnlicher Körper. Schmelzende Alkalihydrate wirken rascher zerlegend ein, unter Bildung von Kleeensäure, Ameisensäure und Kohlensäure.

Eine für die Praxis wichtige und hierher gehörende Beobachtung ist die von Caro, Calvert, Abel u. A. gemachte, daß Wasserglas, welches zuweilen bei der Appretur gebraucht wird, durch Zerlegung in ein sehr saures Silicat und in sehr basisches Salz oder freies Alkali allmählig die Baumwollstoffe, namentlich bei dichter Verpackung, mürbe macht. Es wird dies dem Krystallinischwerden der Salze und dem damit verbundenen Anfüllen und Aufreiben der Zellwände zugeschrieben.

Kalkmilch, auch heiß mit dem Zellstoff zusammengebracht, verändert ihn wenig. Beim Trocknen des Kalkhydrates leidet er aber bald, was einer Kohlensäure- und Wasserbildung auf Kosten des Kohlen- und Wasserstoffs der Cellulose zugeschrieben wird, sie wird mürbe und zerfällt.

Bewisse concentrirte Salzlösungen, z. B. Chlorzink, wirken ebenso wie starke Mineralsäuren.

Das spiralg um die Zelle gelagerte Häutchen, die Cuticula, ist, wie bemerkt, wahrscheinlich verschieden von der Cellulose zusammengesetzt, doch läßt sich hierüber nichts Genaueres angeben. Dagegen fehlt es auf den Wänden der Baumwollzelle nicht an denjenigen Materien, die man allgemein im Pflanzenreich verbreitet findet, eingetrockneten Saftbestandtheilen, löslich oder unlöslich in Wasser, wie Gummi, sogenannten Proteinstoffen, gefärbten, fetten, harzartigen Substanzen. Die Baumwollfasern, zu Fäden vereinigt oder zu Stoffen dicht zusammengebrängt, erscheinen nicht so weiß als die Flockbaumwolle, sondern graugelblich. Nur zum Theil kommt diese Erscheinung von Verunreinigungen her, die durch die Verarbeitung hinzugekommen sind, sie beweist vielmehr, daß die Fasern ursprünglich nicht ganz weiß sind. Auch ist die rohe Baumwolle schwierig beneßbar, sie wird es aber, sobald die sie überziehenden Substanzen entfernt worden sind. Diese Stoffe weichen der Einwirkung alkalischer Laugen, abwechselnd mit verdünnten Säuren und endlich den als Bleichmittel bekannten Stoffen. Man hat noch keinen dieser die Faser überkleidenden Stoffe isolirt, da jeder einzelne in allzukleiner Menge vorkommt, vielmehr schließt man auf ihr Vorhandensein und ihren chemischen Charakter aus den Reagentien, die angewandt werden müssen, um sie zu entfernen. Beim Bleichproceß sind diese der Faser von Natur anhängenden, ihre Weiße und Geschmeidigkeit beeinträchtigenden Bestandtheile nebst denjenigen zu entfernen, die durch die Operationen des Spinnens und Webens hinzugekommen sind; wir werden in dem Abschnitt von der Bleicherei auf diese Verhältnisse zurückkommen.

## Lein oder Flachs (lin, flax).

Unter Lein versteht man die Bastzellen einiger über den größten Theil Europas verbreiteter Culturpflanzen, nämlich einiger Arten der Gattung *Linum*, oder des Flachses. (Hansgewebe werden uneigentlich häufig leinene „Leinwand“ genannt.)

Flachs (*lin, flax*) ist der Name für die ganze Pflanze und zugleich der für das daraus gewonnene Product, die zum Spinnen vorbereitete Bastfaser. Die Flachs- oder Leinpflanze, *linum usitatissimum*, gehört der fünften Linnéschen Classe und zwar der fünften Ordnung an; im sogenannten natürlichen System aber zu der Familie der Lineen. Es ist ein krautartiges Gewächs mit dünner Pfahlwurzel, meist einzelnstehendem oben verästelttem Stengel, lanzettlichen, kahlen, dreinerdigen, wechselständigen Blättern, mit gipfelsländigen, kurzbolbigen, hellblauen Blüten. Die Samenkapsel ist fast kugelig, kurzstachelspitzig, mit zehn verkehrt eirunden, flach-, zusammengedrücktten, braunen, glatten, glänzenden Samen. Von den beiden häufiger vorkommenden Varietäten ist *linum vulgare* oder der Dresch-

lein die gewöhnlicher angebaute. Er hat den höhern einfachern Stengel, Blätter, Blüthen und Kapseln kleiner, letztere nicht von selbst zur Reifezeit auffpringend, wird deshalb, weil die Kapseln gedroschen werden müssen, um den Samen zu gewinnen, Dreschlein genannt. Die andere Varietät; *linum crepitans*, *Springlein*, *Planglein*, hat einen niedrigeren ästigen Stengel, Blätter, Blüthen und Kapseln größer, die letztere (unter Knistern) auffspringend.

Die Hauptzügel der Cultur dieser Pflanze und der mechanischen Vorarbeiten zur Erzielung des Productes sind die folgenden: Die Aussaat erfolgt entweder im Frühling, etwa im April, oder später, erst im Juni; danach fällt auch die Erntezeit, bis zu welcher etwa 3 Monate verlaufen, auseinander, und zwar von Juli bis September (Frühflachs, Spätflachs). Als Zeichen der Reife (wenn die Gewinnung der Faser als Hauptzweck gilt und nicht die Erzielung von Samen zur Wiederaussaat), nimmt man das Gelbwerden der Stengel in der Nähe des Bodens an, und beginnt, sobald diese Erscheinung eintritt, mit Ausraufen der Pflanzen sammt der Wurzel. Die Samen sind in diesem Stadium zur Dergewinnung reif genug. Sollen sie zur Aussaat dienen, so muß die Pflanze bis zum völligen Gelbwerden stehen bleiben, wobei das Flachshaar aber steifer und gröber wird. Die ausgerauten, zuweilen zuerst durch Aufstellen auf dem Felde etwas mehr ausgetrockneten Flachsstengel werden nun zunächst von den Samenkapseln befreit, was durch das sogenannte Kessen oder Riffeln durch Handarbeit, auf dem sogenannten Riffelamm, einer Reihe schlanker eiserner aufrechtstehender fußhoher Stifte, mittelst bündelweisen Durchziehens, oder maschinenmäßig auf Walzwerken geschieht, in welcher letzterem Falle die Samen zugleich von den Hülsen befreit werden.

Von größerer Wichtigkeit und schwieriger in der Ausführung ist die Arbeit der Trennung des holzigen Kernes des Stengels von dem ihn rohrartig umhüllenden Baste.

Die einzelnen langgestreckten Bastzellen sind minder fest mit dem Holzkerne des Stengels als unter sich röhrenartig durch klebende Substanzen zusammengehalten. Man kann, da der trockene Stengel ganz mürbes, leicht zerbrechliches Holz hat, die Fasern aber ihrer Länge nach festen Zusammenhang haben, den erstern von den letztern durch mechanische Behandlung, jedoch immer nur mit ziemlich großem Zeitaufwande und unter Verlust an Faser, trennen. Leichter wird dies erreicht, wenn durch eine passende Behandlung die klebende Substanz vorher so viel als möglich entfernt wird. Diese Vorbehandlung beruht auf chemischen Vorgängen. Um ein auf chemische Grundsätze gegründetes Verfahren zur Entfernung der Substanzen, die wir wegen ihrer für uns wichtigsten Eigenschaft „klebende“ nennen, ausfindig zu machen, müßte die Natur dieser Körper genau bekannt sein. Eine umfassende Untersuchung liegt nicht vor; wir sind genöthigt, aus Analogien zu schließen, welche Eigenschaften diesen Substanzen wohl zukommen. Sicherlich fehlen nicht darunter die im Pflanzenreich allgemeiner verbreiteten Körper aus der Gruppe der sogenannten Kohlehydrate, Stärkemehl, Gummi, Zucker, ferner eiweißartige Körper, fett- und wachsartige Stoffe und Pectinsubstanzen, und endlich eingetrocknetes und größtentheils verändertes Chlorophyll, oder Blattgrün und Blattgelb, Körper, deren Constitution wir zwar nicht genau kennen, deren Verhal-



ten zu Lösungsmitteln uns aber bekannt ist, was für unsere Betrachtung ausreicht. Die wenigsten der genannten Substanzen sind in Wasser, kaltem wie heißem, löslich, nur mit Gummi und Zucker und gewissen Modificationen der Pectinkörper ist dies der Fall. Die Erfahrung hat gezeigt, daß verdünnte alkalische Laugen dem Zwecke vollkommen entsprechen, im Großen lassen diese sich aber nicht anwenden, weil sie zu theuer sind. Sowohl die eiweißartigen Körper als die fett- und wachsartigen Stoffe, die von dem Blattgrün und Blattgelb unzertrennlich sind, lösen sich wie die letztern selbst in alkalischen Laugen und das Nämliche gilt von allen Pectinkörpern.

In Gegenwart von Wasser finden in dem Gemenge der verschiedenartigen Substanzen, wozu auch das Mark der Stengel hinzuzuzählen ist, bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei etwas erhöhter ziemlich rasch Einwirkungen der einen auf die anderen und Veränderungen ihrer Eigenschaften Statt. Es treten Erscheinungen ein, welche mit jener der Gährung und Fäulniß zusammensfallen und deren für unsere Zwecke wichtigstes Resultat der Uebergang der fraglichen Substanzen in löslichen Zustand ist. Aus dem Stärkemehl wird Gummi, Zucker, Weingeist, Essigsäure; Gummi und Zucker, die im Voraus gebildet vorhanden waren, werden in denselben Kreis der Metamorphosen und Zersetzungen gezogen. Die stickstoffhaltige eiweißartige Substanz, wesentlich als erster Erreger des Gährungsprocesses, der zu Anfang der Reactionen eintritt, verändert sich selbst, wird dadurch von ihrer ursprünglichen Stelle entfernt, zum Theil in den gebildeten Säuren gelöst und geht zuletzt in faulige Zersetzung über. Minder angegriffen werden die wachs- und fettartigen Substanzen, während angenommen werden darf, daß die Pectinkörper und die grünen und gelben im Voraus schon veränderten Farbstoffe ebenfalls theilweise verändert werden.

Es entwickeln sich Gase, welche bei reinem Gährungsvorgang in der Hauptsache aus Kohlensäure bestehen würden, sie haben aber üblen Geruch, wie es bei der Fäulniß gewöhnlich ist und enthalten auch Ammoniak, Sumpfgas und wahrscheinlich, wegen des Schwefelgehaltes der eiweißartigen Körper, auch Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelammonium.

Die Zellsubstanz der Faser leidet nur, wenn diese Prozesse zu stürmisch vor sich gehen oder zu lange fortdauern.

Man zieht die bezeichneten Vorgänge für die Praxis in verschiedener Weise zu Nutzen. Je nach der Art, wie sie eingeleitet werden, unterscheidet man:

- 1) Kaltwasserröste, für die a) stagnirendes, b) fließendes Wasser in Anwendung kommen kann.
- 2) Lauwasserröste und Dampfröste.
- 3) Thauröste.
- 4) Gemischte Röste, die in den vereinigten Methoden von 1 und 3 bestehen.

Die geschickteste Handhabung der Kaltwasserröstmethode wird nach allgemeinem Urtheil in Belgien gefunden. Nach dem dort als das beste anerkannten System von Courtrai wird die geringere Qualität des Flachses im September des Erntejahres, die bessere im Juni des darauf folgenden geröstet. Die Bündel werden durch Auflösen und Schütteln von Staub, Blättern, Unkraut befreit, wieder mit Strohschleien zusammengebunden und nun aufrecht in Holzlattenlasten von 10 Fuß

## Erster Abschnitt.

### Die Spinnfasern.

---

2 Wir bezeichnen mit dem Namen Spinnfasern die sämmtlichen zur Herstellung von Bekleidungsmitteln dienenden, dem Pflanzen- und Thierreiche entstammenden dünnen cylindrischen oder platten länglichen Fäserchen, also einige Hautbedeckungen der Thiere: Wolle und Haare mit Ausschluß der Federn, die bastartigen Umhüllungen der Stängel einiger Pflanzen, wie Lein, Hanf, Nesselfaser, die flockigen Umgebungen gewisser Samen in der Kapsel: Baumwolle, und endlich den langen von gewissen Raupen bei ihrer Verpuppung erzeugten Faden: die Seide. Da die Seide schon Faden ist, daher nicht gesponnen werden muß, verdient sie streng genommen nicht den Namen Spinnfaser. Unter den mannigfachen vorkommenden Bezeichnungen möchte indeß diese doch die allgemeinst passende sein. Bekleidungsfaser, *matiers textiles*, ist nicht zutreffend, da diese Materialien zu sehr viel Anderem als Bekleidungsstoffen gebraucht werden.

Die wesentlichsten Spinnfasern, welche in diesem Werke abgehandelt werden sollen, sind:

- 1) Baumwolle.
- 2) Lein oder Flach.
- 3) Hanf, nebst einem Anhang ähnlicher aber weniger verbreiteter Fasern, wie Kessel, Manillahanf, Jute u. s. w.
- 4) Schafwolle und Haarbedeckungen anderer Thiere, wie der Angoraziege, der Cachemirziege u. s. w.
- 5) Seide. Die Coconfaden der eigentlichen Seidenraupe nebst den Faden der Puppenhülle anderer Raupen, wie Fagara, Jamamai u. s. w.

#### Baumwolle (*coton*, *cotton*).

3 Die Baumwolle ist die dichte weiße Umhüllung des Samens der verschiedenen Arten der Baumwollpflanze (*Gossypium* — *Malvaceen* — *Monadelphina polyandria* Linn.), welche mit den 3 bis 5 Samenkörnern in die drei- bis fünfzählige, drei-

bis fünfklappige Kapsel eingeschlossen ist. Die Baumwollpflanze gedeiht nur in warmen Klimaten, man trifft sie auf der nördlichen Hemisphäre höchstens bis zum 40. oder 41. Grade (z. B. Neapel, Valencia in Spanien, China), auf der südlichen Erdhälfte geht die Cultur derselben selten über den 30. Grad hinaus. In Südamerika steigt der Baumwollanbau bis zu 4200 Fuß überm Meere. Man hat bis zu 13 Arten von Baumwollpflanzen unterschieden, die Merkmale gehen jedoch so sehr in einander über, daß keine Uebereinstimmung unter den Botanikern darüber herrscht. Die typischen, bestcharacterisirten Formen sind:

- 1) Die krautartige (*Goss. herbaceum* Linn.), klein, strauchartig, bis 3 Fuß hoch, gewöhnlich einjährig, ursprüngliche Heimath: Asien und Egypten, von da nach Kleinasien, Macedonien, Süditalien, Malta, Sicilien, Spanien verpflanzt.
- 2) Die westindische, barbadensische (*Goss. barbadense*), erreicht eine Höhe bis 15 Fuß, in Westindien einheimisch, aber auch in Afrika, Asien und Amerika angepflanzt.

3) Die chinesische, gelbe Rankingbaumwolle (*Goss. religiosum*), niedrig, strauchartig, 3 bis 4 Fuß hoch mit bräunlich-gelber Faser, in China und Ostindien zu Hause, auch in Amerika, jedoch seltener cultivirt.

Nächst diesen sind folgende Varietäten die meist verbreiteten:

- 4) Die rauhhaarige, zottige (*Goss. hirsutum*), strauchartig, bis 6 Fuß hoch, vielfach in Nord- und Südamerika und Westindien angetroffen.
- 5) Die baumartige (*Goss. arboreum*), bis zu 20 Fuß hoch, hat eine Verbreitung über Asien und Europa wie die krautartige, findet sich aber auch in Amerika.

Wunder erhebllich sind: Die indische (*Goss. indicum*), die weinrebenblättrige (*Goss. vitifolium*), die punktirte (*Goss. punctatum*), die peruanische (*Goss. peruvianum*), die drüsenlose (*Goss. eglandulosum*), die breitblättrige (*Goss. latifolium*), die purpurröthliche (*Goss. purpurascens*). Die Kapseln brechen zur Reifezeit von selbst auf, die Flocke quillt heraus und wird möglichst bald weggenommen. Gewöhnlich findet nur eine Ernte im Jahre Statt, bei den wenigsten Varietäten zwei. Eine große Pflanze kann bei guter Ernte bis 2½ Pfd. rohe Baumwolle liefern, häufig wird aber nur der zehnte Theil dieses Ertrags gewonnen.

Was noch mit der Baumwolle vorzunehmen ist, ehe sie Handelswaare wird, besteht wesentlich im Abscheiden der Samentörner (dem „Egreniren“) und im Verpacken. Beide Operationen haben unter chemischem Gesichtspunkt keine Bedeutung.

Die Baumwolle besteht aus einzelnen Fasern von 2½ bis höchstens 6 Centimeter Länge, und einer Breite, die zwischen 0,017 und 0,05 Millimeter wechseln kann, die Faser ist nicht oder selten und nur stellenweise cylindrisch, sondern platt, bandartig, hohl, schlauchförmig, obschon die Wände des Schlauches nahe auf einander liegen. Sie ist eine in die Länge gestreckte Pflanzenzelle, gewöhnlich sind die Enden derselben abgerissen, unregelmäßig; auf der Seite, mit welcher sie auf dem Samen festsaß, ist das immer der Fall. Sie erscheint unter dem

Mikroskop im befeuchteten Zustand gewöhnlich gekräuselt und noch häufiger pflanzlich um sich selbst gedreht. An einzelnen Stellen verbreitert sie sich, und diese sind dann nicht selten in schrägen Linien quer über die Axe der Faser gestreift.

Die Fig. 1 zeigt Baumwollfasern aus einem Gewebe genommen bei dreifacher, die Fig. 2 solche bei zweihundertfacher Vergrößerung.

Fig. 1.

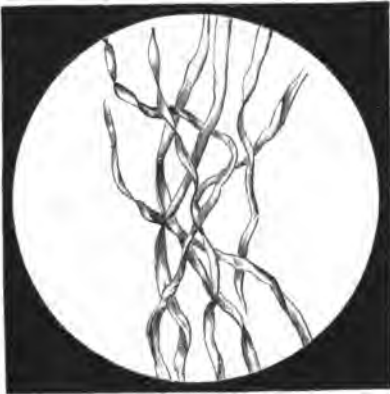


Fig. 2.



Die hauptsächlichste Substanz, woraus die Baumwollfaser besteht, ist Zellstoff, Cellulose, woraus der Hauptsache nach die Zellwand gebildet ist; über dem aus Zellstoff bestehenden Theile der Wand liegt aber ein zartes Häutchen, Cuticula, welches nicht aus Cellulose zu bestehen scheint. Das Verhalten der Baumwollfaser in Kupferoxydammoniaklösung unter dem Mikroskop giebt, wie Cramer zeigte, hierüber sowie über die Gestaltung des Häutchens Aufschluß. Die platte Faser schwillt unter diesem Reagens stellenweise zu Blasen auf, von welchen sich ein Häutchen abschiebt und sich zwischen den Blasen in Gestalt breiterer oder schmalerer Ringe anhäuft. Wird, nachdem die Wirkung des Kupferoxydammoniaks in dieser Weise stattgefunden hat, etwas Schwefelsäure hinzugebracht, so wird die gallertartig gelbste Cellulose ausgeschieden und bleibt zwischen den Stücken der Cuticula liegen. Durch einen Tropfen Jodtinctur wird die ausgeschiedene Cellulosemasse blau, die Cuticulafetzen gelb. Bewegt man das Deckgläschen über letzteren, so schieben sich gewöhnlich die Ringe auseinander, werden röhrenförmig und stellen theilweise Spiralen dar: dies beweist wohl, daß die Cuticula ein von der Cellulose chemisch verschiedener Körper ist, daß sie wahrscheinlich spiralig um die Zelle gewunden ist, und jedenfalls in der Richtung quer über die Zellenaxe den festeren Zusammenhang zeigt. Die Fig. 3 giebt ein Bild von dem Aufquellen des Baumwollzellschlauches. *ll* sind die Blasen, *gg* die zerrissene, sich davon abschiebende Cuticula, *ii* die zusammengeschobenen Ringe, von der der Lösung und Ausdehnung widerstehenden Cuticula gebildet, und endlich Fig. 4 Theilchen der Cuticula durch Bewegung des Deckgläschens wieder auseinander geschoben.

Zur Beurtheilung der chemischen Beschaffenheit der Baumwollfaser ist mehrerlei ins Auge zu fassen. Die Cellulose oder Holzfaser ist farblos, wenig durchscheinend, in kaltem und warmem Wasser, in verdünnten Säuren und Laugen, in Alkohol, Aether, Fetten und flüchtigen Oelen unlöslich. In ihrer Zusammensetzung kommt sie dem Stärkemehl, Gummi und Zucker nahe, sie ist wie jene Körper ein sogenanntes Kohlehydrat, d. h. besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und

Fig. 3.

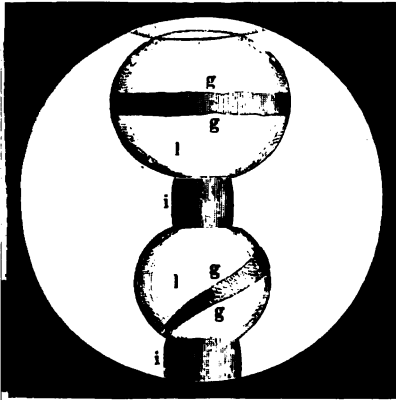
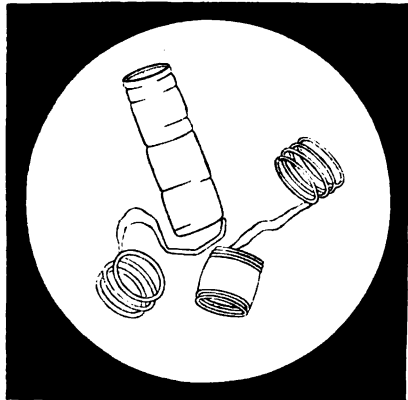


Fig. 4.



Sauerstoff, letztere beide im Verhältniß wie sie Wasser bilden. Die gewöhnlich angenommene Formel ist  $C_{12}H_{10}O_{10}$ , sie ist also isomer mit Stärkemehl. Concentrirte Schwefelsäure löst die Cellulose auf, zuerst wahrscheinlich eine Art gepaarter Säure bildend, die durch Versehen mit Wasser in Schwefelsäure und Dextrin zerfällt. Es wird aber auch vorher als Zwischenstufe eine dem Stärkekleister, d. i. aufgequollenem Stärkemehl höchst ähnlich sich verhaltende Substanz („Amyloid“), welche abgesehieden und getrocknet, dann mit Schwefelsäure behandelt und mit Jodtinctur befeuchtet vorübergehend blau wird, gebildet. In verdünnter Schwefelsäure quillt die Cellulose etwas auf, ebenfalls durch Bildung des sogenannten Amyloids an der Oberfläche der Faser. Wird die Einwirkung von Schwefelsäure auf weißes ungeleimtes Papier (das doch in Hauptsache aus Zellsubstanz besteht) rechtzeitig unterbrochen, indem man die Säure durch Ammoniak z. B. abstumpft, so erhält man nach dem Trocknen ein diaphanes, dickeres, zäheres Papier („vegetabilisches Pergament“), das aus oberflächlich zerstörten durch das Amyloid zusammengeklebten Zellfasern besteht. Salpetersäure verwandelt sie in Pyroxylin (Schießbaumwolle), was nach einigen Chemikern auf dem Eintreten von  $NO_2$  an der Stelle äquivalenter Mengen von Wasserstoff beruhen soll. Das Product, in seinem morphologischen Charakter wesentlich wie die Faser sich verhaltend, ist jedoch nicht, wie es geschah, zu den Nitroverbindungen zu zählen. Das Pyroxylin, auch das in Aether gelöste (Collodium), wird nämlich durch reducirende Substanzen (Eisen und Essigsäure, oder Schwefelammonium u. s. w.) wieder in eine Substanz verwandelt, die ganz die Zusammensetzung der Cellulose hat, was, wenn sie ein eigentliches Nitryl wäre, nicht der Fall sein würde. Die Analysen der Schieß-

baumwolle weichen sehr von einander ab, es geht aus Allem aber als gewiß hervor, daß sie eine Stickstoffsstoffverbindung enthält. Nach einigen Autoren wird bei ihrer Bildung Wasser abgeschieden, was Andere in Abrede stellen. Ob dies Wasser aus dem Wasserstoff der Cellulose und dem fünften Atom Sauerstoff der Salpetersäure komme oder ob seine beiden Bestandtheile aus der Cellulose sich abscheiden, ist nicht zu entscheiden.

Nach Walter Crum z. B. hat sie die Zusammensetzung  $C_{12} H_7 O_{22} N_3$   
 $= C_{12} H_7 O_7 3 N O_5$  oder  $C_{12} \left. \begin{matrix} H_7 \\ 3 N O_4 \end{matrix} \right\} O_{10}$ .

Nach C. Blondeau kommt ihr die Zusammensetzung  $C_{24} H_{10} O_{20} (N O_5)_5$  zu, und er betrachtet sie als ein Säureanhydrid von nur geringer Beständigkeit, dem aber mehr Beständigkeit gegeben werden könne, indem man längere Zeit Ammoniak darauf einwirken lasse, wodurch die Säure unter Bildung eines Körpers von der Zusammensetzung  $C_{24} H_{20} O_{20} 5 N O_4, 5 N H_2$  gebunden werde. Am Pyroxilin hat man nämlich in jüngerer Zeit die unangenehme Erfahrung gemacht, daß es sich ohne Hinzukommen äußerer Veranlassung zuweilen zersetzt, wobei Salpetersäure frei wird und Xyloidin nebst Oxaminsäure gebildet werden soll. Dieser Leichtzerseßbarkeit wird durch Behandlung mit Ammoniak, wobei der obige Körper, das sogenannte Nitrocellulosepentamid, gebildet wird, oder durch Kochen guter Schießbaumwolle in einer concentrirten Salmiaklösung unter Bildung der Verbindung  $C_{24} H_{20} O_{20}, 5 N O_4, 5 N H_2, 5 HCl$  abgeholfen.

Das Erheblichste unter den Eigenschaften des Pyroxilins ist seine Löslichkeit in gewöhnlichem, nicht ganz wasserfreiem, oder etwas mit Alkohol versetztem Aether. Nicht alle nach verschiedenen Vorschriften bereiteten Schießbaumwollarten lösen sich gleich gut, einige nur unvollständig, quellen nur auf, andere bleiben ganz unverändert. Auch concentrirte Schwefelsäure und ätzende Alkalien lösen die Schießbaumwolle.

Concentrirte Phosphorsäure oder Salzsäure wirken ähnlich, nur schwächer als Schwefelsäure auf die Cellulose. Die blaue Färbung durch Jod tritt nach der Behandlung mit Salzsäure nicht ein, obschon die Endproducte der Einwirkung denjenigen, die sich durch Schwefelsäure bilden, ganz gleich sind. Die Lösungen des Aetzkali oder Aetznatron wirken bei einiger Concentration und nicht zu lange dauernder Berührung zusammenziehend auf die Fasern; diese schwellen an, verdicken und verfilzen sich. Beim Erwärmen mit starken Aetzlaugen wird die Cellulose zersezt, es entsteht, ähnlich wie bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure, ein dem Stärkekleister ähnlicher Körper. Schmelzende Alkalihydrate wirken rascher zersezend ein, unter Bildung von Klee säure, Ameisensäure und Kohlen säure.

Eine für die Praxis wichtige und hierher gehörende Beobachtung ist die von Caro, Calvert, Abel u. A. gemachte, daß Wasserglas, welches zuweilen bei der Appretur gebraucht wird, durch Zerlegung in ein sehr saures Silicat und in sehr basisches Salz oder freies Alkali allmählig die Baumwollstoffe, namentlich bei dichter Verpackung, mürbe macht. Es wird dies dem Krystallinsichwerden der Salze und dem damit verbundenen Anfüllen und Aufstreifen der Zellwände zugeschrieben.

Kalkmilch, auch heiß mit dem Zellstoff zusammengebracht, verändert ihn wenig. Beim Trocknen des Kalkhydrates leidet er aber bald, was einer Kohlen- säure- und Wasserbildung auf Kosten des Kohlen- und Wasserstoffs der Cellulose zugeschrieben wird, sie wird mürbe und zerfällt.

Gewisse concentrirte Salzlösungen, z. B. Chlorzink, wirken ebenso wie starke Mineral Säuren.

Das spiralg um die Zelle gelagerte Häutchen, die Cuticula, ist, wie bemerkt, wahrscheinlich verschieden von der Cellulose zusammengesetzt, doch läßt sich hierüber nichts Genaueres angeben. Dagegen fehlt es auf den Wänden der Baumwollzelle nicht an denjenigen Materien, die man allgemein im Pflanzenreich verbreitet findet, eingetrockneten Saftbestandtheilen, löslich oder unlöslich in Wasser, wie Gummi, sogenannten Proteinstoffen, gefärbten, fetten, harzartigen Substanzen. Die Baumwollfasern, zu Fäden vereinigt oder zu Stoffen dicht zusammengebrängt, erscheinen nicht so weiß als die Flockbaumwolle, sondern graugelblich. Nur zum Theil kommt diese Erscheinung von Verunreinigungen her, die durch die Verarbeitung hinzugekommen sind, sie beweist vielmehr, daß die Fasern ursprünglich nicht ganz weiß sind. Auch ist die rohe Baumwolle schwierig beneßbar, sie wird es aber, sobald die sie überziehenden Substanzen entfernt worden sind. Diese Stoffe weichen der Einwirkung alkalischer Laugen, abwechselnd mit verdünnten Säuren und endlich den als Bleichmittel bekannten Stoffen. Man hat noch keinen dieser die Faser überkleidenden Stoffe isolirt, da jeder einzelne in allzukleiner Menge vorkommt, vielmehr schließt man auf ihr Vorhandensein und ihren chemischen Charakter aus den Reagentien, die angewandt werden müssen, um sie zu entfernen. Beim Bleichproceß sind diese der Faser von Natur anhängenden, ihre Weiße und Geschmeidigkeit beeinträchtigenden Bestandtheile nebst denjenigen zu entfernen, die durch die Operationen des Spinnens und Webens hinzugekommen sind; wir werden in dem Abschnitt von der Bleicherei auf diese Verhältnisse zurückkommen.

## Lein oder Flachs (lin, flax).

Unter Lein versteht man die Bastzellen einiger über den größten Theil Europas verbreiteter Culturpflanzen, nämlich einiger Arten der Gattung *Linum*, oder des Flaches. (Hansgewebe werden uneigentlich häufig leinene „Leinwand“ genannt.)

Flachs (*lin, flax*) ist der Name für die ganze Pflanze und zugleich der für das daraus gewonnene Product, die zum Spinnen vorbereitete Bastfaser. Die Flachs- oder Leinpflanze, *linum usitatissimum*, gehört der fünften Linnéschen Classe und zwar der fünften Ordnung an, im sogenannten natürlichen System aber zu der Familie der Lineen. Es ist ein krautartiges Gewächs mit dünner Pfahlwurzel, meist einzelnstehendem oben verästeltm Stengel, lanzettlichen, kahlen, dreinervigen, wechselständigen Blättern, mit gipfelständigen, kurzboldigen, hellblauen Blüten. Die Samenkapsel ist fast kugelig, kurzstachelspizig, mit zehn verkehrt eirunden, flach- zusammengebrückten, braunen, glatten, glänzenden Samen. Von den beiden häufiger vorkommenden Varietäten ist *linum vulgare* oder der Dresch-

lein die gewöhnlicher angebaute. Er hat den höhern einfachern Stengel, Blätter, Blüten und Kapseln kleiner, letztere nicht von selbst zur Reifezeit aufspringend, wird deshalb, weil die Kapseln gedroschen werden müssen, um den Samen zu gewinnen, Dreifchlein genannt. Die andere Varietät, *linum crepitans*, Springlein, Klanglein, hat einen niedrigeren ästigen Stengel, Blätter, Blüten und Kapseln größer, die letztere (unter Knistern) aufspringend.

Die Hauptztlge der Cultur dieser Pflanze und der mechanischen Vorarbeiten zur Erzielung des Productes sind die folgenden: Die Aussaat erfolgt entweder im Frühling, etwa im April, oder später, erst im Juni; danach fällt auch die Erntezeit, bis zu welcher etwa 3 Monate verlaufen, auseinander, und zwar von Juli bis September (Frühflachs, Spätflachs). Als Zeichen der Reife (wenn die Gewinnung der Faser als Hauptzweck gilt und nicht die Erzielung von Samen zur Wiederaussaat), nimmt man das Gelbwerden der Stengel in der Nähe des Bodens an, und beginnt, sobald diese Erscheinung eintritt, mit Ausraufen der Pflanzen sammt der Wurzel. Die Samen sind in diesem Stadium zur Dergewinnung reif genug. Sollen sie zur Aussaat dienen, so muß die Pflanze bis zum völligen Gelbwerden stehen bleiben, wobei das Flachshaar aber steifer und gröber wird. Die ausgerauten, zuweilen zuerst durch Aufstellen auf dem Felde etwas mehr ausgetrockneten Flachsstengel werden nun zunächst von den Samenkapseln befreit, was durch das sogenannte Kessen oder Kiffeln durch Handarbeit, auf dem sogenannten Kiffelkamm, einer Reihe schlanter eiserner aufrechtstehender fußhoher Stifte, mittelst hintelweisen Durchziehens, oder maschinenmäßig auf Walzwerken geschieht, in welsch' letzterem Falle die Samen zugleich von den Hülsen befreit werden.

Von größerer Wichtigkeit und schwieriger in der Ausführung ist die Arbeit der Trennung des holzigen Kernes des Stengels von dem ihn rohrtartig umhüllenden Baste.

Die einzelnen langgestreckten Bastzellen sind minder fest mit dem Holzkerne des Stengels als unter sich röhrenartig durch klebende Substanzen zusammengehalten. Man kann, da der trodene Stengel ganz mürrbes, leicht zerbrechliches Holz hat, die Fasern aber ihrer Länge nach festen Zusammenhang haben, den erstern von den letztern durch mechanische Behandlung, jedoch immer nur mit ziemlich großem Zeitaufwande und unter Verlust an Faser, trennen. Leichter wird dies erreicht, wenn durch eine passende Behandlung die klebende Substanz vorher so viel als möglich entfernt wird. Diese Vorbehandlung beruht auf chemischen Vorgängen. Um ein auf chemische Grundsätze gegründetes Verfahren zur Entfernung der Substanzen, die wir wegen ihrer fibr uns wichtigsten Eigenschaft „klebende“ nennen, ausfindig zu machen, müßte die Natur dieser Körper genau bekannt sein. Eine umfassende Untersuchung liegt nicht vor; wir sind genöthigt, aus Analogien zu schließen, welche Eigenschaften diesen Substanzen wohl zukommen. Sicherlich fehlen nicht darunter die im Pflanzenreich allgemeiner verbreiteten Körper aus der Gruppe der sogenannten Kohlehydrate, Stärkemehl, Gummi, Zucker, ferner eiweißartige Körper, fett- und wachsartige Stoffe und Pectinsubstanzen, und endlich eingetrocknetes und größtentheils verändertes Chlorophyll, oder Blattgrün und Blattgelb, Körper, deren Constitution wir zwar nicht genau kennen, deren Verhal-



ten zu Lösungsmitteln uns aber bekannt ist, was für unsere Betrachtung ausreicht. Die wenigsten der genannten Substanzen sind in Wasser, kaltem wie heißem, löslich, nur mit Gummi und Zucker und gewissen Modificationen der Pectinkörper ist dies der Fall. Die Erfahrung hat gezeigt, daß verdünnte alkalische Laugen dem Zwecke vollkommen entsprechen, im Großen lassen diese sich aber nicht anwenden, weil sie zu theuer sind. Sowohl die eiweißartigen Körper als die fett- und wachsartigen Stoffe, die von dem Blattgrün und Blattgelb unzertrennlich sind, lösen sich wie die letztern selbst in alkalischen Laugen und das Kämlische gilt von allen Pectinkörpern.

In Gegenwart von Wasser finden in dem Gemenge der verschiedenartigen Substanzen, wozu auch das Mark der Stengel hinzuzuzählen ist, bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei etwas erhöhter ziemlich rasch Einwirkungen der einen auf die anderen und Veränderungen ihrer Eigenschaften Statt. Es treten Erscheinungen ein, welche mit jener der Gährung und Fäulniß zusammenfallen und deren für unsere Zwecke wichtigstes Resultat der Uebergang der fraglichen Substanzen in löslichen Zustand ist. Aus dem Stärkemehl wird Gummi, Zucker, Weingeist, Essigsäure; Gummi und Zucker, die im Voraus gebildet vorhanden waren, werden in denselben Kreis der Metamorphosen und Zersetzungen gezogen. Die stickstoffhaltige eiweißartige Substanz, wesentlich als erster Erreger des Gährungsprocesses, der zu Anfang der Reactionen eintritt, verändert sich selbst, wird dadurch von ihrer ursprünglichen Stelle entfernt, zum Theil in den gebildeten Säuren gelöst und geht zuletzt in faulige Zersetzung über. Minder angegriffen werden die wachs- und fettartigen Substanzen, während angenommen werden darf, daß die Pectinkörper und die grünen und gelben im Voraus schon veränderten Farbstoffe ebenfalls theilweise verändert werden.

Es entwickeln sich Gase, welche bei reinem Gährungsvorgang in der Hauptsache aus Kohlensäure bestehen würden, sie haben aber üblen Geruch, wie es bei der Fäulniß gewöhnlich ist und enthalten auch Ammoniak, Sumpfgas und wahrscheinlich, wegen des Schwefelgehaltes der eiweißartigen Körper, auch Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelammonium.

Die Zellsubstanz der Faser leidet nur, wenn diese Proceße zu stürmisch vor sich gehen oder zu lange fortbauern.

Man zieht die bezeichneten Vorgänge für die Praxis in verschiedener Weise zu Nutzen. Je nach der Art, wie sie eingeleitet werden, unterscheidet man:

- 1) Kaltwasserröste, für die a) stagnirendes, b) fließendes Wasser in Anwendung kommen kann.
- 2) Lauwasserröste und Dampfröste.
- 3) Thauröste.
- 4) Gemischte Röste, die in den vereinigten Methoden von 1 und 3 bestehen.

Die geschickteste Handhabung der Kaltwasserröstmethode wird nach allgemeinem Urtheil in Belgien gefunden. Nach dem dort als das beste anerkannten System von Courtrai wird die geringere Qualität des Flachses im September des Erntejahres, die bessere im Juni des darauf folgenden geröstet. Die Bündel werden durch Auflösen und Schütteln von Staub, Blättern, Unkraut befreit, wieder mit Strohseilen zusammengebunden und nun aufrecht in Holzlatenkaften von 10 Fuß

Länge, 8 Fuß Weite und 3 Fuß Höhe möglichst dicht gestellt. Der gefüllte Kasten wird in fließendes Wasser gebracht, mit Brettern bedeckt, auf welche Steine gelegt werden, bis der Kasten 3 Zoll unter die Wasseroberfläche gesunken ist. In 2 bis 3 Tagen tritt starke Gasentwicklung ein, in Folge deren sich die Flachsbündel zu heben streben; man belegt in dieser Periode des Processes die Kasten mit mehr Steinen, und nimmt deren wieder einen Theil weg, wenn die Gasentwicklung aufhört. Die Dauer dieses Rotteverfahrens schwankt zwischen 6 bis 20 Tagen. Von wesentlichstem Einfluß hierauf ist zunächst die Temperatur der Luft. Geringe Flachsorten oder solche, die unreif geerntet oder die längere Zeit gelagert waren, sollen nicht eine so lange Röstzeit ertragen können als bessere. Es muß die Beendigung des Processes an gewissen Merkmalen genau beobachtet werden, da längeres Verbleiben im Wasser auf die Farbe und die Festigkeit der Faser nachtheiligen Einfluß übt. Wenn man von dem Wurzelende aufwärts ohne Mühe die Basthülle auf eine Länge von 10 bis 15 Zoll vom Holzkern abziehen kann, so darf die Operation als beendet angesehen werden.

Daß die Beschaffenheit des Wassers nicht ohne Einfluß sei, darf als sehr wahrscheinlich angenommen werden, nach allgemeiner Meinung ist weiches Wasser entschieden vorzuziehen.

In Teichen oder Sümpfen, in welchen nicht Fischzucht stattfindet, wird an vielen Orten und in etwas kürzerer Zeit als in fließendem Wasser Flachs geröstet. Das Wasser wird dadurch stark mit organischer Materie imprägnirt und es entwickeln sich lästige sehr übelriechende Gase, die nachgewiesenermaßen auf den Gesundheitszustand der Umgegend nachtheilig und mit dem Fortkommen von Fischen in dem Wasser unverträglich sind.

Die Rüste verläuft in stagnirendem Wasser schneller als in fließendem, weil die in Lösung übergegangenen Bestandtheile vereinigt bleiben und den Fortgang der Gährung unterstützen. Es ist aber dabei die Gefahr in höherem Grade vorhanden, daß die Faser Noth leide durch „Ueberrotten“, das heißt ein zu weit gehendes Eingreifen der Fäulniß. Wo es sich leicht ausführen läßt, sorgt man für allmählichen Wechsel des Röstwassers durch Anbringen eines Zuflusrohres am Boden der Gruben und entsprechenden Abfluß an der Oberfläche. Dies ist besser als das Umgekehrte: Zufluß frischen Wassers oben, und unten, diametral von dieser Stelle, Abfluß, weil so leichter ein geradliniger Strom des Wassers, der die seitlich liegenden Theile der Grube nur unvollkommen berührt, eintritt.

Die Farbe des Bastes ist nach dem Rosten eher etwas dunkler als heller geworden, vom Stengel getrennt erscheint der Flachs hellgelblich „blond“, oder es zieht die Farbe etwas ins Stahlgraue, letzteres dann, wenn er, wie es in einem Theile Belgiens geschieht, in stehendem Wasser, bedeckt mit Laub und fettem Schkamm, geröstet wird. Es kann nicht mit Bestimmtheit angegeben werden, auf welche Weise diese Farbenänderung bewerkstelligt wird, doch soll der graue Flachs, der sich durch Weichheit und Geschmeidigkeit auszeichnet, sich ebenso gut bleichen lassen als der gelbe.

Nach dem Rotten wird in einigen Gegenden der Flachs noch gebleicht, d. h. auf Wiesenland ausgebreitet und öfters gewendet. In der Regel geschieht jedoch das nicht, sondern man beendet die Operation durch Auswaschen, wenn man in

stehendem Wasser geröstet hatte, mit frischem Wasser, sorgfältigem Ausnehmen aus den Röstbehältern, da die Stengel weß sind und die Bündel leicht in Unordnung gerathen, und Trocknen durch Aufstellen der Bündel oder Aufhängen.

Die Lauwasserröste ist eine erst seit 12 bis 15 Jahren bekannt gewordene Methode der Flachsbearbeitung, die man nach dem Erfinder und seiner Heimath die Schent'sche oder amerikanische benannt hat. Dieses Verfahren setzt Einrichtungen voraus, die von dem einzelnen Flachproduzenten und nur für seinen eigenen Gebrauch lohnend nicht hergestellt werden können. Es haben sich entweder zur Herstellung und gemeinschaftlichen Benutzung Gemeinden oder Privaten zu vereinigen, oder es wird die Anstalt von Unternehmern gegründet, die Rohflachs aufkaufen und das Product nach dem Rosten, Brechen, Hescheln in den Handel bringen. Im letztern Falle erfahren also die Betriebsverhältnisse die wichtige Reform, daß der Landwirth das Product in rohem Zustande verkaufen kann und ihm die Arbeit zur Herstellung eines Halbfabrikats abgenommen wird.

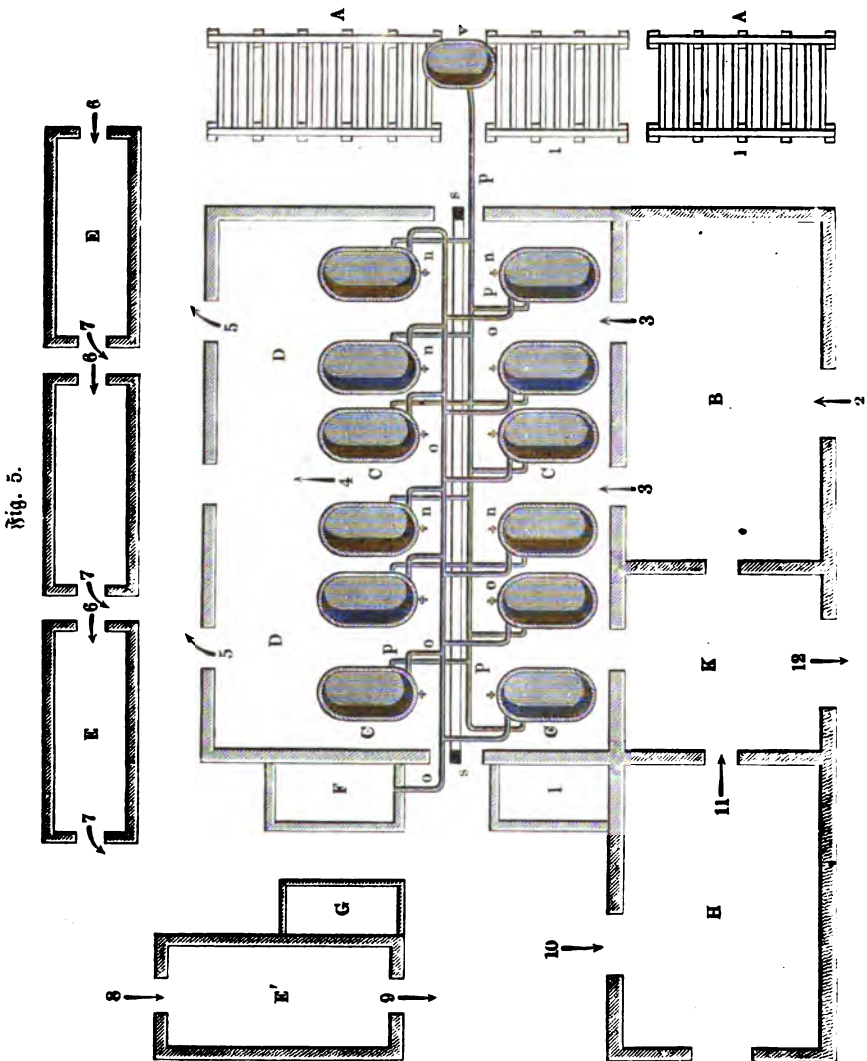
Die Röstanstalten (rotteries) sind gewöhnlich einfache Gebäude mit mehreren getrennten Räumen; *A* für das Aufspeichern des rohen Flachstrohs, wenn dies nicht im Freien aufgeschichtet wird, *B* das Abscheiden der Samenkapseln und Wurzeln, *C* das Rosten, *D* das Abtropfenlassen und Vorbereiten zum eigentlichen Trocknen, *E* das Trocknen sowohl in gewöhnlicher Temperatur als mit Hülfe künstlicher Wärme, *F* für den Dampfkessel, *G* für den Heizungsapparat der Trockenkammern, *H* für das Brechen des Flachses, *I* für die Dampfmaschine (zum Wurzelschneiden und Brechen), *K* für Sortiren des Werges und Flachses und Verpacken. Für das Trocknen in gewöhnlicher Temperatur dienen des nöthigen großen Raumes wegen, für das Trocknen in der Wärme wegen der Feuergefahr am zweckmäßigsten besondere Gebäude, während die übrigen der aufgezählten Operationen meist unter einem und demselben Dache vorgenommen werden.

In Fig. 5 (a. f. S.), welche den Grundriß einer Röstanstalt nach Schent'schem System darstellt, ist die Reihenfolge der Arbeiten und die dazu gebrauchten Räume durch Pfeile und Zahlen angedeutet. Diese sind:

a. Das Aufspeichern des in trockenem Zustande in die Anstalt gelieferten und dem Gewichte nach dem Produzenten abgekauften Flachstrohs. In England und Irland erlaubt es das Klima, daß hierzu keine andere Vorrichtung als eine auf einem Steinsodol ruhende Balkenlage nöthig ist, *A*, Fig. 5, auf welche die Flachstrohbündel, die Wurzelenden nach außen gekehrt, entfernt von der Bodenfeuchtigkeit, hohl liegend aufgeschichtet und mit Stroh bedeckt werden. Ein Haufe der Art faßt gewöhnlich 1000 Centner Strohflass. In unseren durch Wechsel von Regen und Frost und stärkerem Schneefall charakterisirten Wintern ist die Aufbewahrung unter Dach, in einfachen Schuppen, nicht zu umgehen.

b. Das Entfernen der Samen und Wurzeln. Ersteres geschieht am besten mit den ganzen Flachstrohbündeln, indem diese, am obern Ende etwas ausgebreitet, zwischen zwei übereinanderliegenden Walzen mehrere Male hindurch gelassen, und nachdem sie herausgekommen sind, einige Male am Wurzelende gefaßt mit dem obern Theile auf einer Bank aufgeschlagen werden, damit die Kapseln und Samen abfallen. Das Abschneiden der Wurzeln geschieht auf einem Apparate, der dem gewöhnlichen Häckselschneidestuhl oder Strohschneidestuhl sehr

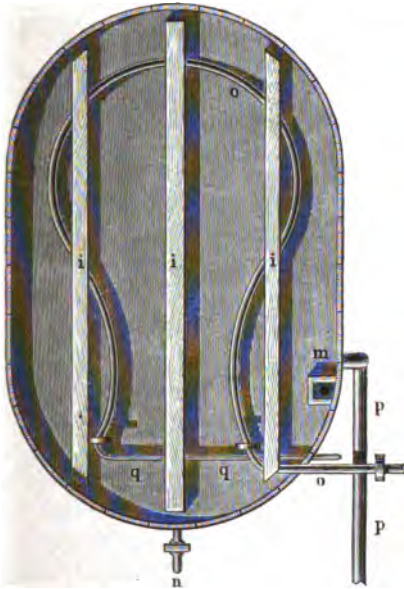
ähnlich ist, in größeren Anstalten aber am besten durch Elementarkraft betrieben wird. Siehe den Raum B, Fig. 5.



c. Das Rosten wird nun mit dem Strohflachs ohne andere Zubereitung, als daß er in feinere und gröbere, größere Stengel sortirt und aufs Neue in Bündel vereinigt wird, vorgenommen. Es dienen dazu langrunde Bottiche, Rottfässer, C, Fig. 5, von 12 bis 14 Fuß Länge, 8 bis 10 Fuß Breite und 3 bis  $4\frac{1}{2}$  Fuß Höhe, die in mehreren Reihen auf einer Steinunterlage ruhen. Jede dieser Küfen hat einen hölzernen auf Latten ruhenden Siebboden, der am besten aus Latten

gemacht und 3 bis 4 Zoll vom eigentlichen Boden entfernt ist. Zwischen beiden Boden liegt ein in einiger Entfernung von der Fagwand und längs dieser geneigt geführtes Dampfrohr, das einerseits mit dem Hauptleitungsrohr, welches vom Dampfessel aus geführt ist, durch einen Hahn in Verbindung steht, auf der andern Seite außerhalb der Kufe über einen Canal mündet, um das verdichtete Wasser abzuführen. Fig. 6 giebt die Ansicht einer solchen Röstkufe von oben gesehen, nachdem der auf den Schienen *ii* liegende Lattenboden weggenommen ist. *oo* ist das von *F*, dem Kesselhaus, kommende Dampfrohr, *qq* dessen dünnere Mündung nach außen. *pp* ist ein zweites Hauptrohr, durch welches kaltes Wasser von einem höher gelegenen Reservoir *v* in den untern Theil der Kufen geführt werden kann, um nach vollendeter Röste den Flach mit frischem Wasser noch abzuwaschen. Dies Rohr mündet ebenfalls zwischen den beiden Boden, so daß das trübe warme Röstwasser nach oben hin verdrängt wird und durch ein Rohr *m* am Kufenrand abläuft. Zum Entleeren der Kufen dient ein am Boden angebrachter Hahn *n*. Längs der Kufenreihen, deren, wo es sich einrichten läßt, am besten nur zwei vorhanden sind, läuft unter dem Boden ein gemauerter

Fig. 6.



Canal, durch welchen das Condensationswasser, das Kottewasser und das Waschwasser abläuft. Die Flachsbündel werden (nachdem sie noch vorher gewogen worden, um den Gewichtsverlust durch die Röste bestimmen zu können), die Wurzelenden nach unten, senkrecht oder schwach geneigt und möglichst dicht in die Kufen eingesezt, mit einem Lattendeckel bedeckt, der in Klammern befestigt wird, damit der Flach sich nicht über das Wasser heben könne, und nun zuerst kaltes Wasser bis zum Kufenrand, bald darauf aber Dampf durch Oeffnen des Dampfahnes durch das Rohr *o* zugelassen. Den Dampfzufluß regulirt man durch die Hahnstellung so, daß die Temperatur des Wassers in der Kufe nach 8 Stunden auf 27° C. gestiegen ist. Diese Temperatur wird möglichst gleichmäßig während 70 bis 72 Stunden erhalten. Einige Anstalten erwärmen auf 32,5° C. bei einer Röstdauer von 60 bis 65 Stunden, allein die Erfahrung zeigt, daß diese Abkürzung des Verfahrens bei einigen Flachsorten auf Kosten der Güte des Productes erfolgt, es ist deshalb die niedrigere Temperatur und längere Dauer des Röstprocesses das Sicherere. Feiner Flach bedarf einer etwas längern Röstzeit

Canal, durch welchen das Condensationswasser, das Kottewasser und das Waschwasser abläuft. Die Flachsbündel werden (nachdem sie noch vorher gewogen worden, um den Gewichtsverlust durch die Röste bestimmen zu können), die Wurzelenden nach unten, senkrecht oder schwach geneigt und möglichst dicht in die Kufen eingesezt, mit einem Lattendeckel bedeckt, der in Klammern befestigt wird, damit der Flach sich nicht über das Wasser heben könne, und nun zuerst kaltes Wasser bis zum Kufenrand, bald darauf aber Dampf durch Oeffnen des Dampfahnes durch das Rohr *o* zugelassen. Den Dampfzufluß regulirt man durch die Hahnstellung so, daß die Temperatur des Wassers in der Kufe nach 8 Stunden auf 27° C. gestiegen ist. Diese Temperatur wird möglichst gleichmäßig während 70 bis 72 Stunden erhalten. Einige Anstalten erwärmen auf 32,5° C. bei einer Röstdauer von 60 bis 65 Stunden, allein die Erfahrung zeigt, daß diese Abkürzung des Verfahrens bei einigen Flachsorten auf Kosten der Güte des Productes erfolgt, es ist deshalb die niedrigere Temperatur und längere Dauer des Röstprocesses das Sicherere. Feiner Flach bedarf einer etwas längern Röstzeit

als grober. Es gilt als ein vorzügliches Mittel zum Erzielen eines tafelfreien Productes, das Röstwasser während des Processes zu erneuern. Dies geschieht dadurch, daß man zwei Mal röstet, d. h. das Faß leerlaufen läßt, nochmals füllt und aufs Neue zu erwärmen beginnt, oder daß man während der ganzen Dauer des Processes Wasser von demselben Temperaturgrade von unten zulaufen läßt, während oben das mit organischer Materie verunreinigte Wasser aus der Rufe abläuft. Man bewirkt dies durch Hühnerstellen einer der Rufen, Füllen derselben mit Wasser ohne Flachstroh, Erwärmen des Wassers, wie es bei den übrigen geschieht, durch Dampf, der wegen Erneuerung des Inhalts mit kaltem Wasser reichlicher zuströmen muß, und Herstellung von Röhrenverbindungen zwischen dieser Rufe und den übrigen, ganz wie es für das kalte Auswaschwasser geschieht. Weiches Wasser wird hartem vorgezogen, da letzteres die Röstdauer verlängert. Eine Rufe faßt etwa 20 Centner Flachstroh. Die Erscheinungen, welche sich während des Verlaufs des Röstprocesses zeigen, sind: Im Anfange des Processes zuerst Färbung, dann bräunliche Trübung der Flüssigkeit, Schaumbildung, Abscheidung eines Häutchens, immer mehr zunehmender aromatischer Geruch, heftigere Gasentwicklung, so daß die Oberfläche der Flüssigkeit stark bewegt erscheint und ein Geräusch erzeugt wird; das entwickelte Gas ist geruchlos und constituirte sich nach Par-marsch als Knallluft (wasserstoffhaltige Luft wahrscheinlich, siehe unten); Abnahme der Gasentwicklung, der Geruch verändert sich, Auftreten eines leichten weißen hefeartigen kleinblasigen Schaumes, übler Geruch wie menschliche Excremente — Höhepunkt des Processes; dunklere Färbung der häutigen Decke, Zertheilen derselben, Sichtbarwerden der braunen unangenehm säuerlich riechenden Flüssigkeit, beinahe vollständiges Verschwinden des inzwischen nahezu schwarz gewordenen Häutchens — Ende des Processes. Diese Erscheinungen zeigen sich in vollstän-diger Reihe und in charakteristischer Weise nur dann, wenn der Röstproceß ohne stetige Zufuhr frischen gewärmten Wassers ausgeführt wird, sowohl die Erscheinungen an der Decke der Flüssigkeit als die Gerucherscheinungen werden etwas abgeschwächt durch Zutritt frischen Wassers und Abfließen des gebrauchten an der Oberfläche der Flüssigkeit.

Hodges untersuchte Flach (1 und 2) nach der Schenl'schen Methode und solchen (3 in folgender Tabelle) nach der belgischen Methode geröstet und fand in 100 Theilen:

	1.	2.	3.
Wachs, Harzmaterie, flüchtiges Del und Säure . .	2,200	2,620	2,3
Zucker und Farbstoff, in Alkohol löslich . . . . .	1,541	0,624	7,59
Gummi und Pectinsubstanzen . . . . .	0,698	0,280	
Casein und stickstoffhaltige Materie, in Wasser löslich	3,560	1,336	6,50
Stickstoffhaltige Materie, in Wasser unlöslich . . .	2,940	4,310	
Unorganische Stoffe, in Alkohol löslich . . . . .	0,281	0,116	1,05
Unorganische Stoffe, in Alkohol unlöslich . . . . .	0,076	0,044	
Mit der Faser verbundene unorganische Materie .	0,238	1,490	
Pflanzenfaser . . . . .	87,974	89,136	82,56

Diese Zahlen gelten für den von Holztheilen befreiten gehechelten Flach. Mag eine solche Untersuchung immerhin mit unvermeidlichen Unsicherheiten behaftet sein, aus der obigen geht doch hervor, daß an Zucker, Gummi, Pectinsubstanzen und Farbstoffen entschieden mehr bei der Kaltwasserröste zurückbleibt als bei der Lauwasserröste, der Gehalt an reiner Pflanzenfaser aber bei letzterer ziemlich höher ist.

Er fand ferner, daß das bei der amerikanischen entwickelte Gas aus Kohlen- säure, Wasserstoff und Stickstoff bestehe, dagegen frei sei von Kohlenoxyd, Kohlen- wasserstoff und Schwefelwasserstoff. Mit Rücksicht auf diese Angabe müssen wir uns erinnern, daß nach oben beschriebenen Erscheinungen beim Röstproceß sich in den verschiedenen Stadien desselben verschiedene Gase entwickeln, und daß Schwefelwasserstoff in den letzten Stadien kaum fehlen dürfte. In den eben ge- ernteten trockenen Flachstengeln fand Hodges Stärkemehl, aber schon nach mehr- tägigem Liegen an feuchter Luft war es verschwunden.

Nach Beendigung des Röstens, die sowohl an den beschriebenen Erscheinun- gen als an dem oben bei der Kaltwasserröste angegebenen Handgriff erkannt werden kann, wird der Flach aus den wasserleeren Rufen herausgenommen, auf einen Plattenboden *D*, der etwas gegen den Canal *S* für Abzug des Wassers geneigt ist, einige Zeit lang aufgestellt und dann für das Trocknen vorbereitet. Es wird von allen Seiten als das Vortheilhafteste empfohlen, den Flach nicht unmittel- bar zum Trocknen aufzuhängen, sondern ihn zuerst etwas auszublühen. Dies geschieht zwischen zwei senkrecht übereinanderliegenden eisernen Walzen, deren obere ein festes Zapfenlager hat, sondern in einem Schlitze auf und nieder beweglich und durch einen Druckhebel mit Gewicht beschwert ist. Der Apparat gleicht ganz der Hausmange. Die offenen Flachbündel werden mit dem Wurzelende nach vorn durch die Walzen hindurchgeschoben, auf der hintern Seite abgenommen, zu- weilen durch einen zweiten Apparat von gleicher Construction geführt und nun zum Trocknen gerollt. Durch das Rollen, wie man die eben beschriebene Operation nennt, wird ein weiches schmutziges Häutchen, welches auf der Bastrohre hängt, entfernt, es wird Wasser aus dem Stengel, der breit ge- drückt wird, ausgepreßt (weshalb die Rollmaschine auch über einem Canal auf- gestellt werden muß), und man erhält den mehrfachen Vortheil viel rascheren Trocknens, leichteren Trennens der Faser vom Holzkörper, Verminderung des Bergs beim Brechen und reinerer Faser. Bei günstiger Witterung bedarf der gerollte Flach nur 24 bis 36 Stunden zum Trocknen, der ungerollte etwa die doppelte Zeit. Es bestreben sich die meisten Anstalten, das Trocknen in offenen Schuppen ganz zu ersparen und es ganz durch rasches Trocknen in geheizten Räumen zu ersetzen. Solche müssen immerhin vorhanden sein, um das zu langsam oder wegen feuchten Wetters unvollständig verlaufende Trocknen zu Ende zu führen.

Das Aufhängen in den Trockenschuppen *E* geschieht mittelst zwei Latten von etwa 6 Fuß Länge, zwischen welche die Wurzelenden des Flaches eingeklemmt werden und die selbst durch Klammern an den Enden und in der Mitte sich gegeneinan- der drücken lassen, so daß sie das Flachstroh in dünner Reihe fest fassen. Diese Latten werden auf gekerbte Gerüste mit den Enden aufgelegt. In den von *G* aus gewärmten Trockenkammern *E'* wird der Flach gewöhnlich auf einem Lattenboden

in Bündeln aufgeschichtet, unter welchem heiße Luft eingeführt wird, die durch die Bündel aufwärts strömt. Für die Erwärkung und Ventilation sind dieselben Grundsätze wie für jede Trockenkammer zu anderen Zwecken in Anwendung zu bringen, und die Ausführung läßt die mannigfachsten Modificationen zu. Die Hitze soll unter keinen Umständen  $130^{\circ}$  C. übersteigen, da es der Glüte des Productes Eintrag thun, auch die Gefahr der Entzündung dadurch wesentlich erhöhen würde. Der vor dem Röstproceß lufttrocken gewogen und ohne künstliche Wärme getrocknete Flachß verliert 18 bis 20 Proc. von seinem Gewichte.

Der geröstete und getrocknete Flachß ist nun noch von den Holztheilen zu befreien, was im kleinern Betrieb durch die Hand, zweckmäßiger aber durch Maschinen geschieht. Ueberall wo, wie in Irland, die Lauwasserröste mehr Boden gewinnt, ist die Einföhrung der Dreh- und Schwingmaschinen nicht zu umgehen. Für diese ist in unserer Fig. 5, *H* als Raum vorgesehen, so daß der getrocknete Flachß *E* und *E'*, den Weg der Pfeile 6, 7, 8 9 und 10 verfolgend, zuletzt durch 11 nach *K* im fertigen Zustand gelangt. In *I* ist die Dampfmaschine für Betrieb der Dreh- und Schwingmaschinen aufgestellt. Es fällt außerhalb unserer Aufgabe, auf die Leistungen dieser Maschine näher einzutreten, und die einfacheren Apparate zum Drehen, Schwingen und Fecheln des Flachßes setzen wir als bekannt voraus. Kurz nur wollen wir erwähnen, daß der Zweck des Drehens ein Zerbrechen der mürben von der Basthülle nun leicht trennbaren Holztheile ist, daß durch das Schwingen die Holzstückchen, welche noch zwischen dem Flachßhaar hängen, herausgeschlagen werden sollen, indem die noch bandartig vereinigten Fasern von einander getrennt werden, so daß sie dem Holze weniger Fläche zum Anhängen lassen, und daß das Fecheln wesentlich einem Parallelegen und weiteren Trennen der bandartig vereinigten Flachßhaare zur Ausscheidung kurzer verworrenener noch mit Holztheilen untermengter Fasern, also in einer Art Kämmen besteht. Man erhält also durch diese Geschäfte neben dem reinen gehechelten Flachß die Holzstückchen des Stengels, sogenannte *Acheln*, die höchstens als geringes Brennmaterial betrachtet werden können, und das *Werg* oder die *Fede*, die rauhen unreinen verworrenen kurzen Fasern, die zu geringen Gespinnsten und Geweben und zu Seilerarbeiten dienen. Es hat sich gezeigt, daß die Menge des letztern Nebenproductes durch Anwendung guter Maschinen wesentlich verringert, die des Flachßes aber vergrößert werden kann. Auch vom System der Röste hängt die Flachßmenge ab und es bietet in dieser Beziehung die Lauwasserröste beachtenswerthe Vortheile. Nach dem alten System der Röste und durch Drehen und Schwingen von Hand soll man in Oesterreich nur 8 bis 10 Proc. Flachß vom Rohflachß ohne Samentapseln gewinnen, während in Irland 14 bis 15, in Oesterreich sogar 18 bis 20 Proc. durch Lauwasserröste erzielt werden sollen. In Irland werden nach einer andern Angabe durch die amerikanische Röste und die neuesten Dreh- und Schwingmaschinen vom englischen Centner (112 Pfd.) Flachßstroh 24 Pfd. fertiger Flachß, 3 Pfd. Werg und 85 Pfd. holzige Theile erhalten, während durch die unvollkommenern Schwingvorrichtungen früher 10 Pfd. Werg, bei entsprechender Verminderung der Flachßausbeute, erzielt wurden.

Es ist hier der geeignetste Platz, noch der Dampföste zu erwähnen, die nach dem Erfinder die *Watt'sche* Röstmethode genannt wird. Sie besteht we-



sentlich darin, daß der Flachß auf einen Siebboden in einen dampfdichten eisernen Kasten gelegt wird, in welchen man zuerst auch noch Wasser bringt, das die plötzliche Wirkung des heißen Dampfes zu mäßigen bestimmt ist. Nach einiger Zeit wird dies Wasser abgezapft und der Dampf, unter dem Siebboden eingeleitet, durch den feuchten Flachß nach oben ziehend, verdichtet sich an dem von außen abgekühlten Deckel und das Condensationswasser tropft durch den Flachß wieder herab und sammelt sich unter dem falschen Boden an. Es wird die condensirte Flüssigkeit noch mehrere Male in feinen Strahlen über das Flachßstroh herabgeschüttet, wodurch es immer mehr von den löslichen Stoffen extrahirt. Der Proceß dauert 12 bis 18 Stunden. Die Flüssigkeit ist schwarzbraun, keineswegs übelriechend und enthält 0,7 Proc. zum größern Theil aus organischen Stoffen bestehenden Rückstand, sie soll daher als Zusatz zu Viehfutter und als Düngemittel sehr werthvoll sein.

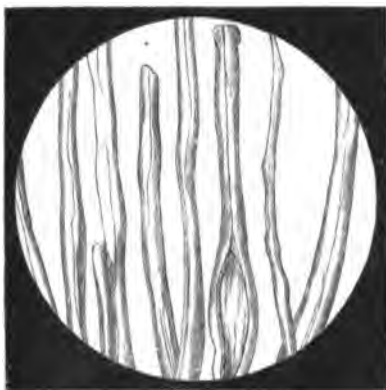
Als Vorzüge der Methode werden gerühmt: Abkürzung der Röstdauer, Fehlen allen üblen Geruchs, Verwendbarkeit der Flüssigkeit zu genannten Zwecken. Geringeres Anlagecapital und geringerer Brennmaterialaufwand, die für das Verfahren gegenüber dem amerikanischen ebenfalls reclamirt werden, sind nicht sicher herausgestellt. Auch das Product wurde von verschiedenen Berichterstattern gelobt. Trotzdem scheint es, daß die Watt'sche Methode nicht im Stande war, der Schenk'schen den Rang abzulaufen, man hört gegenwärtig nicht viel mehr von ihr. Es ist als unterscheidendes Merkmal derselben hervorzuheben, daß die Entfernung der lebenden Bestandtheile lediglich durch Auflösung geschehen muß und daß deren chemische Veränderung, durch welche einige in Wasser unlösliche oder schwerlösliche Substanzen in löslichen Zustand übergeführt werden, nicht stattfindet wie bei den anderen Röstmethoden. Daß eine vollständige Beseitigung der fraglichen Substanzen auf diesem Wege nicht geringe Schwierigkeiten bietet, darf wohl erwartet werden.

Die Thauröste, Thaurotte, sich nur für kleineren Betrieb eignend, setzt 1) das Vorhandensein einer abgemähten Wiese oder eines Stoppelfeldes voraus, auf welchem das Flachßstroh in dünner Lage und alle Stengel möglichst parallel zu einander ausgebreitet werden muß; 2) bedarf sie vieler Arbeit, da der Flachß häufig gewendet werden muß; 3) ist der Vorgang der Röste auf diesem Wege sehr in die Länge gezogen, da sie je nach der Witterung 3 bis 8 Wochen in Anspruch nehmen kann, weil sie anhaltend feuchtes Wetter erfordert, während Sonnenschein, der die Stengel austrocknet, den Proceß verlangsamt; 4) liegt es nahe, daß durch Wind z. B. Verlust entsteht. Sie hat aber auf der andern Seite auch ihre Vortheile, da eine Gefahr des Ueberrottens, wie bei der Wasserröste, nicht vorhanden ist und sie nicht üble Dünste erzeugt, wie es bei letzterer der Fall ist. Das Product ist bei geschickt geführtem Proceß tabellos; von Manchen wird es dem durch Wasserröste gewonnenen vorgezogen. Das Gewicht des Thaurotteflachßes, gegenüber dem rohen Flachßstroh, ist größer als des in der Wasserröste erzeugten, da letztere die löslichen Substanzen mehr im Kottewasser beseitigt.

Die gemischte Rotte besteht zur ersten Hälfte in einer unvollendeten Wasserröste, indem man den Flachß wie bei jener einige Tage, etwa bis zum Eintreten des fauligen Geruches, in Wasser einlegt, zur zweiten Hälfte aber in Thau-

rotte, da der Flachß noch einige, höchstens drei Wochen auf die Wiese gelegt werden muß. Abkürzung der Röstdauer spricht für sie gegenüber der Thauröste, Vermeidung üblen Geruches und der Gefahr des Ueberrottens gegenüber der Wasseröste, dagegen müssen auch dem Producenten die Bedingungen beider Methoden zu Gebote stehen, was nicht immer leicht zu finden ist. Wo man es einrichten kann, giebt man diesem Verfahren den Vorzug vor der einfachen Wasser- oder Thauröste.

Fig. 7.



Die Bastzelle des Flachßes ist lang und schmal, doch nicht durchweg gleich breit, sie zeigt einen dünnen Längscanal, der an den verbreiterten Stellen ebenfalls breiter erscheint. Ihre durchschnittliche

Breite wird auf  $\frac{4-6}{400}$  Millimeter ge-

schätzt, sie ist walzenförmig, nicht plattgedrückt, etwas steifer, weniger biegsam als die Baumwollfaser, unter Wasser mit dem Mikroskop betrachtet zeigt sie nicht die sprossenzieherartigen Bindungen um sich selbst. Jodlösung und Schwefelsäure färben sie schön blau. Concentrirte Schwefelsäure löst sie. Die Leinenfasern erscheinen an den Enden

stumpf, nicht getheilt. Fig. 7 stellt solche bei 120facher Vergrößerung dar.

### Hanf (chanvre, hemp).

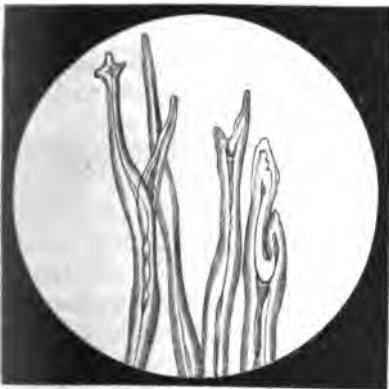
- 4 Hanf (chanvre, hemp) gehört der natürlichen Familie der Urticeen und der 22. Classe des Linnéschen Systems Dioecia, Ordnung: Pentandria, an. Die gebräuchliche Hanfpflanze, *cannabis sativa*, ist die einzige Art dieser Gattung. Es kommen nach dem Classencharakter zweierlei: männliche und weibliche Pflanzen, vor, die theils an Größe und Stärke des Baues, indem die weibliche Pflanze höher (bis 8 Fuß) und der Stengel kräftiger wird, während die männliche zurückbleibt, theils nach Stellung und Form der Blüthen unterschieden werden. Die Blüthen der männlichen Pflanze bilden nämlich einfache oder ästige Trauben, die winkelförmig zu 2 bis 3 vereinigt sind und zusammen eine Rispe an der Spitze der Pflanze darstellen, während die weiblichen samen tragenden Blüthen am Gipfel des Stengels und den Spitzen der Aeste in den Winkeln der Blätter versteckt stehen. Der Hanfstengel ist rauh, kantig, einfach oder gestielt. Die Blätter sind 5- bis 9theilig gefingert, die Blättchen scharf gesägt, oben rauh, unten flaumhaarig, die kleinen Nebenblätter sind lanzettförmig, trockenhäutig.

Die männlichen Pflanzen werden um einige Wochen früher als die weiblichen, etwa im August, ausgeraut, während die weiblichen bis zur anfangenden Reife der Samen stehenbleiben. Nur diejenigen Stengel, deren Samen zur Saat gebraucht werden sollen, läßt man bis zur völligen Reife stehen. Das Einrnten zu drei verschiedenen Zeiten ist durch die Rücksicht geboten, daß der

Bast nicht zu hart und grob werde, was erfolgte, wenn man die männlichen Pflanzen so lange als die weiblichen und diese bis zum völligen Ausreifen stehen lassen würde. Der männliche Hanf giebt das zartere Hanfhaar, er wird wenige Tage nach dem Ausraufen, nachdem er nur trocken geworden ist, der Rüste unterworfen, während man den weiblichen zum Nachreifen der Samen einige Zeit in Bündeln aufgestellt auf dem Felde läßt. Das Riffeln, d. h. Entfernen der Samen, geschieht ähnlich wie beim Flachse oder auch durch Ausreiben mit der Hand, selten durch Dreschen.

Da der Bau des Hanfstengels mit Bezug auf Bastgewinnung demjenigen des Flachses sehr ähnlich ist, sind auch die Arbeiten, welche zu diesem Zwecke vorzunehmen sind, wenig von jenen, die wir beim Flachse kennen lernten, verschieden. Sie beginnen da wie dort mit der Rüste. In der Regel dient für Hanf Wasser-rüste, 2 bis 4 Wochen in Anspruch nehmend, oft aber wird sie abgekürzt, um noch eine gewisse Zeit lang Thaurüste folgen zu lassen. Das Liegenlassen in Wasser wird in diesem Falle etwa eine Woche lang, das Auslegen auf die Wiese 2 bis 3 Wochen fortgesetzt. Wo man die getrockneten oder selbst über gelindem Feuer, in Backöfen u., gedörrten Stengel nicht mit der Hand schält, was das bessere Product liefert, aber die weniger fördernde Arbeit ist, werden sie unter die Breche gebracht und wie Flachse gebrochen. Das Schwingen und Hecheln geschieht ebenfalls wie beim Flachse, jedoch erst nachdem eine andere Operation, das Pochen oder Reiben, damit vorgenommen ist, welche bei der Flachsbereitung gewöhnlich unterlassen wird und in einem Klopfen unter einem Stampfwerk oder Reiben unter einem aufrecht stehenden Mühlstein besteht und den Zweck hat, die Bastfasern unter sich und von dem Holze vollkommen zu trennen. Die Hanfhecheln sind etwas gröber als die Flachshecheln und so auch die Brechen.

Fig. 8.



Das Hanfhaar dient, da es gröber ist, nur zu stärkeren Geweben, größerem Hausgetüch, Segeltuch, Packleinen, Seilerarbeiten; es ist schwerer völlig weiß zu bleichen als das Flachshaar. Die Bastzelle des Hanfes unterscheidet sich von der des Flachses bei mikroskopischer Untersuchung zunächst dadurch, daß sie ungleich starrer, daß der Hohlraum in der Regel weit, die Wände stärker verdicke, der Querschnitt mehr walzenförmig ist. Charakteristisch an derselben ist ferner, daß die Enden häufig gegabelt erscheinen. Gegen Aetzkali und Salpetersäure verhält sie sich wie die Leinfaser, in ersterer jedoch färbt sie sich gelber, da mehr incrustirende Sub-

stanz auf ihr abgelagert ist. Durch Jod und Schwefelsäure wird sie blau. Fig. 8

stellt Hanfzellen, namentlich die Enden derselben, bei 300facher Vergrößerung vor.

Es reihen sich hier an:

Die Nesselfaser. *Urtica dioica*, die große Brennnessel, deren Stengel bis zu 4 Fuß hoch wird, liefert einen zu Gespinnsten und Geweben brauchbaren Bast, der

jedoch gegenwärtig weniger als es früher geschah verwendet wird. Die Nesselfaser hat einige Aehnlichkeit mit der Baumwollfaser, doch zeigt sie auffallend größere Ungleichheiten der Breite, ist nur stellenweise plattgedrückt und dort dann um sich selbst gewunden, im Uebrigen aber walzenförmig.

Das Chinagrass (China grass, Cloth grass), kommt ebenfalls von einer Nessel und zwar von den in China vorkommenden Varietäten *urtica nivea* (*Boehmeria nivea*) und *urtica utilis*. Die Faser hat Aehnlichkeit mit der Leinfaser, doch ist ihr Längscanal breiter als der der letztern. Die Faserbreite ist ebenfalls größer als die der Leinwand und etwas starrer. Diese Faser dient meist zu weißen battistähnlichen Geweben, Taschentüchern z. B., die in China fabricirt werden und sich durch einen seidähnlichen Glanz auszeichnen. Auch dient die Faser in England zur Beimengung unter Wollstoffe, und es wird der nur von Blättern, Blüthen und Wurzeln befreite rohe Stengel in Bündeln nach Europa gebracht und da erst die Faser abgeschieden.

Manilahanf (Judhanf, Avaka), sind die langen Blattscheiden von Pisangarten, zuweilen des Bananenpifangs, häufiger aber des Gewebepifangs, *musa textilis*, einer auf den Molukken und Philippinen angebauten Pflanze. Diese Faser kommt in ganzen Schiffsadungen nach Europa, dient zu Seilerarbeiten, aber auch zu Geflechten und Geweben. Die Faser ist steifer, holzartig, die Farbe ins Röthliche ziehend, der Glanz seidartig.

Neuseeländischer Flachs ist die Faser aus den Blättern der zähen Flachslikie, *phormium tenax*, welche auch in Neuholland angepflanzt wird und deren Cultur auch in Dalmatien und im südlichen Frankreich versucht wurde. Diese Faser ist sehr starr, glatt, glänzend, lang, walzenförmig, und wird durch Salpetersäure röthlich gefärbt, dient ebenfalls hauptsächlich zu Seilen und Schnüren.

### W o l l e (laine, wool).

6 Wir betrachten von den verschiedenen zu Gespinnsten und Geweben gebrauchten Haarbedeckungen der Säugethiere als diejenige, welche die wichtigste Rolle im menschlichen Verbrauch spielt, hauptsächlich die Schafwolle (laine, wool).

Auf die Beschaffenheit der Schafwolle übt die Abstammung, die Race der Thiere und die Züchtung sehr wesentlichen Einfluß. Man kann die verschiedenen Schafracen in zwei Hauptgattungen bringen: 1) Das Hühenschaf oder Landschaf, mit im Ganzen kürzerer und mehr gekräuselter Wolle. Dahin gehören das Merinoschaf oder spanische Schaf, das ursprünglich aus dem nördlichen Afrika in unsern Continent eingeführt worden sein soll und von welchem die Hauptracen und Spielarten die Negretti- oder Infantado-, die Electoral- und Escurialschafe sind. Ferner das deutsche Landschaf mit weniger feiner und minder gekräuselter Wolle, als die der spanischen Racen, und endlich das aus wiederholter Kreuzung der beiden Racen hervorgegangene veredelte Schaf. Die sächsischen, böhmischen und schlesischen Wollen sind durch derartige Veredlung des Landschafes erzeugt.

2) Das Niederungschaf ist die Gattung, welche die ausgebreiteten Racen des englischen Schafes, des Marschschafes, des ungarischen Zackelschafes und der

Haidschnuden umfaßt. Diese Thiere haben mehr lange, straffe, wenig gekräuselte Haare.

Nicht nur nach den Racen und Individuen ist die Wolle verschieden, sondern auch je nach den Körpertheilen hat sie abweichende Eigenschaften. Das Fließ (toison, floece) wird durch die Schur dicht über der Haut so viel als möglich zusammenhängend und ein Ganzes darstellend, nachdem es auf dem Thiere selbst gewaschen worden, abgenommen. Die Seiten- oder Rippenheile, die Schulterblätter bis zum Halse und nächst diesen Partien die Schenkel liefern die beste, der Rücken geringere, Bauch, Brust, Kehle, innerer Theil der Beine die wenigst geschäzte Wolle. Die Schurwolle ist der Gerberwolle, d. h. derjenigen von geschlachteten Thieren, weil diese gewöhnlich kürzer ist, und namentlich der Wolle erkrankter oder gefallener Thiere vorzuziehen. Der Werth der Wolle wird nach einer langen Reihe von Eigenschaften bestimmt, deren rasches Erkennen große Uebung erfordert. Es gehört dahin Sanftheit beim Anföhlen, Feinheit, Länge, Weichheit (Biegsamkeit), Kräuselung, Glanz, Festigkeit u. s. w. Die weiße Wolle wird der braunen oder schwarzen vorgezogen.

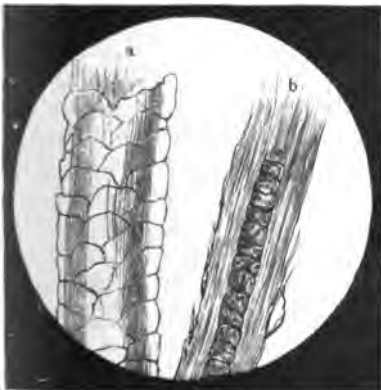
Je nach Länge und dem Grade der Kräuselung erfordert die Wolle verschiedene Bearbeitung.

Die kürzere krausere wird mit „Karden, Krägen“ bearbeitet und dient zu tuhartigen Geweben mit etwas gedecktem Faden und filzartiger Oberfläche, sie heißt Streichwolle (laine de cards, clothing wool). Dagegen versteht man unter Kammwolle (laine de peigne, combing wool) die längere schlichte Wolle zu glatten Geweben, deren Faden sichtbar ist (worsted goods), und zu Stridgarnen gebrauchte.

Der Bau der Wolle, gleich demjenigen aller Haarbedeckungen der Säugethiere, ist weit verschieden von demjenigen der Pflanzenfasern. Sie stellt einen Cylinder dar, der aus kleinen Bläschen oder Zellen gebildet ist, von welchen die nach außen liegenden sich abplatten und schuppenartig mit wenig vorstehenden Rändern und festgewordenem Inhalt das Haar umgeben. Die oberen Ränder

der einzelnen Schuppen stehen nach außen, während die unteren gegen die Axt des Haares mit dem innern markartigen Theil in Berührung stehen. Diese Schuppen, bei der Schafwolle unter dem Mikroskop besser sichtbar als am Menschenhaare, an Borsten und anderen Haaren, giebt demselben ein Ansehen, das sich mit der Oberfläche eines Lannzapfens vergleichen läßt. Die nicht zur Rinde verwendeten Bläschen feinerer Wollhaare erscheinen, in die Länge gezogen, undeutlich faserartig und stellen eine Art Markstrang dar, der in der Mitte der schuppigen Hülle liegt. Das mit Schwefelsäure befeuchtete Haar zeigt diese centralen

Fig. 9.



Theile deutlicher als das unter Wasser mikroskopisch betrachtete. *a*, Fig. 9, stellt ein Wollhaar unter mäßig verdünnter Schwefelsäure dar, *b* ein solches, das durch das Reagens etwas angegriffen eine mehr bloßgelegte Markhöhle zeigt, beide bei 200facher Vergrößerung.

Das Wachsen der Haare geht von Einsackungen in der Haut, den sogenannten Haarbülgeln, aus, indem sich die Körnchen oder Bläschen mit noch weichem Inhalt ausscheiden, allmählig fest werden und die oben beschriebenen Lagen und Gestalten annehmen und von immer nachkommenden neuen vorwärts geschoben werden. Die abgeschnittene Haarspitze erzeugt sich daher nie wieder, sondern die Ergänzung erfolgt am Wurzelende.

Vom chemischen Bestand der Schafwolle ist das Wesentlichste, was wir wissen, daß wir zu unterscheiden haben, das eigentliche Haar, von den dasselbe überkleidenden, theils durch Secretion entstandenen, theils von außen hinzugelommenen, mechanisch anlebenden Substanzen, die man gewöhnlich den Schweiß (suint, yolk) nennt.

Das von seiner fettigen Umkleidung befreite Haar hat die gleiche Zusammensetzung wie die Substanz, aus welcher Horn, Nägel, Federn gebildet sind, es besteht aus Hornsubstanz.

Chevreul fand in vollkommen entfetteter Wolle 0,3 bis 0,5 Proc. Asche. J. Scheerer in solcher, die mit Alkohol und Aether ausgekocht worden war, 2 Proc. Wolle, die mit Salzsäure ausgewaschen worden, enthält nach Chevreul nur 1 bis 2 Tausendstel Asche. Die Asche besteht aus phosphorsaurem Kalk, phosphoraurer Bittererde, schwefelsaurem Kalk, Eisenoxyd, Kiesel-erde, bisweilen Mangan-oxid. Die Wolle entwickelt auf 130° C. erhitzt etwas Ammoniak, bei 146 bis 150° C. schwefelhaltige (schweflige Säure?) Dämpfe (Chevreul). Sie läßt sich in Kalilauge unter Ammoniakentwicklung auflösen. Wird die filtrirte Lösung mit Schwefelsäure versetzt, von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt und die Flüssigkeit der Destillation unterworfen, so erhält man eine wahrscheinlich Essigsäure enthaltende saure Flüssigkeit. Durch Fällen der alkalischen Lösung mit Essigsäure wird ein dem Protein sich ganz ähnlich verhaltender Körper unter Schwefelwasserstoffentwicklung gefällt. Hat man mit Essigsäure nur unvollkommen gefällt, filtrirt und ein zweites Mal mit Essigsäure versetzt, so schlägt sich eine gelbliche Substanz von anderer Zusammensetzung nieder. Diese enthält etwas über 1 Proc. Kohlenstoff weniger, auch etwas Stickstoff weniger als die Proteinstoffe, dagegen mehr Sauerstoff (Scheerer).

Der „Schweiß“ der Wolle besteht aus mehreren sich gegen Reagentien verschieden verhaltenden Substanzen. Destillirtes kaltes Wasser entzog der Merinowolle durch Auflöfung nach Chevreul 32,74 Proc. löslicher Bestandtheile. Diese charakterisirte Bauquelin als eine Kaliseife, und es scheint auch durch Versuche Chevreul's dargethan, daß ein wesentlicher Antheil an der Zusammensetzung dieser auflöflichen Schweißtheile versetzten Fetten zukommt. Unter den Säuren dieser Seifen soll die früher sogenannte Hircinsäure, die wahrscheinlich Baldriansäure ist, und noch eine andere, vielleicht neue Säure sich finden. Außerdem fand Chevreul etwas kiesel- saures Alkali, ziemlich viel Chlorkalium und kiesel- sauren Kalk im Schweiß der Schafwolle. Letzterer wurde wohl meist mecha-

nisch durch Wasser von der Wolle entfernt. Wurde das destillirte Wasser, das zum Waschen der Wolle diente, stehen gelassen, so setzten sich daraus feste Theile in ziemlich großer Menge ab, und zwar bezeichnet Chevreul diese als erdige Materie, von welcher er 26,06 Proc. in der Merinowolle fand. Nach dem Waschen mit kaltem destillirtem Wasser behandelte Chevreul dieselbe Wolle mit kochendem Alkohol und zog durch dieses Mittel zwei in ihrer Consistenz verschieden fette Substanzen aus. Die eine, stearinartige, nennt er Stearerin, die andere, elainartige, Elaërin. Beide sollen nicht verseifbar sein. Das Stearerin schmilzt erst bei 60° C. vollkommen, das Elaërin unter 15° C. Das erstere braucht 1000 Theile Alkohol von 0,805 specif. Gewicht zur Lösung, das zweite nur 143 Theile. Es wurden in der mit kaltem Wasser ausgewaschenen wieder getrockneten Merinowolle noch 20,8 Proc. ihres Gewichtes an diesen beiden mit Alkohol ausziehbaren fetten Substanzen erhalten.

Es constituirt sich nach Obigem die Merinowolle in folgender Weise:

1) Schweiß in kaltem Wasser gelöst . . . . .	32,74
2) Aus dem Wasser abgesetzte erdige Materie . . . . .	26,06
3) Fettsubstanzen in Alkohol gelöst . . . . .	8,57
4) Erdige Materie durch das Fett auf der Wolle befestigt . . . . .	1,40
5) Wollfaser . . . . .	31,23
	<hr/>
	100,00.

Schweiß (worunter Chevreul nur die in kaltem Wasser löslichen Materien zu verstehen scheint, während im gewöhnlichen Wortsinne die gesammten dem Wollhaar anhaftenden Substanzen darunter verstanden werden), Fette und Unreinigkeiten müssen vor dem Verarbeiten der Wolle, sei dies mechanische Behandlung, wie Spinnen und Weben, oder chemische, wie Bleichen und Färben, entfernt werden. Theils kommt die Wolle ganz ungerenigt in die Fabriken, theils ist wenigstens auf dem Thiere eine vorläufige Reinigung (Pelzwäsche) vorgenommen worden. In beiden Fällen ist die abgeschorene Wolle weiterer Reinigung zu unterwerfen; man nennt diese Operation die Fabrikwäsche oder auch das Entschweigen, Entfetten. In obigen Angaben über die Zusammensetzung der die reine Wollfaser begleitenden Substanzen liegen alle Anhaltspunkte zur Beurtheilung dessen, was zu thun ist, um die Wolle zu reinigen. Kaltes Wasser wird dies nur unvollständig bewirken, weil die Fette und Alles, was vermöge deren lebender Eigenschaft auf der Faser anhaftet, zurückbleiben. Warmes Wasser löst in größerer Menge den Schweiß, das verseifte Fett, und eine solche Lösung ist im Stande, die unverseiften Fette in eine Emulsion zu bringen und auf diese Weise zu entfernen. Heißes Wasser wird daher schon Besseres leisten. Aber noch vollkommene Dienste sind zu erwarten von alkalischen Flüssigkeiten, welche noch leichter mit den Wollstoffen Emulsionen bilden (Verseifung findet nicht Statt), deren Concentration aber nicht zu stark sein darf, da Alkalien die Hornsubstanz selbst angreifen. Früher bediente man sich gefaulten Urins, dessen Harnstoff in kohlen-saures Ammonial umgewandelt ist, den man aber mit der doppelten bis dreifachen Menge Wassers vorher verdünnte. Gegenwärtig braucht man in der Regel

schwache Sodablösungen oder Seifenwasser, letzteres namentlich für feinere Wollen. Die Sodablösungen werden zu  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Proc., d. h. auf 100 Pfund Wasser  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Pfund calcinirte Soda, angewendet, die Seifenlösungen etwas stärker. Es wird zuweilen eine schleimige oder zartflockige feste Substanz zugefetzt, z. B. Reisabkochung, eine Abkochung der weißen Seifenwurzel (*Lychnis dioica*) u. s. w. Die Dauer der Berührung mit den alkalischen Flüssigkeiten darf nicht zu lange sein, die Temperatur bei Anwendung von Soda nicht höher als 18 bis 20° C., bei Anwendung gefaulten Urins aber auf 50 bis 60° C. steigen. Man wirft die Wolle in die vorher bereiteten und auf die genannte Temperatur gebrachten Flüssigkeiten, rührt sie mit einem Rechen während 5 bis 15 Minuten um und wäscht sie dann aus. Den alkalischen Flüssigkeiten setzt man häufig etwas Schweißwasser, d. h. die bei einer vorangegangenen Waschung sich ergebende Flüssigkeit, zu, worin die emulsionsartige Vertheilung des Wollfettes und Schweißes erleichtert wird. Besonders zarten Griff erhält die Wolle, die mit Soda- oder Seifenlösung entschweigt worden ist, wenn man sie nach dem Abspülen in eine ganz verdünnte Schwefelsäurelösung (von 1 bis 2 Tausendtheilen Gehalt) legt, ausringt und trocknet. Das Waschen wird gewöhnlich in einem Lattenkorbe, den man in fließendes Wasser einhängt, vorgenommen. Die Wolle wird in den Lattenlasten geworfen und mit einem Rechen bearbeitet bis das abfließende Wasser klar abläuft. Vorzuziehen ist es, die Wolle auf einem Lattenboden auszubreiten und ruhig liegen gelassen, sie mit einem kräftigen Wasserstrahl, der aus der Höhe herabfällt, zu behandeln.

Das Trocknen geschieht am besten an einem schattigen Orte, und wo die künstliche Wärme einer Trockenstube angewendet wird, darf diese die gewöhnliche Temperatur nicht viel übersteigen. Das Gewicht der entschweigten getrockneten Wolle zu dem der rohen ungewaschenen verhält sich wie 30 bis 50 zu 100, je nachdem der Schweiß und die Verunreinigung stärker oder schwächer sind, zu demjenigen der auf dem Thiere gutgewaschenen Wolle wie 60 bis 80 zu 100.

Die Wolle hat die Eigenschaft, eben so sehr wie die Seide, Feuchtigkeit aus der Luft aufzunehmen und zurückzuhalten. Es soll ganz trockene Wolle im Stande sein, feucht liegend die Hälfte ihres Gewichtes an Feuchtigkeit aufzunehmen. Man darf annehmen, daß die Wolle unter den gewöhnlichen Umständen 15 bis 16 Proc. Feuchtigkeit enthält, die sie in einer Temperatur von 108 bis 110° C. verliert. Dies Verhalten bringt begreiflicherweise große Unsicherheit in die Werthbestimmung der Wolle. Man hat daher an einigen Hauptplätzen der Wollindustrie, z. B. Paris, Rheims u. a., sogenannte Conditioniranstalten gegründet; das sind unter obrigkeitlicher Aufsicht stehende Institute, in welchen der Feuchtigkeitsgehalt der in den Handel kommenden Wolle nach festen Vorschriften bestimmt und von welchen das Gewicht der Waare, auf einen gewissen normalen mittlern Feuchtigkeitsgehalt reducirt, dem Käufer und Verkäufer, die sich dem Ausspruch zu unterwerfen haben, mitgetheilt wird. Das Princip und die Einrichtungen dieser Trocknungsanstalten fallen ganz zusammen mit denen der Seidetrocknungsanstalten, die unten besprochen werden sollen.



## Seide (Soie, Silk).

Verschieden von der Wolle und den vegetabilischen Fasern ist die Seide ein Gebilde, dem Zellenstructur gänzlich fehlt. Sie ist der zarte weiße oder gelbliche, selten grünlich gelbe massive Faden, welchen die Seidenraupe (vor à soie, silk worm), um sich zu verpuppen, ausscheidet.

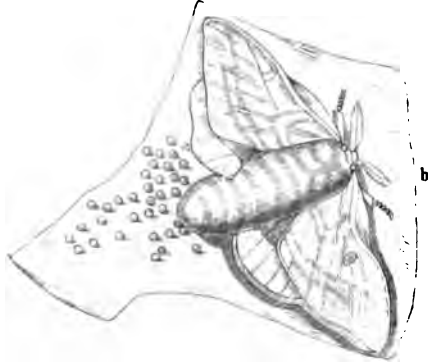
Die Zucht der Seidenraupe, bis diese das Geschäft des Einspinnens vornimmt, umfaßt eine Reihe von Operationen, die je nach dem Klima einer sehr sorgfältigen Ausführung bedürfen, oder einfach und mit den bescheidensten Mitteln sich abthun lassen. In ausgedehntestem Maße und mit im Ganzen günstigstem Erfolge wird im ganzen Süden Europas, namentlich Südfrankreich, Italien, dem Friaul, Syrien und dem europäischen Orient, ferner in Indien und China, Seidenbau betrieben. Mitteleuropäische Länder liefern zu dem gesammten Productionsquantum einen verhältnißmäßig geringeren Beitrag.

Die gewöhnliche Seidenraupe ist die aus dem Ei eines Nachtfalters, des Maulbeerspinners (*Bombyx mori*) (Fig. 10 Männchen, Fig. 11 Weibchen), hervorgegangene erste Metamorphose im Entwickelungsgange dieser Schmetterlings-

Fig. 10.



Fig. 11.



species. Wir werden unten anhangsweise noch von einigen anderen Species zu reden haben, die zur Gewinnung ähnlicher Fasern wie die Seide dienen. Die Eier, welche zuweilen auch Seidesamen genannt werden und deren der weibliche Schmetterling zwischen 200 und 500 legt, haben die Form und die Größe des Mohnsamens (Fig. 11), sind frischgelegt von gelblicher, nach dem Trocknen von graulicher Farbe; auf ein Gramm gehen 1300 bis 1400 Stück derselben. Das Ausbrüten derselben geschieht am besten in Zimmern, die viel gelüftet und auf einer Temperatur von 18 bis 26° C. erhalten werden können, auf Holzrahmen, die mit Papier bespannt sind. Nur  $\frac{2}{3}$  bis  $\frac{3}{4}$  der Eier liefern Räupchen, indem sich immer viele unbefruchtete oder beim Trocknen beschädigte darunter finden. Die Zimmertemperatur ist anfangs nicht höher als 18° C., wird aber im Verlauf von etwa 12 Tagen bis auf 25 oder 27° C. gesteigert. Die ausgetrockne-

nen Käupchen werden von dem Rahmen aus dem Brützimmer (gewöhnlich die Wohnstube ländlicher Haushaltungen) hinweg in die Magnanerie gebracht. Darunter versteht man zimmerartige Räume, in welchen Lattengestelle angebracht sind, auf welchen Holzrahmen liegen, die mit Netzen aus Bindfaden überspannt und mit auszuwechselnden Papierbogen belegt sind. Hier wird die Großfütterung der Raupen während durchschnittlich 30 bis 33 Tagen vorgenommen, nach welcher Zeit das Einspinnen beginnt. Das Versetzen in die Magnanerie, die zuweilen auch Coconiere genannt wird, erfolgt zur Zeit des Treibens des Maulbeerbaumes. Die Blätter der verschiedenen Varietäten dieser Pflanze nämlich, besonders des weißen Maulbeers, *morus alba*, und des *morus morotti*, bilden das bis jetzt durch keinen andern Pflanzenkörper mit vollem Erfolg ersetzbare Futter der Seidenraupe. Die Blätter werden anfangs zerschnitten, in täglich vier Rationen, später unzerschnitten und in erfahrungsgemäß bestimmtem Verhältniß auf die Rahmen gelegt und diese öfter von den Abfällen, Rippen der Blätter, Excrementen der Thiere u. s. w. gereinigt. Während der etwas über vier Wochen dauernden Fütterungszeit vermehrt die Raupe ihr Gewicht auf das 4- bis 5-tausendfache, indem sie zuletzt 3 bis 3½ Zoll lang und bis zu 3 Gramm schwer wird. Es muß der den Thieren angewiesene Flächenraum ihrem Wachsthum entsprechend vergrößert werden, während von ganz jungen Käupchen etwa 3000 auf einem Quadratfuß Flächenraum Platz haben, sind zuletzt von den ausgewachsenen deren nur etwa 100 auf den Quadratfuß unterzubringen. Auf jede einzelne Raupe ist 2 bis 2½ Loth Futter zu rechnen. Während der Fütterungszeit durchlaufen sie vier Häutungen, die in Zwischenräumen von 5 bis 6 Tagen eintreten.

Fig. 12.

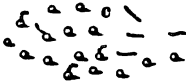


Fig. 13.



Fig. 12 stellt die eben austretenden, Fig. 13 a die ganz jungen Känpchen, Fig. 13 b solche nach der ersten, Fig. 14 nach der zweiten, Fig. 15 a u. b solche nach der dritten und vierten Häutung, Fig. 16 endlich ausgewachsene Raupen in natürlicher Größe dar. Das mit dem 30. bis 32. Tage beginnende Einspinnen dauert 3 bis 4 Tage.

Fig. 14.



Man verlegt das zu dieser Zeit unruhig werdende, gern über den Rahmen heraustrichende Thier auf buschartig gruppierte Birkenreiser oder Rappstrohblindel, woran sie sich anheften und das Verpuppungsgeschäft vornehmen. Fig. 17 a Seidenraupe, das Einspinnen beginnend. Das Thier hat zwei an den Seiten des Körpers liegende gewundene Schläuche, in deren Umgebung sich viele Luftströme befinden. Der hinterste Theil dieser

Fig. 15.

Fig. 15.



Schläuche endet blind und in diesem wird die eigentliche Seidensubstanz als eine helle klare Flüssigkeit abgefordert. Das Organ mündet an seinem vordern Ende durch einen feinen Ausführungsgang in die Spinnwarze des Mundes, aus welcher die Seidensubstanz ausfließt, nachdem ihr auf beiden Seiten durch eine kleine Drüse eine angeblich wachsartige Substanz beigemischt worden ist. Nach außen

getreten erstarrt die Substanz und bildet, dem Umstande gemäß, daß sie aus zwei Schläuchen hervorging, einen Doppelfaden, welcher auf dem größten Theile seiner

Fig. 16.



Länge innig zusammengekittet ist und einen einzigen Körper darstellt, während die beiden Theile stellenweise getrennt sind und zwei Cylinder darstellen.

Der auf diese Weise ausgeschiedene ununterbrochene Faden bildet zuerst eine lockere Hülle, diese wird nach innen zu dichter und die zuletzt gebildeten Theile desselben verlieren sich in eine dünne pergamentartige Schicht, welche die Puppe unmittelbar umgibt. Das ganze Gespinnst heißt Cocon, auch Galette. Fig. 17b fertiger Cocon, Fig. 17c Cocon mit Bezeichnung der Fadenlage, Fig. 18 die Larve (Chrysalide) im Cocon. Die Cocons sind weiß oder gelb von Farbe, haben Eiform oder mehr die Form einer Walze, zuweilen sind sie in der Mitte etwas zusammengeschnürt, ihre Länge beträgt ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Zoll, ihre Dicke  $\frac{3}{4}$  Zoll. Die Cocons werden theils zum Gewinnen der Seide, theils zur neuen Zucht verwendet. Für letzteres werden die bestausgebildeten, theils männlichen, theils weiblichen Exemplare, welche letztere etwas größer sind als erstere, beseitigt. Nach etwa drei Wochen von der vollendeten Verpuppung an wird der Cocon an einer Stelle durch einen scharfen Saft, den der darin entstandene Schmetterling aus der Mundhöhle ausscheidet, aufgeweicht und durchbohrt. Fig. 19 Cocon mit eben austretendem Schmetterling. Begattung der Schmetterlinge, Legen der Eier durch das Weibchen und Tod beider Geschlechter erfolgt in wenig Tagen. Die Eier werden langsam getrocknet und bis zur nächsten Zuchtzeit in Gläsern an trocknen schattigen Orten aufbewahrt. Während in Europa jährlich nur eine Ernte stattfindet, lassen sich in Indien z. B., wo das Maulbeerblatt im nöthigen Weichheitszustande einen großen Theil des Jahres hindurch zu finden ist, mehrere, ja bis zu vier Ernten erzielen. Die Cocons, aus welchen das Thier austroch (die durchbissenen) lassen sich, weil der Faden kein Continuum mehr bil-

det, nur mit 'anderen Seideabfällen (siehe unten) zu Floretseide verwenden. Der Seidefaden, Coconsfaden, wird von solchen Cocons gewonnen, deren

Fig. 17.

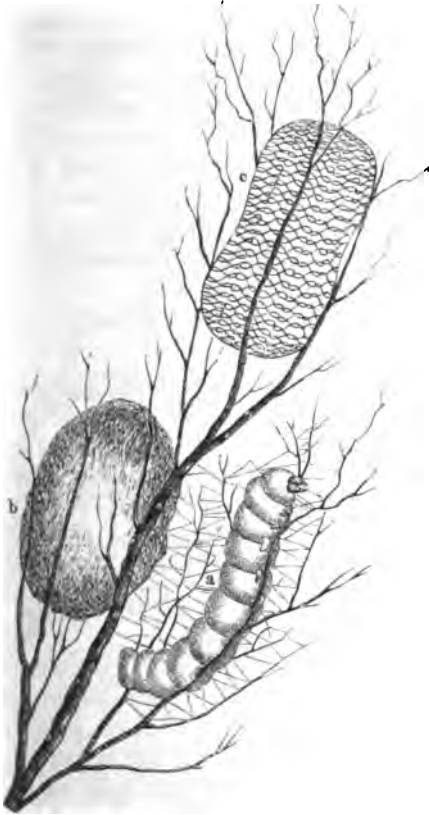
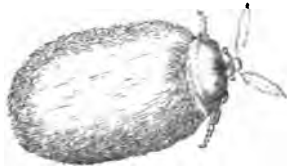


Fig. 18.



Puppen bald nach der Verpuppung getödtet wurden. Dieses geschieht gewöhnlich durch starkes Erwärmen. Die einfachere, aber weniger sichere, die Cocons der Gefahr des Verbrennens aussetzende Methode besteht in Erwärmung im Backofen. Gewöhnlich schiebt man die Cocons, in Körbe gefüllt, in den vom Brotbacken noch warmen Backofen, den man bis auf  $75^{\circ}\text{C}$ . und nicht unter  $56^{\circ}\text{C}$ . abkühlen läßt und vorher sorgfältig ausgewischt hat, damit nicht glühende Kohlenstücke darin bleiben, und läßt sie 2 bis 3 Stunden darin. Es tritt, sobald die Thiere die Hitze empfinden, Bewegung derselben ein, die mit deutlichem Geräusch sich zu erkennen giebt. Sobald dies gänzlich aufgehört hat, darf es als ein Zeichen der Tödtung der Puppen angesehen werden. Anstatt der Backofen sind auch andere Apparate, z. B. kammerartige Räume, die durch hindurchgeführte Ofenröhren geheizt sind, im Gebrauch.

Fig. 19.



Gewöhnlicher aber wird die Tödtung der Cocons durch Wasserdämpfe bewirkt. Man hat dazu beliebige Apparate, wesentlich bestehend aus einem Dampf-

Kessel und einem Raume, worin sich die Cocons befinden, construit. Die Tödtung der Puppen erfolgt schon in 10 bis 12 Minuten nach dem Einbringen derselben in die Dampfhitze. Die Cocons werden von der äußerlich ihnen anhängenden Flocke befreit, in Körben gefaßt, in den Dampfraum gebracht und nach dem Wiederherausnehmen in Wolltücher eingeschlagen, um die Wärme noch längere Zeit zusammenzuhalten.

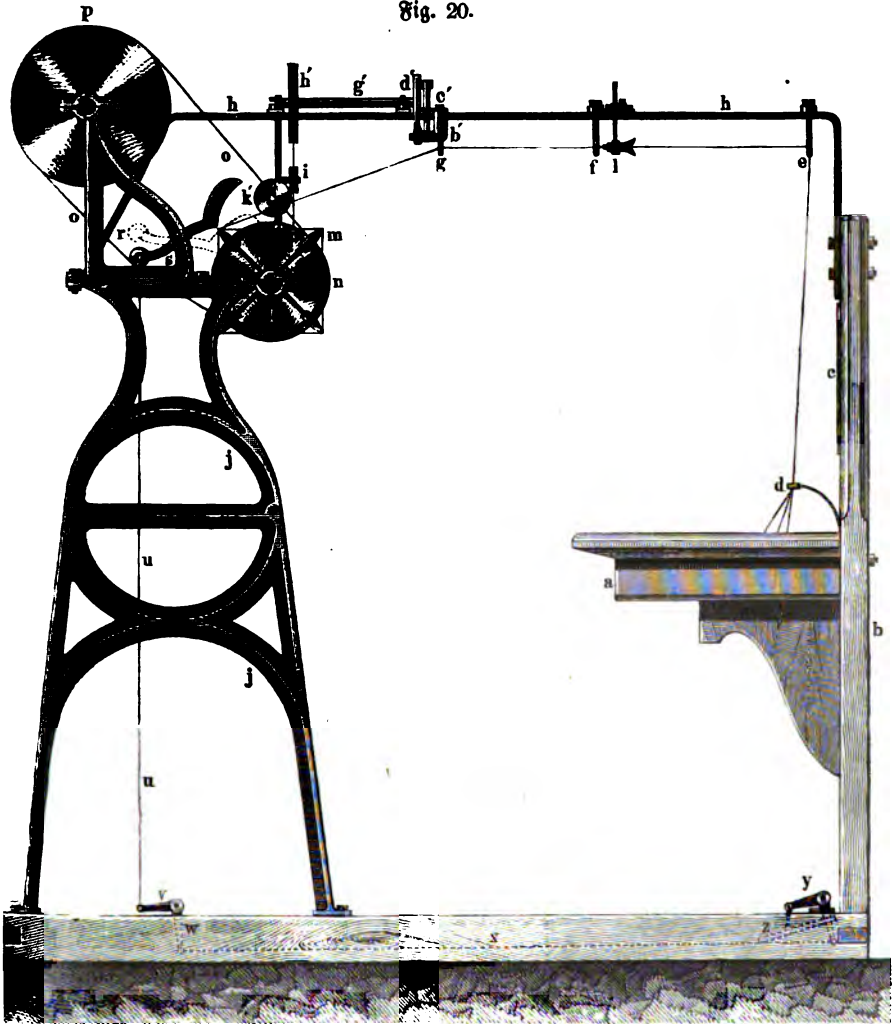
Nach mehreren Stunden werden sie auf Tafeln ausgebreitet und zuweilen umgeschaufelt, damit sie vollkommen trocknen, was namentlich mit solchen zu geschehen hat, die nicht sogleich abhaspelt werden können, sondern aufbewahrt werden müssen. Obschon die Tödtung mittelst Dampf den großen Vorzug hat, daß die Seide nicht durch Hitze zerstört werden kann, ist sie doch nicht frei von Nachtheilen, deren wesentlichste die sind, daß einzelne Puppen im Dampfe plagen und ihre Hülle verunreinigen, und daß die Fäden nach dem Wiedertrocknen, weil sie in der Dampfhitze aufgeweicht worden sind, etwas zusammenkleben, was dem Geschäft des Abhaspelns hinderlich ist. Nichtsdestoweniger haben Vorschläge, die Cocons in Räumen, die mit tödtlich wirkenden Gasen, wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, gefüllt sind, zu tödten, nicht in die Praxis eindringen können.

Das Abhaspeln der Seide von den Cocons (tirage, devidage, reeling) geschieht, nachdem diese sortirt worden sind. Die Kette hat bei jeder Art von Weberei viel auszuhalten; die zu Längsfäden in Seidengeweben bestimmten Cocons sind daher diejenigen, welche einen möglichst festen, glatten, dabei gleichartigen, glänzenden und feinen Fäden haben. Es tritt hinzu eine besondere Art der Zubereitung schon vom Haspeln an. Das Product dieser Auswahl und Behandlung liefert die Kettenseide oder Organziseide. Eine nicht ganz so tabellose Sorte von Cocons wird zu Trama oder Einschlagseide verarbeitet, und eine noch geringere für sogenannte Pelseide.

Das Abhaspeln beruht zunächst auf der Erweichung der leimartigen Umhüllung der Seidenfäden, damit sie von dem Cocon sich leichter trennen lassen, dann in der Vereinigung mehrerer Coconsfäden, 3 bis 20, weil ein einzelner zu schwach ist, um die Spannung beim Abhaspeln auszuhalten, und endlich in einer vorläufigen Drehung. Das Erweichen der leimartigen Umhüllung der Coconsfäden geschieht durch warmes Wasser, und zwar werden zuerst eine gewisse Menge Cocons in einen Kessel geworfen, der mit beinahe auf die Kochhitze (86 bis 90° C.) gebrachtem Wasser gefüllt ist. Hierin erweicht die leimähnliche Substanz und das eigentliche Abspinnen des Fadens kann dann bei einer mäßigen Temperatur aus Wasser von 25 bis 28° C. vorgenommen werden. In dem heißeren Wasser rührt man die Cocons mit einem Stäbchen um und nimmt sie nach wenig Minuten heraus in die bei den Haspeln stehenden kleinen Becken, die nur lauwarmes Wasser enthalten. Eine Arbeiterin sucht das Fadenende auf und führt es durch verschiedene Kreuzungspunkte der verschiedenen Fäden dem Haspel zu. Fig. 20 stellt die Seitenansicht, Fig. 22 (a. S. 32) den Grundriß einer der mannigfachen Constructions des Seidenhaspels vor; *a* ist das mit warmem Wasser gespeiste metallene Becken, an dem Ständer *b* befestigt; *c*, in Fig. 22 deutlicher zu sehen, ist ein geschwärztes, an *b* befestigtes Brett. Die Einrichtung ist für gleichzeitige Bildung von

zwei Fäden bestimmt. Jeder derselben besteht aus mehreren Coconfäden und wird durch eine Oeffnung im Stübchen *d* (Fig. 21 u. 22) geführt, sodann kreuzen sie sich vor *c* (Fig. 23), gehen dann durch das Glasfutter am Ende des Stabes *e*,

Fig. 20.



kreuzen sich nochmals, gehen durch die Glasröhre des Stabes *f*, dann durch die Hasen *g* an der Stange *a'* (Fig. 24 u. 25, a. S. 33, etwas vergrößert gezeichnet) und endlich zu dem Haspel *m*. *h* (Fig. 21 u. 22) ist eine an dem Ständer *b* einerseits befestigte, andererseits an das Gerüste *j* angeschraubte eiserne Stange; an ihr sind die Stäbe *e* und *f* mit Bolzen, um welche sie etwas drehbar sind, befestigt,

Fig. 21.

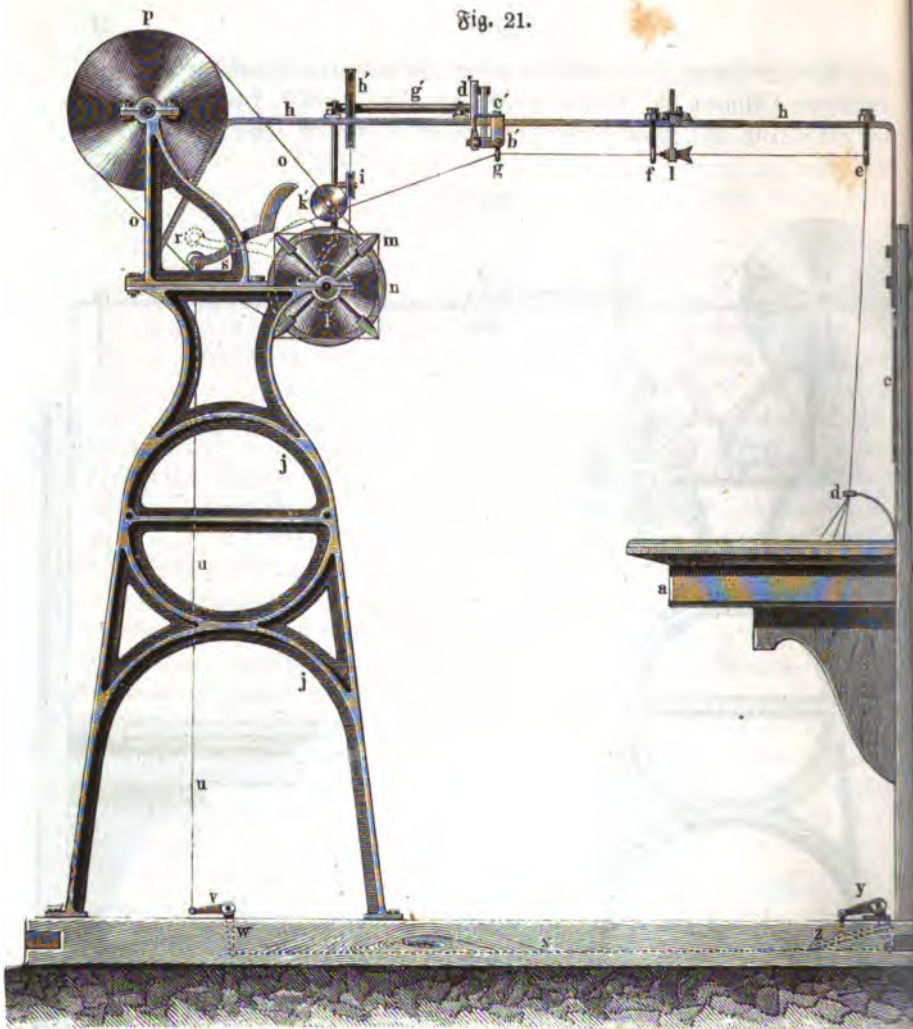
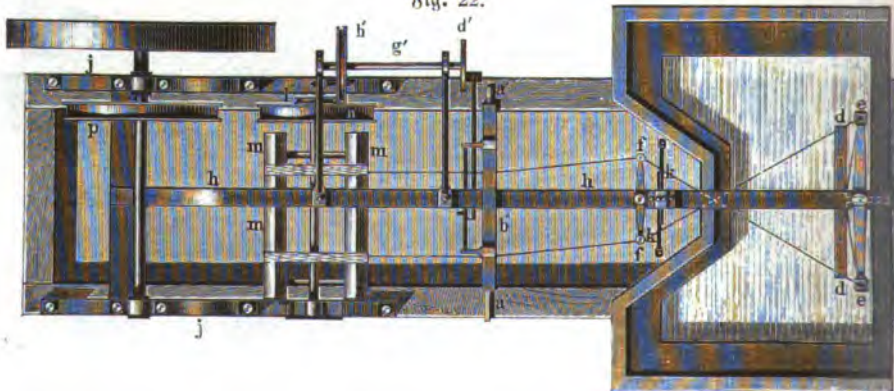


Fig. 22.





damit sie der veränderlichen Spannung der beiden durch sie gehenden Faden nachgeben können. *kk* sind zwei auf *h* verschiebbare Stangen, an deren Enden in der Ebene des Fadens scheerenartig gegeneinander gekehrte Messer *l* angebracht sind; diese haben den Zweck, daß sie die Faden abschneiden, falls diese in Folge ungleicher Spannung und Verstellung der Stäbe *e* und *f* eine falsche Lage angenommen haben.

Fig. 23.



*m* ist der Haspel, seine Axe ruht auf dem Gestelle *j*, an ihr sitzt die Riemenscheibe *n* und außerhalb derselben noch die Schnurrolle *i'*. *o* ist der Riemen, der die Scheibe *n* mit der Scheibe *p* verbindet. Dieser Riemen ist an und für sich locker gespannt, kann aber stärker angezogen werden durch die Rolle *r*, die an dem Hebel *s* sitzt, dessen anderer Arm als Bremshebel sich auf die Rolle *n* legen kann. *u v w x y z* ist ein Drahtzug mit Tritt, um die Rolle *r* mehr oder weniger, je nach Bedürfnis, auf den Riemen *o* drücken zu lassen. Die Faden sollen sich spiralförmig und unter spitzen Winkeln kreuzend nicht dicht neben einander auf den Haspel aufwickeln, da sie sonst aneinander kleben würden. Dies wird bewirkt durch einen sogenannten Fadensührer. Derselbe liegt zwischen der Stange *ff* und dem Haspel. Daß die Faden durch die Dehre *gg*, welche an der Stange *a'* sitzen, hin-

Fig. 24.

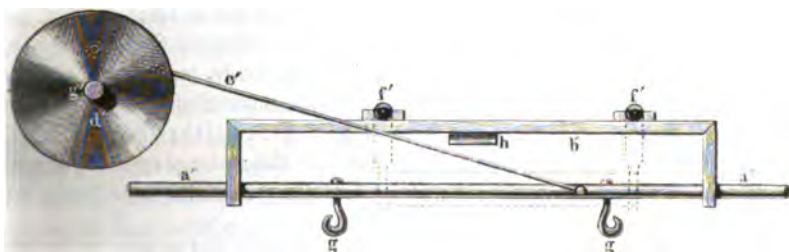
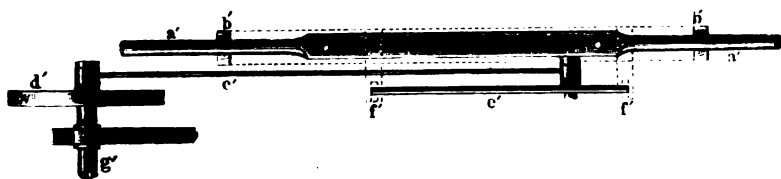


Fig. 25.



durchgeführt werden, ist schon bemerkt. Nun bewegen sich diese Haken *g g* nach rechts und links. Der Mechanismus, durch welchen dies geschieht, ist in etwas größerem Maßstabe in Fig. 24 und 25 dargestellt. Die Enden der Stange *a'* sind cylindrisch und liegen in den Enden des auf der Schiene *h* befestigten Bügels *b'*, in welchem sie verschiebbar ist. *c'* ist eine Stange, die mit der Kurbelscheibe *d'* in Verbindung steht, die Axe *g'* dieser Kurbelscheibe trägt ferner die Schnurrolle *h'* (Fig. 21 u. 22 a. S. 32) und diese empfängt ihre Bewegung von *b'* vermittelt einer über die Leitrollen *i'* und *k'* laufenden endlosen Schnur. Zur sicherern Führung des Apparates sind auf dem Bügel *b'* zwei Lappen *f'* und daran die Stangen *e'* befestigt, zwischen welchen sowohl *a'* als *c'* sich bewegen müssen. Der Hapsel macht 800 bis 900 Umdrehungen in der Minute und verarbeitet täglich  $1\frac{3}{8}$  Pfd. Seide.

Die gefaspelte Seide, Rohseide (*soie grège, raw silk*) ist, von Cocons abgesehen, die erste Handelswaare, das Rohproduct für Seidefabrikation. Sie wird jedoch, ehe sie zum Weben verwendet wird, noch durch Drehung einzelner Rohseidefaden oder durch Zusammenfügen mehrerer zu diesem Zweck vorbereitet, um die obengenannten Sorten: Organzin, Trama, Pêla oder Marabout, Nähseide, Strick- und Stückseide darzustellen. Diese Bearbeitungen sind sämmtlich mechanischer Art.

Zu Seidenabfällen (*bourre de soie, waste silk*) werden gerechnet die durchbissenen Cocons, aus welchen der Schmetterling ausgefressen ist, die beschmutzten Cocons, Doppelcocons, die sich nicht abhaspeln lassen, die flockigen Anfänge, welche die Raupe bei ihrer Verpuppung erzeugt und welche gewöhnlich zerrissen sind, die pergamentartige Hülle im innersten Theile des Cocons, und Aehnliches mehr, was keinen continuirlichen Faden liefern kann.

Diese Rohmaterialien werden zuerst durch Waschen in Wasser, Kochen in Seifenlösung oder, was häufiger geschieht, durch Einweichen in laues Wasser, bis sie eine Art Gährung erfahren, gereinigt und von der klebenden Substanz befreit, sodann durch Prozesse, die dem Kardätschen und Krempeln der Wolle oder der Baumwolle ähnlich sind, aufgelockert und dann in ähnlicher Weise versponnen, wie es mit jenen Fasern geschieht. Das Product heißt Floretseide (*floret, flurt*) und kommt unter den verschiednen Qualitäten und Behandlungsarten bezeichnenden Namen: Chappe, Crescentin, Galletam, Strazza (das versponnene Berg der Floretseidespinnerei) im Handel vor.

Unter den physikalischen Eigenschaften der Seide sind unbestritten die erheblichsten ihre Stärke und das Bestreben, in feuchter Luft Wasser an sich zu ziehen. Ein Rohseidefaden hat eine Festigkeit, welche unter Annahme gleichen Querschnittes den dritten Theil eines Eisendrahtes oder die Hälfte zähen Messingdrahtes erreicht. Die Seide hat bei derselben Dicke des Fadens die doppelte Stärke des Hanffadens und die dreifache Stärke des Flachsfadens. Die Seide nimmt, in feuchten Localen längere Zeit aufbewahrt, bis zu 30 Proc. ihres Gewichtes Feuchtigkeit auf, ohne daß sie darum sich feucht anfühlt. Daß dieser Umstand bei einer Waare von so hohem Preise, wie die Rohseide, im Handel aufmerksam berücksichtigt werde, ist ganz begrifflich. Ohne vorgängige Ermittlung des Feuchtigkeitsgehaltes ist weder Verkäufer noch Käufer sicher, wieviel Procente der eigentlich werthvol-

len Substanz in einem gegebenen Gewicht Rohseide er in Händen habe. Die Anstalten, in welchem die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes einer in den Handel gebrachten Seide vorgenommen wird, und die früher von Privaten unterhalten wurden, jetzt aber meist entweder unter obrigkeitliche Aufsicht gestellt oder von der Gesamtheit der Interessenten, Händlern und Fabrikanten verwaltet werden, und deren Ausspruch sich Käufer und Verkäufer zu unterwerfen haben, heißen Conditioniranstalten, conditions des soies. Es finden sich deren in Lyon, Mailand, St. Etienne, Turin, Zürich, Crefeld, Elberfeld, Wien, Brescia und an anderen Orten. Sie sind gegenwärtig meist nach dem in Frankreich patentirten System von Talabot, Persoz, Rogeat eingerichtet. Die wesentlichen Theile eines solchen Apparates sind: ein im Kellergeschos des Gebäudes stehender Ofen, an dessen heißen Flächen Luft vorbeiströmt, sich auf einen bestimmten leicht controlirbaren Temperaturgrad erwärmt und durch Röhren in das Erdgeschos aufwärts strömt, wo einer jeden dieser Luftleitungsrohren ein Blechgehäuse entspricht, in welchem einige Strähne Seide an einem Draht aufgehängt sind, der an einen Arm einer empfindlichen gleicharmigen Wage befestigt ist, während die Wagschale am andern Arm mit Gewichten vor und nach dem Versuch zur Herstellung des Gleichgewichts belastet wird. Das Abwägen geschieht sonach in dem Strome warmer Luft selbst, so daß die Seide nicht Gefahr läuft, während des Abwägens wieder Feuchtigkeit aufzunehmen. Fig. 26 (a. f. S.) ist der senkrechte Durchschnitt eines solchen Trockenapparates nach der Linie *AB* des Grundrisses Fig. 27 (a. f. S.), der theils in der Ebene *EF*, theils in derjenigen von *CD* liegt. *a* ist das Gewölbe des Luftheizungs-ofens, *b* ein Schornstein, *c* die Röhren, welche die stark gewärmte Luft nach den Blechcylindern *d* führt, deren jeder mit einem Doppelmantel aus Blech umgeben ist, *ee* sind Röhren zwischen den Mänteln, *f* ein durchlöcherter Boden in der Mitte des Cylinders, *g* ein Deckel über demselben, der nur einen Schlitze hat, durch welchen der Draht hindurch geht, an welchem die Seidensträhne *n* mittelst eines Hakenringes aufgehängt sind. *h* ist die Abzugsröhre für die warme Luft, *i* eine Klappe, die durch den Schlüssel *kk'*, Fig. 28, von außen geöffnet und geschlossen werden kann, um die Luft beliebig zu dem durchlöcherter Boden hinzuzulassen, *j* eine Röhre, um die Luft direct nach *h* und in den Schornstein bei geöffneter Klappe *l* ausströmen zu lassen, *m* sind Regulirungsklappen für Abfuhr der durch den inneren Cylinder gegangenen Luft, *n* eine vorgeschriebene Zahl kleiner Seidensträhne, die aus verschiedenen Stellen des Ballens ebenfalls vorschriftsmäßig gezogen sind und vor dem Einhängen abgewogen wurden, *p* ein Glaskästchen für die Wage, *q* ein Teller zum Abstellen der Gewichte. Fig. 28 stellt die Vorderseite eines einzelnen Trockencylinders mit Wage in  $\frac{1}{30}$  der natürlichen Größe dar, Fig. 29 den Grundriß eines Trockencylinders im gleichen Maßstab. Das Nähere der beim Conditioniren vorkommenden Geschäfte ist in der Hauptsache Folgendes. Von den in die Anstalt gelieferten Ballen wird möglichst bald Brutto- und Nettogewicht genommen und notirt. Die Ballen werden dann geöffnet und Strähne, einige mehr aus dem Innern und andere mehr aus der Nähe der Oberfläche gezogen und in drei Theile von je 300 bis 500 Gramm getheilt. Jede dieser Partien wird baldigst und um Irrung zu meiden doppelt abgewogen und das Gewicht notirt. Zwei dieser Partien werden in zwei Trockenkasten eingehängt und so lange

Fig. 26.

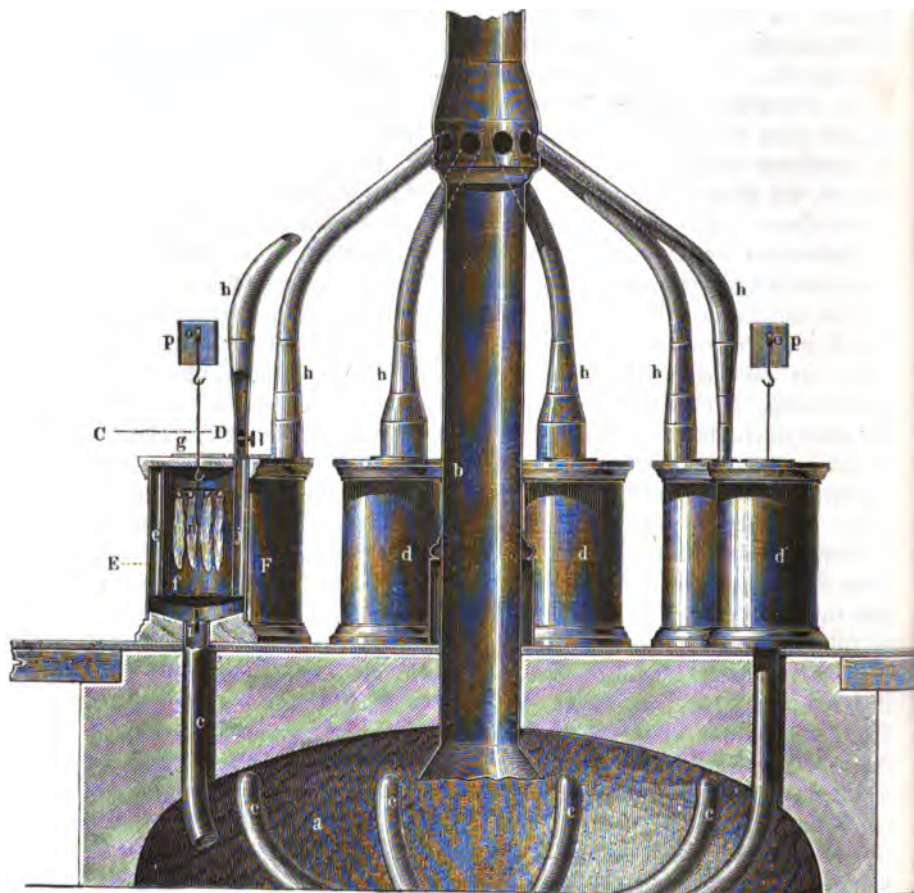
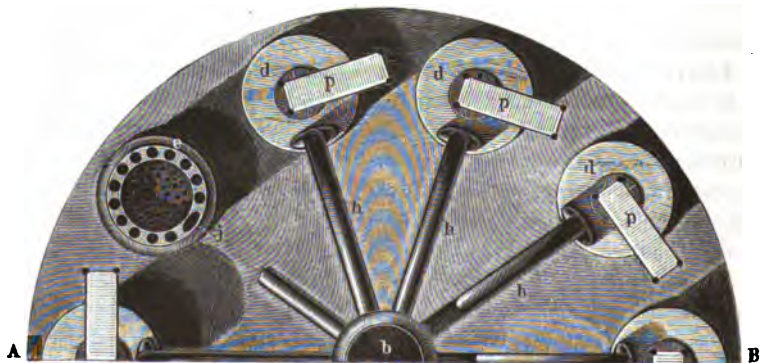


Fig. 27.



belassen, bis zwei Wägungen, die  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde Zeit auseinander liegen, keine oder fast keine Differenz mehr zeigen.

Fig. 28.

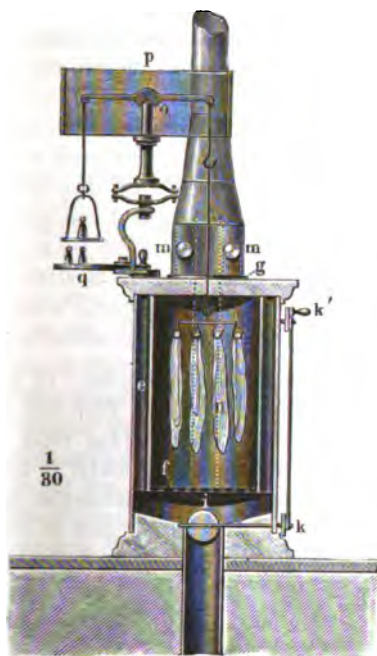


Fig. 29.



die andere einen Ueberzug darstellt, der, ein Gemenge verschiedener Stoffe, sich meist durch kochendes Wasser, aber auch durch andere das Fibroin nicht oder äußerst wenig angreifende Lösungsmittel entfernen läßt. Man hat diese überziehende Materie Seidengummi oder Bast genannt, und das Geschäft, welches vom Seidensärber zu dessen Entfernung vorgenommen werden muß, das Degummiren oder Entschälen, degommage. Wir werden unten sehen,

Die Gewichtsabnahme beider Partien darf nicht um Vieles variiren. Ist dies der Fall, so wird die dritte Partie ebenfalls conditionirt und dann das Mittel aus den Versuchen gezogen. Es dauert eine Operation etwa eine Stunde. Die Seide verliert oft bis zu 20 Proc. an Gewicht, im Durchschnitt darf man sagen 12 Proc. Man kam überein, nicht das Gewicht der absolut trockenen Seide als das im Handel glückliche zu nehmen, sondern 11 Proc. zu diesem hinzuzuschlagen und hier-nach das Handelsgewicht des Ballens festzusetzen. Die so normirte Seide hätte also 90,1 Proc. Seide und 9,9 Feuchtigkeit. Die Schwankungen im Feuchtigkeitsgehalt einzelner Seidesträhne desselben Ballens sind viel größer bei asiatischer, indischer und namentlich chinesischer Seide als bei europäischer.

Die chemische Zusammensetzung der Seide ist in früherer Zeit von Noard (1807), später von Mulder und neuerlich (1863) von E. Cramer eingehender Untersuchung unterworfen worden. Eines geht aus diesen Untersuchungen als gemeinsames Resultat hervor, daß die Seide wesentlich aus zweierlei Substanzen besteht wovon die eine die eigentliche Faser, das Fibroin ist, während

daß der Hauptbestandtheil dieses Ueberzuges eine leimähnliche Substanz, Seidenleim, ist.

Mulder verfuhr, um die Menge des Fibroins einerseits, andererseits die Menge und Art der Bestandtheile, welche den Bast ausmachen, zu bestimmen, so, daß er sowohl gelbe als weiße italienische Rohseide zuerst längere Zeit mit Wasser kochte, dann mit absolutem Alkohol, hierauf mit Aether und zuletzt mit heißer Essigsäure extrahirte.

Er gewann auf diesem Wege

	aus der gelben Seide	aus der weißen
Seidenfaserstoff (Fibroin) . . . . .	53,35 . . . . .	54,06
In Wasser lösliche Stoffe . . . . .	28,86 . . . . .	28,10
In Weingeist lösliches . . . . .	1,48 . . . . .	1,30
In Aether lösliches . . . . .	0,01 . . . . .	0,05
In Essigsäure lösliches . . . . .	16,30 . . . . .	16,50
	<hr/>	<hr/>
	100,00 . . . . .	100,00

Was sich in Alkohol und Aether löste, wurde weiter geschieden, bei gelber Seide in den Farbstoff und bei beiden in einen wachsähnlichen Theil und einen Rest, der als Fett und Harz bezeichnet wird. Die wässrige Lösung ergab nach dem Eindampfen einen festen Rückstand, der sich nur zum Theil wieder in heißem Wasser löste, während der geringere Theil davon durch das Eindampfen in geronnenen Zustand übergegangen war. Mulder erklärt das, was in heißem Wasser sich nicht gelöst hatte, also die durch Essigsäure ausgezogenen Bestandtheile, und ferner das, was beim Wiederaufnehmen des Rückstandes der wässrigen Lösung ungelöst geblieben war, als Eiweiß, und gelangt auf diese Weise zu folgenden Schlüssen über die näheren Bestandtheile der Seide.

	Gelbe Seide	Weiße Seide
Seidenfaserstoff . . . . .	53,37 . . . . .	54,04
Gallerte . . . . .	20,66 . . . . .	19,08
Eiweißstoff . . . . .	24,43 . . . . .	25,47
Wachstoff . . . . .	1,39 . . . . .	1,11
Farbstoff . . . . .	0,05 . . . . .	—
Fette und Harz . . . . .	0,10 . . . . .	0,30
	<hr/>	<hr/>
	100,00 . . . . .	100,00

Als zweifelhaft in dieser Untersuchung darf angenommen werden die Existenz von Eiweiß. Erwägt man zunächst, daß das Töbten der Cocons in Temperaturen vorgenommen wird, bei welchen das Albumin jedenfalls in geronnenen Zustand übergeht, daß ferner das Abhaspeln ebenfalls in heißem Wasser vorgenommen wird, so ist unwahrscheinlich, daß die Rohseide ungeronnenes Eiweiß enthalte. Cramer hat lebende Cocons geöffnet und mit lauem Wasser lange Zeit behandelt, ohne daß bei Anwendung der gebräuchlichen Reactionen es ihm gelungen wäre, in dem gelösten Theile Albumin nachzuweisen. Es ist ferner durch Städeler's Untersuchungen erwiesen, daß das Fibroin in starker Essigsäure ziemlich löslich ist; damit wäre einerseits dargethan, daß das, was Mulder in Essigsäure gelöst erhielt, nicht lediglich Eiweiß (auch wenn solches in dem Bast der Seide sich

wirklich fände), sein könne und daß andererseits der Fibroingehalt zu niedrig ausgefallen sein muß.

Es wird dagegen das Fibroin in kochendem Wasser auch unter einem Druck von 8 Atmosphären nur spurweise gelöst, während die Bastbestandtheile des Ueberzugs, der Seidenleim, und selbst einige andere in diesem enthaltene Stoffe theils durch Lösung, theils durch Suspension in der Lösung entfernt werden können. *Cramer* erhielt durch sechsmales zweis- bis dreistündiges Ausziehen mit Wasser in einer Temperatur von 133° C. einen Rückstand von Fibroin, der nach Entfernen des Farbstoffs mit Weingeist und kleiner Fettspuren mit Aether 66 Proc. vom Gewichte der Seide betrug. Dieser Rückstand wurde mit starker Essigsäure behandelt und verlor dabei allerdings an Gewicht, da aber der in Essigsäure nicht gelöste Theil die nämliche Zusammensetzung zeigte, wie das Ganze vor der Behandlung mit Essigsäure, muß angenommen werden, das durch heißes Wasser und hohen Druck erhaltene Fibroin enthalte nicht fremde Bestandtheile, die mit Essigsäure entfernbar sind, sondern löse sich selbst in Essigsäure, — eine Annahme, die dadurch Bestätigung findet, daß Fibroin mit concentrirter Essigsäure in eine Glasröhre eingeschlossen und erhitzt gänzlich gelöst wurde.

Handelt es sich darum, das Fibroin schnell und rein zu näherer chemischer Untersuchung und ohne Rücksicht auf kleine Verluste darzustellen, so eignet sich hierzu sehr gut der von *Städeler* eingeschlagene Weg: Uebergießen mit 5procentiger Natronlauge, Abgießen derselben nach 24 Stunden, Abpressen des Seidenrückstandes und Auswaschen mit verdünnter Salzsäure (1 rauchende Säure auf 20 Wasser), Nachwaschen mit Wasser bis zur Entfernung aller Säure, und Trocknen. Durch dieses Verfahren sowie durch allzulange Einwirkung heißen Wassers und hohen Drucks verliert das Fibroin seinen Glanz und seine Zähigkeit, es ist brüchig und matt, während der oben erwähnte 66 Procent betragende Rückstand vollen Glanz beibehalten hatte. Eine Eigenthümlichkeit dieses Körpers ist es, daß er, feucht einige Zeit an der Luft liegend, an Löslichkeit in heißem Wasser zunimmt.

Die Zusammensetzung des mit Natronlauge wie des mit hocherhitztem Wasser erhaltenen Fibroins wurde von *Cramer* festgestellt.

Ersteres enthält C 48,60, letzteres C 48,39.

H 6,40, H 6,51.

N 18,89, N 18,40.

O 26,11, O 26,70.

Man kann diese Zusammensetzung durch die Formel  $C_{20}H_{22}N_5O_{12}$  ausdrücken.

Der im heißen Wasser lösliche Theil der Seide kann aus der Lösung durch Bleiflüssigkeit niederschlagen und durch Vertheilen des vorher ausgewaschenen Niederschlags in Wasser und Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Blei wieder getrennt und aus der filtrirten Lösung durch Eindampfen, Versetzen mit wenig Weingeist (um durch Gerinnen eines kleinen Antheils Leim die schwer trennbaren Spuren von Schwefelblei zu entfernen), dann vollständiges Füllen mit Weingeist, Sammeln, Auslöchen zuerst mit Weingeist, dann mit Aether, und Trocknen in gelinder Wärme gereinigt werden. Der passendste Name für diese Substanz ist Seiden-

leim. Derselbe ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Pulver, in kaltem Wasser aufquellend, in heißem etwas löslicher als gewöhnlicher Leim. Eine Lösung, die 6 Proc. davon enthält, wird beim Erkalten gallertartig; in den Lösungen bringen Weingeist und Aether flockige Fällungen, ebenso Gerbsäure einen Niederschlag hervor. Gegen die Metallsalzlösungen verhält sich die Seidenleimlösung ähnlich der des gewöhnlichen Leims. Er enthält keinen Schwefel. Seine Zusammensetzung ist:

C 44,32

H 6,18

N 18,30

O 31,20

Es kann dieser Procentgehalt durch die Formel  $C_{30}H_{25}N_5O_{16}$  dargestellt werden. Der Seidenleim unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Leim, dem Glutinleim wie dem Chondrinleim wesentlich dadurch, daß seine Zersetzungserzeugnisse, welche durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol.  $SO_3H$ , 4 Vol. Wasser) erhalten werden, von jenen der beiden Leimarten gänzlich verschieden sind. Während die Zersetzungserzeugnisse der letztern wesentlich Leucin und Glycin sind, liefert der Seidenleim unter gleichen Umständen Tyrosin, Leucin und eine neue Substanz, die in Cramer's Abhandlung Serin genannt wird.

Vergleicht man die oben gegebenen beiden Formeln für das Fibroin und den Seidenleim, so ist letzterer  $C_{30}H_{25}N_5O_{16} = C_{30}H_{23}N_5O_{12} + 2O + 2HO$ , das heißt Fibroin + 2 Sauerstoff + 2 Wasser, es steht der Seidenleim zum Fibroin im Verhältniß eines Dryhydrates.

Obgleich Formeln der Art nur den allgemeinsten Ausdruck der Zusammensetzung dieser Körper geben und keineswegs damit die eigentliche Constitution der Körper dargethan ist, so führen die vorliegenden doch auf den Gedanken, das Thier liefere beim Einpuppen einen homogenen Saft, der oberflächlich durch Luftwirkung sich verändere. Diese Ansicht findet eine Stütze in der oben angegebenen Thatsache, daß feuchtes Fibroin durch Liegen an der Luft sich verändert, indem es nachher durch Kochen an Wasser wieder etwas abgibt, während es vorher unlöslich darin war. Zur Wahrscheinlichkeit dieser Ansicht liefert das Folgende einen weiteren Beitrag. Im Laboratorium von Volley wurden von ihm und Rosa gefüllte Seidenschläuche, die aus Seidenraupen ausgeriffen worden und durch Einlegen in ein Gemisch von starkem Alkohol mit Essigsäure conservirt worden waren, auf ihren Inhalt untersucht. Dieser, aus harten  $\frac{1}{2}$  bis 1 Linie dicken Cylindern bestehend, gab an Wasser bei 20stündigem Kochen 1,7 Proc., an starke Essigsäure bei 12stündigem Kochen 8,14 Proc. löslicher Substanzen ab. Die mit Wasser gekochten Schläuche wurden der Elementaranalyse unterworfen und ein Resultat erhalten, was ganz übereinstimmt mit der Zusammensetzung des Fibroins, wie sie Städeler und Cramer fanden. Das Thier hat also in diesen Organen flüssiges Fibroin und außer diesem in einigermaßen erheblicher Menge keine anderen Substanzen, so daß anzunehmen ist, der in der Seide sich findende Seidenleim sei aus dem Fibroin entstanden.

Die Bekanntschaft mit den von Mulder in der Seide entdeckten harz-, fett- und wachsartigen Körpern sowie mit dem Farbstoff der gelben Seide ist noch



sehr unvollständig. Der wachsartige Stoff wird von Mulder für identisch mit dem Cerin des Bienenwachses gehalten. Cramer zog ein glycerinhaltiges Fett mit Aether aus. Der alkoholische Auszug lieferte beim Eindampfen einen wachsähnlichen Körper von honigartigem Geruch, der sich mit weingeistiger Kalilösung nicht verseifen ließ, aber beim Schmelzen mit Aetzkali und Wiederzerlegen der Kaliverbindung mit Salzsäure eine fette Säure hinterließ, die erst bei 79 bis 80° C. schmilzt.

Es ergibt sich aus allem dem Angeführten, daß das Fibroin in der Seide etwa 66 Proc. beträgt, daß in dem Seidenbast Eiweiß fehlt und dieser der Hauptsache nach aus einer leimähnlichen Substanz (Seidenleim) besteht, neben welcher sich in untergeordneter Menge ein wachsartiger Körper, ein Glycerid, und in der gelben Seide Farbstoff findet.

Seide von anderen Raupen, als der *Bombyx mori*, kommt nur sehr wenig vor. Man hat in neuerer Zeit, namentlich in Folge mehrerer Missernten, auf zwei Seidespinnraupen aufmerksam gemacht, die Fagararaupe, *Bombyx cynthia*, und die sogenannte Jamamayraupe, die indess beide eine verhältnißmäßig nur sehr kleine Menge Seide in den Handel liefern.

Das Wesentlichste, was wir von der Geschichte und den Eigenschaften des Productes dieser neuen Raupen wissen, ist Folgendes:

Die Jamamay- oder Eichenseideraupe wird in Japan im Freien auf Eichenbäumen, die mit Netzen überspannt sind, bei häufigem Begießen des Bodens mit Wasser gezogen. Duchesne de Bellecour, Gesandter Frankreichs in Japan, sandte im Jahre 1861 die ersten Eier. Luné und Guerin-Meneville gelangten dazu, das Ausschlüpfen der Raupen, deren Ernährung, Einpuppung und die Metamorphose zum Schmetterling zu erreichen und ihren Bemühungen verdankt man die ersten Kenntnisse des wichtigen Insectes. Dr. Sacc konnte das Aufkommen der Raupen, die er aus Eiern erhielt, welche der französischen Acclimatationsgesellschaft durch P. von Meerderwort aus Japan gekommen waren, in dem Klima von Barcelona, das er für zu warm und zu trocken hält, nicht erreichen. Dr. Kestner hatte durch Vermittelung von A. Röschlin ebenfalls von der französischen Acclimatationsgesellschaft Eier erhalten und gewann ziemlich günstige Resultate.

Die Eier der Jamamayraupe haben fast die Größe des Hanffamens, sind weiß, mit einer schwärzlichen, klebenden, in Wasser löslichen Substanz überzogen, so daß oft viele Eier zu kleinen Klumpen zusammenkleben. Nach Kestner's Erfahrungen nehmen die ausgetrocknenen Käupchen erst nach dem dritten Tage Nahrung, die neuen Blättchen direct von einem in Wasser frisch erhaltenen Eichenzweige, zu sich. Sie sind bis zur ersten Häutung etwa 3 bis 4 Millimeter lang und haben einen sehr großen hellbraunen Kopf, während der übrige nur kurze Theil ihres Körpers gelb ist und drei lange schwarze Streifen hat. Der ganze Körper ist mit dichten Härchen bewachsen.

In der ersten Lebenszeit macht die Raupe sehr langsame Bewegungen und ihr Bedürfnis nach Nahrung ist gering, sie entfernt sich gern von dem Strauche, später aber wird sie ruhiger. Vier Häutungen, die mit convulsivischen Bewegungen begleitet sind, hat sie durchzumachen. Nach der ersten erscheint sie grünlich

von saumartigem Ansehen wegen der Haarbedeckung, die nun weißlich ist. Die erste Häutung erfolgt ungefähr nach dem 10., die zweite nach dem 16. bis 21., die dritte nach dem 23. bis 33., die vierte nach dem 33. bis 45. Tage, also in ziemlich unregelmäßigen Zwischenräumen. Nach der vierten Häutung sind die männlichen Raupen 8 bis 9 Centimeter lang, die weiblichen noch etwas größer. Ganz ausgebildet sind sie auf dem Rücken heller, an der Bauchseite dunkler grün, zwischen beiden Farben liegt ein gelber Streif und ultramarinblaue Tupfen, an welchen lange Härchen sitzen. Das Ende des letzten Ringes und die Füße sind violett, die Seiten des 5. und 6. Ringes sind mit kleinen silberglänzenden Punkten besetzt.

Das Leben der Raupe dauert 45 bis 50 Tage, der Cocon ist gelblichgrün, von der Größe des Cocons des Maulbeerspinners.

Beim Auskriechen des Schmetterlings bemerkt man, daß der Cocon an einem Ende feucht, dünn, aufgeschwollen wird, es bringt eine Flüssigkeit heraus und der Schmetterling fliegt rasch aus. Nach einigen Stunden sind dessen Flügel vollkommen entfaltet. Er gehört zu den größten und schönsten Nachtfaltern, seine Breite beträgt 14 bis 15 Centimeter. Die Grundfarbe ist schön ockergelb mit leichter rosenrother Färbung. Die Oberflügel sind graulich gerändert. Auf jedem Flügel befindet sich ein schwarz und weißer Querstreif und darauf ein blaßrothes Auge mit perlmutterglänzender Einfassung. Die Zeit der Einpuppung wechselt zwischen 33 und 45 Tagen. Die Männchen sind sehr lebhaft, die Weibchen mehr träge. Diese legen während der Nacht auf die Zweige der Eiche und an diese ziemlich fest anhaftend ihre Eier, 6 bis 20 zumal. Eines giebt über 100 Eier. Die Schmetterlinge können etwa eine Woche ohne Nahrung leben. In Japan füttert man sie mit Honig oder Zuckersirup.

Der Cocon läßt sich nach dem Einweichen in kochendem Wasser leicht und ohne Bruch abhaspeln. Ein solcher ergab einen Faden von 180 Meter Länge und 15 Centigramm Gewicht. Der rückständige Filz wog 5 Centigramm. Der Faden ist sehr stark und glänzend. Ueber die durchbrochenen Cocons, beziehungsweise deren Verarbeitbarkeit, wie die der Abfälle des Maulbeerseidenspinners zu Floretseide liegen noch nicht ausreichende Erfahrungen vor.

Die Fagararaupe. Es haben in den letzten Jahrzehnten zwei asiatische Raupenarten die Aufmerksamkeit der Naturhistoriker auf sich gezogen: die Ricinuraupe aus Indien und die Fagararaupe aus Japan, die auch in China vorkommt. Wegen der großen Ähnlichkeit der beiden Raupen hat man sie zusammengeworfen und bezeichnet sie nun gewöhnlich mit dem Namen *Bombyx cynthia* Drury. Die Futterpflanzen dieser Raupe sind einerseits der Götterbaum, *Ailanthus glandulosa*, andererseits der sogenannte Fagarastrauch, der nach den Chinesen die den japanischen Pfeffer liefernde Pflanze, nach Anderen aber wahrscheinlich eine *Rhamnus*art ist. Die Blüthung der Raupe geschieht im Freien auf den Sträuchern und Bäumen selbst. Die Raupe soll jährlich zwei Ernten liefern, die Cocons lassen sich aber nicht abhaspeln, sondern müssen wie Galette durch Spinnen verarbeitet werden. Dies Product ist daher floretseideartig, hat wenig Glanz, ist aber sehr stark. Der Cocon liefert mehr Seide als der Maulbeercocoon. Diese Seide ist bis jetzt weder durch Einfuhr aus Indien, China oder Japan noch durch

Züchtung auf unserm Continent zu einigermaßen namhafter Verbreitung gelangt. In den genannten Heimathländern derselben bildet sie aber das Hauptmaterial zur Bekleidung des Volkes, welche sich durch ungewöhnliche Dauerhaftigkeit auszeichnen soll.

Die Zusammensetzung und das chemische Verhalten der Seide der *Zamama* und der *Bombyx cynthia* sind gänzlich unbekannt.

---

## Zweiter Abschnitt.

# Die im Pflanzen- und Thierkörper vorkommenden Farbstoffe.

### A. Gelbe Pflanzenfarbstoffe.

8 **Gelbholz.** Gelbes Brasilienholz, holländisches Gelbholz (fälschlich auch alter Fustik), Bois jaune, Yellow wood, ist das Stammholz eines in Südamerika und in Westindien heimischen Baumes, der die botanischen Namen *Morus tinctoria* (Linne), *Maclura aurantiaca* (Nuttall) oder *Broussonetia tinctoria* (Kunth) trägt, zur Familie der Urticeae, Gattung *Moreae* (nach dem Linnéschen System zu *Monocotyledonae Tetrandria*) gehört und bis zu 60 Fuß hoch werden soll.

Als die beste Sorte gilt das Kubagelbholz, das in ungepaltenen Blöcken splintfrei von zuweilen 1½ Fuß Durchmesser und 2 Fuß Länge im Gewicht von ½ bis 1 Centner in den Handel kommt. Dasselbe hat gewöhnlich Risse, die mit pulverigem gelbem Farbstoff (Morin, Morinkalk und Moringerbsäure, s. u.) ausgefüllt sind, und zeigt auf dem frischen Bruch eine lebhaft schwefelgelbe Farbe, die allmählig in ein dunkleres schmutziges Gelb übergeht.

Das Jamaicagelbholz, im Ganzen dem vorigen sehr ähnlich, wird als die ihm in Qualität nächstkommende Sorte bezeichnet, doch sollen sehr verschiedene Qualitäten davon vorkommen.

Das Maracaiboholz ist gespalten und die Blöcke haben etwas geringere Länge. In dem Tuspangelbholz finden sich selten die Ablagerungen von Farbstoff in den Spalten und gewöhnlich sitzt noch Splint daran. Die noch vorkommenden Sorten, Brasil, Portorico, Tampicogelbholz u. s. w., sind zum Theil von sehr guter Qualität. Das Gelbholz kommt über Amsterdam, London, Hamburg, aus den Vereinigten Staaten, aus Mexico, aus Centralamerika, mehreren westindischen Inseln und Brasilien in den europäischen Handel.

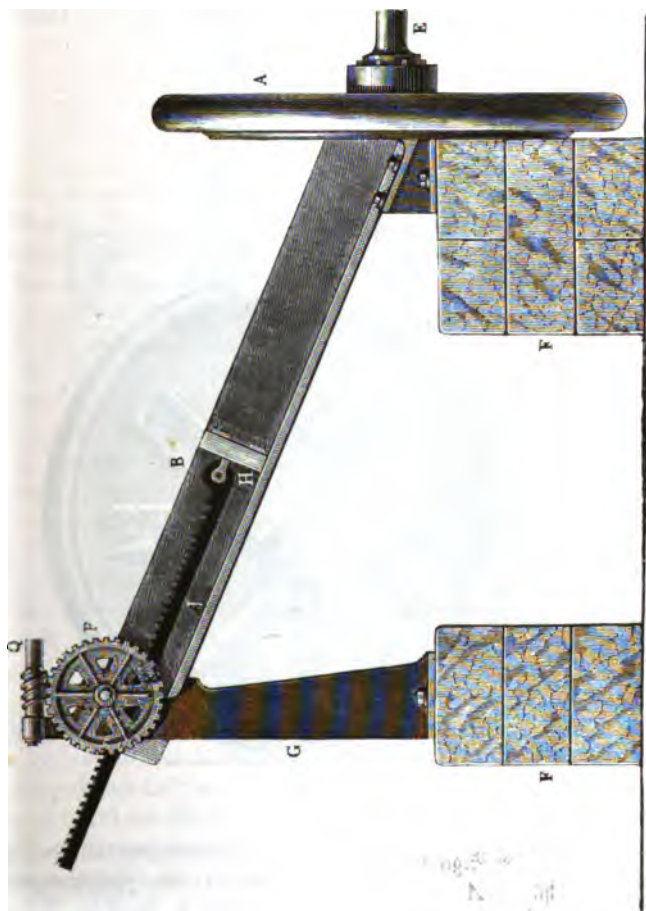
Es soll in neuerer Zeit auch aus Ostindien ein gelbes Farbh Holz eingeführt werden, das von *Morus tinctoria* abstamme.

Wie andere exotische Farbhölzer, wird das Gelbholz im europäischen Handel im zerkleinerten Zustande, wie es zum unmittelbaren Auslöchen geeignet ist, verkauft. Man unterscheidet geraspeltes Farbh Holz, Farbh Holzspähne und Farbh Holzpulver. Das Gelbholz kommt nur geraspelt, nicht gepulvert in dem Kleinhandel vor. Die Zerkleinerung der Farbhölzer wird durch die Farbh Holz mühlen bewerkstelligt.

Sämmtliche Farbh Holz mühlen bestehen aus zwei Haupttheilen, 1) dem eigentlichen Schneide- oder Raspelwerkzeug und 2) dem Zuführungsapparat.

Das Schneidezeug oder die Raspel kommt in drei wesentlich verschiedenen Constructionen vor, bei allen dreien haben die Schneideklingen rotirende Bewegung. Die Klingen sind a. Messer, die hobelartig wirken, b. gezahnte kreisrunde Sägeblätter, wie Circularsägen wirkend, c. gezahnte dicke Schienen, parallel der Ase auf einer Walze sitzend und nach Art der Holzraspel auf das Holz wirkend.

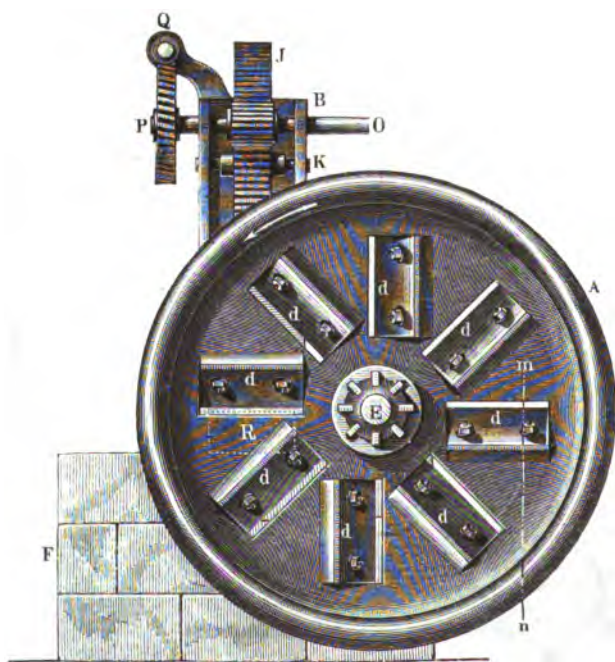
Fig. 30.



Der Zuführungsapparat ist stets ein Trog, ähnlich dem Futter Schneidetrog, in welchem die eingelegten Holzblöcke in langsamem Rucken gegen den Schneideapparat vorwärts geschoben werden, wie es bei den Sägemühlen für Arbeitshölzer geschieht. Zum Behufe des Kaspelns wird die Stirn des Holzes dem Schneidezeug dargeboten, handelt es sich mehr um das Pulvern, so kann auch die Flanke der Kaspel dargeboten werden. Weil aber der Widerstand der Faser bei senkrechter Bewegung der Messer der stärkste ist, führt man zuweilen nicht genau die Stirn den Schneiden entgegen, sondern es liegt der Holzblock etwas geneigt, so daß theilweise das Ende, theilweise die lange Seite der Fasern dem Angriff dargeboten wird. Auch wird durch eine Neigung des Troges gegen den Schneideapparat erreicht, daß der Holzblock leichter vorwärts geht, als wenn er ganz durch die Kraft der Maschine horizontal vorwärts geschoben werden müßte.

Eine sehr gebräuchliche und Vieles leistende Schneidemühle nach der Art a. mit hobelartig wirkenden Messern ist in Fig. 30 im senkrechten Durchschnitt nach der Länge, in Fig. 31 in der Vorderansicht und in Fig. 32 im Grundriß abge-

Fig. 31.



bildet. Auf den drei Figuren sind die gleichen Bestandtheile mit den gleichen Buchstaben bezeichnet. A ist der Schneideapparat, B der Zuführungsapparat. Auf der eisernen mit starkem Kranz versehenen Scheibe A sitzen die Messer *ddd*

festgeschraubt und geneigt sowohl gegen die Ase als gegen die Fläche der Scheibe, und ähnlich wie beim gewöhnlichen Handhobel für Holzbearbeitung mit einem Schlitze vor der Schneide versehen, durch welchen die Spähne hindurchgehen. Fig. 33 D stellt

Fig. 32.

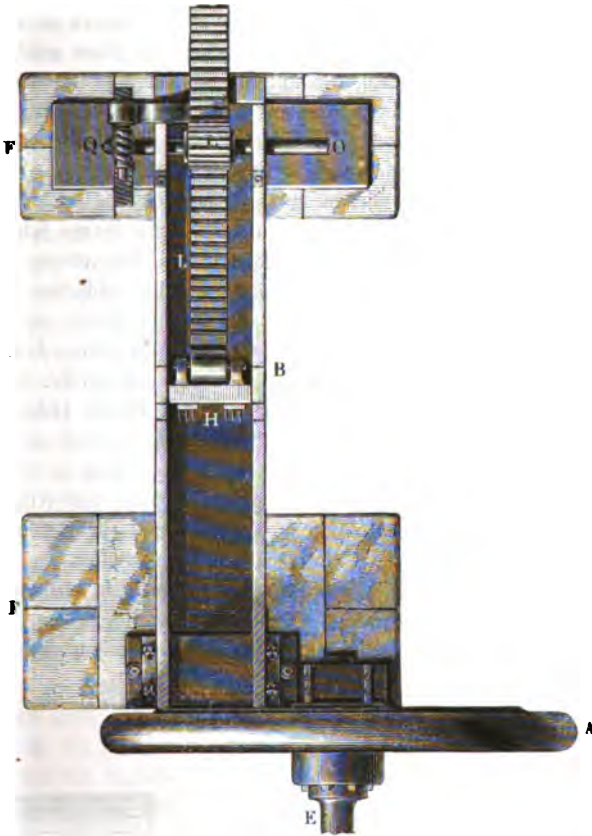


Fig. 33.



den Durchschnitt eines solchen Messers nach der Linie *mn* in Fig. 31 dar. Die Scheibe erhält ihre drehende Bewegung von der Ase *E*. Der Trog *B* liegt auf den gemauerten Sockeln *FF* und der gußeisernen Stütze *G*. In dem Troge gleitet ein Kolben *H* zu Führungen, die in den Trogwänden angebracht sind. Unten hat der Kolben starke Spitzen, die sich in den vor ihn gelegten Holzblock eintreiben und dessen Aufwärtsschnellen beim Angriff der Messer hindern. Der Kolben *H* wird durch die gezahnte Stange auf- und niedervwärts getrieben. Diese Zahnstange ruht auf der Frictionsrolle *K* und erhält ihre Bewegung von dem Getriebe *L*. Dies sitzt auf der Ase *O*, an deren Ende das Zahn-

rad *P* sitzt, welches mit der enbloßen Schraube *Q* in Eingriff steht. Die Aze von *q* läuft parallel mit der Aze *E* und kann durch Rollen und Riemen ihre rotirende Bewegung von jener erhalten. Eine Verbesserung an diesen Mühlen hat Muklow dadurch angebracht, daß er an das untere Ende des Troges ein festes Messer parallel mit der Scheibe *A* setzte. Dasselbe ist in Fig. 31 angezeichnet durch den Buchstaben *R*. Die Schneide dieses Messers ist nach oben gerichtet. Bei den gewöhnlichen Schneidemühlen dieses Systems machte man stets die unangenehme Erfahrung, daß der unterste Theil des Holzblockes mehr abgebrochen als scharf abgeschritten wurde. Es bildeten sich längere „Wärte“ von Holzsplittern, die zeitweise abbrachen, und, weil sie viel gröber waren als die übrigen Spähne, durch Sieben aus diesen entfernt werden mußten.

Durch das feste Messer *R* wird die Wirkung der Messer *d* bei der untern Kante des Holzblockes mehr scheerenartig und die langen Fasern können sich nicht bilden.

Das System *b*, bei welchem Circularsägen in Anwendung gebracht sind, ist hinsichtlich des Zuführungsapparates ganz ähnlich beschaffen wie der eben beschriebene Apparat. Die Schneidevorrichtung ist eine Walze *A*, Fig. 34, auf einer Aze sitzend, die in rasche rotirende Bewegung gesetzt werden kann. *BB* sind die kreisförmigen Sägeblätter, welche nicht senkrecht auf der Aze sitzen, sondern mit den Endflächen der Walze *A* einen sehr spitzen Winkel bilden, so daß der Holzblock mit der Stirn senkrecht gegen die Walze geführt, nicht in dünne Brettchen geschnitten, sondern wegen des Winkels, den die Fasern zu den Sägen bilden, in Splitter zerlegt wird. Zwischen die Sägeblätter sind Filz-, Blei- oder Holzscheiben gelegt und der ganze Pack von Sägen und Zwischenlagen ist durch zwei starke eiserne Endscheiben in Schrauben zusammengehalten.

Mühlen der Art werden für das Zerschneiden von Lohe vielfach gebraucht.

Die Modification *c*. des Schneideapparates findet sich in Fig. 35 im Durchschnitte, in Fig. 36 in der Seitenansicht dargestellt. Auch hierbei läßt sich die

Fig. 34.



Fig. 35.

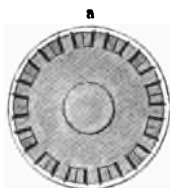
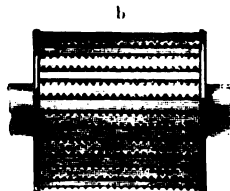


Fig. 36.



nämliche Zuführvorrichtung wie in dem beschriebenen Falle anwenden. Die Schneideklingen *oo* sitzen auf einer eisernen Walze *n*, parallel mit der Aze derselben. Die Walze hat Einschnitte, ähnlich wie ein gezahntes Rad. In die vertieften Stellen werden je zwei solcher Schneideblätter durch Keile *p* befestigt. Die nach außen etwas hervorstehenden Seiten der Klingen sind geschärft und gezahnt zugleich.



Sie reißen nur kleinere Holztheilchen ab, so daß das gemahlene Holz eine mehr feine wollige lockere Beschaffenheit hat und durch ein Sieb geschlagen pulverig erscheint.

Mit der chemischen Untersuchung dieses Farbmateriäls haben sich zuerst Chevreul, später R. Wagner, dann Delffs und zuletzt Plasiweß und Pfaundler befaßt.

Es geht Eines aus diesen Untersuchungen, älteren wie neueren, hervor, daß in dem Farbholze ein in kaltem Wasser schwer löslicher, theils freier, theils an Kalk gebundener Farbstoff sich findet, den Chevreul Morin, R. Wagner Morinsäure genannt hat, eine Bezeichnung, die in den neueren Untersuchungen wieder mit der früher gebräuchlichen Morin vertauscht wurde.

R. Wagner machte zuerst auf noch einen andern Farbstoff aufmerksam, der in Wasser etwas mehr löslich ist, und von welchem er annahm, daß er mit dem Morin (nach ihm Morinsäure) gleiche Zusammensetzung habe und welchen er Moringerbsäure genannt hat. Delffs hielt die Moringerbsäure Wagner's für unreines Morin, während Plasiweß und Pfaundler nachwiesen, daß diesem Körper andere Eigenschaften und eine andere Zusammensetzung als dem Morin zukomme und daß er nicht dürfte zu den Säuren gezählt werden. Diese Chemiker nennen es Maclurin.

1) Morin. Die Darstellung dieses Körpers nach Plasiweß und Pfaundler, deren Verfahren in einigen wesentlichen Zügen mit demjenigen von Chevreul und R. Wagner zusammenfällt, aber einige zweckmäßige Abänderungen enthält, ist folgende: Das geraspelte Gelbholz wird zwei bis drei Mal mit Wasser ausgekocht, die vereinigten durch ein Tuch gegossenen Flüssigkeiten werden bis etwa zur Hälfte des Gewichtes des angewandten Holzes eingedampft, dann mehrere Tage ruhig gestellt. Es zeigt sich am Boden der Schale ein gelbes Krystallpulver, das auf einem leinenen Seihetuch gesammelt, mit kaltem Wasser abgewaschen und dann gepreßt wird. Aus der Mutterlauge scheidet sich bei längerem Stehen noch mehr von diesem Pulver ab. Dasselbe wird, mit Wasser angerührt, gekocht, die Flüssigkeit heiß filtrirt und mit dem Rückstande auf dem Filter noch einmal in derselben Weise verfahren. Was ungelöst bleibt, ist ein Gemenge von Morin mit etwas Morinkalk. Durch Versetzen mit Wasser und etwas Salzsäure und Kochen wird der Kalk gelöst. Man filtrirt, wäscht den auf dem Filter bleibenden Krystallbrei mit Wasser aus, löst ihn in heißem Alkohol, filtrirt heiß und versetzt die heiße alkoholische Lösung mit  $\frac{2}{3}$  ihres Volums Wasser. Aus diesem Gemisch krystallisirt bald das Morin ziemlich vollständig aus. Die gelben Krystalle werden wieder in Weingeist aufgenommen, etwas Bleizuckerlösung zugesetzt und der Bleilack des Morins in der erwärmten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Schwefelblei wird unter den gewöhnlichen Vorsichtsmaßregeln durch Filtration getrennt; aus der Lösung scheidet sich nun das Morin kaum noch gelb gefärbt aus. Das Filterpapier zu diesen Arbeiten soll kalk- und eisenfrei sein. Das Morin stellt nach der Beschreibung von Plasiweß und Pfaundler, aus alkoholischer Lösung auskrystallisirt, glänzende, 1 bis 3 Linien lange Nadeln, die häufig zu Büscheln gruppirt sind, dar. Es ist in heißem Wasser wenig, in kaltem fast nicht, in Alkohol leichter als in Aether,

in Schwefelkohlenstoff nicht, dagegen in Essigsäure löslich. Alkalien und alkalisch reagirende Salze der Alkalien lösen es leicht.

Säuren fällen es wieder aus diesen Lösungen. Die ammoniakalische Morinlösung reducirt in gewöhnlicher Temperatur schon Silbersalze und die wein-saure Kupferoxydlösung wird ebenfalls unter Kupferoxydulbildung zerlegt.

Bei ungefähr 300° C. läßt es sich sublimiren, jedoch nur schwierig und unter gleichzeitiger Zerfetzung der rückständigen Masse. Es kommt im wasserhaltenden Zustande und wasserfrei vor. Sein Wasser giebt es nur sehr schwierig ab; es ist z. B. vierzigstündiges Trocknen bei 100° C. nicht völlig ausreichend, um alles Wasser auszutreiben.

Das Morinanhydrid hat nach Blasiewicz und Pfaundler eine Zusammensetzung, welche durch die Formel  $C_{24}H_8O_{10}$  ausgedrückt werden kann, das wasserhaltige enthält 2 Wasser, kann also als  $C_{24}H_{10}O_{12}$  oder  $C_{24}H_8O_{10} + 2HO$  angesehen werden, es enthält im Mittel 57,4 Proc. C und 4,2 Proc. H. Das Morinkali (aus Morin, das in concentrirter Lösung von kohlensaurem Kali gelöst worden, durch Krystallisiren erhalten) hat die Zusammensetzung  $C_{24}H_8KO_{12}$  oder  $C_{24}H_8O_{10}.KO.HO$ . Das Morinnatron hat eine analoge Zusammensetzung. Das Morinbleioryd konnte nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden.

Ein Zinksalz ( $C_{24}H_8ZnO_{12}$ ) wurde erhalten durch Kochen einer alkoholischen Morinlösung mit etwas Schwefelsäure und gekörntem Zink, Waschen zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser und Trocknen.

Blasiewicz und Pfaundler haben ferner eine Ammoniumverbindung und eine Bromverbindung, letztere von der Zusammensetzung  $C_{24}H_7Br_3O_{12}$  dargestellt.

Die nachfolgenden auf die Natur des Morin mehr Licht werfenden Beobachtungen sind ebenfalls von Blasiewicz und Pfaundler gemacht. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische mit etwas Chlorwasserstoffsäure versetzte Morinlösung färbt sich diese purpurroth und es kann aus ihr durch Abgießen von dem Amalgam und sorgfältiges Eindampfen ein in rothen Krystallen anschließender Körper erhalten werden, der die Zusammensetzung des Morin hat, und weil er mit diesem isomer ist, den Namen Isomorin erhielt. Das Isomorin kann auf verschiedenen Wegen, z. B. durch Kochen seiner alkoholischen Lösung, in Morin zurückgeführt werden.

Läßt man das Natriumamalgam längere Zeit auf die angesäuerte alkoholische Morinlösung wirken, so verschwindet die rothe Farbe wieder und die Lösung wird gelb. Ähnliches geschieht in einer alkalischen Morinlösung durch Natriumamalgam und Wärme. Das Morin verschwindet darin allmählig, wie man sich an herausgenommenen Proben, die man mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, überzeugen kann, indem anfangs noch Morin abgeschieden wird, was später nicht mehr geschieht. Ist die Flüssigkeit lichtgelb, so ist die Reaction als beendet anzusehen. Das Endproduct derselben ist Phloroglucin, das daraus durch Versetzen mit Säure, langames Eindampfen, Ausziehen mit Aether oder Alkohol und Auskrystallisirenlassen als farblose, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Krystalle von sehr süßem Geschmack erhalten werden kann. Dieser Körper, der aus Phloretin, aus Quercetin und anderen gelben Pflanzenpigmenten gewonnen werden kann, und darum

zu einem Bindeglied unter denselben wird, hat die Zusammensetzung  $C_{12}H_6O_6 + 4HO$ . Er wird aus Morin auch durch Schmelzen mit stark concentrirtem Aetzkali, Sättigen mit Säure, Abdampfen und Aufnehmen mit Aether erhalten.

Seine Bildungsweise hat man sich so vorzustellen, daß ein Atom Morin 2 Wasserstoffatome aufnimmt und 2 Atome Phloroglucin bildet,  $C_{24}H_{10}O_{12} + 2H = 2C_{12}H_6O_6$ .

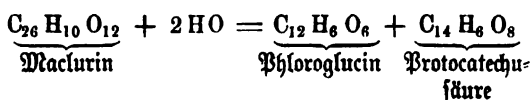
2) Das Maclurin (die Moringersäure von R. Wagner) findet sich in der Mutterlauge, aus welcher die ersten Ausscheidungen des rohen Morin erfolgt sind. Man dampft diese ein und gewinnt beim Abkühlen schon einen Theil des darin gelösten Maclurin, einen anderen Theil, der wohl an Kalk gebunden war, durch Versetzen mit Salzsäure. Die Krystalle werden gesammelt und durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser, das mit etwas Salzsäure versetzt ist, gereinigt. Farblos erhält man den Körper nach Glasiewicz und Pfaunder, indem man den in Wasser vertheilten Krystallbrei zuerst mit etwas Essigsäure, dann mit nicht zu viel Bleizuckerlösung versetzt, ohne daß ein Niederschlag dadurch entstehen darf, in das erwärmte Gemisch sodann Schwefelwasserstoff leitet, von dem gefällten Schwefelblei abfiltrirt und die Lösung zum Krystallisiren bringt. Das Schwefelblei zieht den gelbfärbenden Körper fast vollständig an; geschieht dies nicht in genügendem Maße, so wird das Verfahren wiederholt.

Das Maclurin ist eine farblose oder blaßgelb gefärbte, aus säulenförmigen kleinen Krystallen bestehende Masse, die nach R. Wagner sich bei  $20^\circ C.$  in 6, bei  $100^\circ C.$  in 2,14 Theilen Wasser löst. Die Lösung schmeckt süßlich-herb. Auch in Alkohol, Aether und Holzgeist löst sich der Körper, nicht in fetten und flüchtigen Oelen.

Die Krystalle verlieren ihr Wasser erst bei  $130$  bis  $148^\circ C.$  vollständig. Die Zusammensetzung der wasserfreien Substanz entspricht nach Glasiewicz und Pfaunder der Formel  $C_{26}H_{10}O_{12}$ , welcher Ausdruck auch einerseits durch die Analyse einer Bleiverbindung  $C_{26}H_9PbO_{12} + PbO + HO$ , andererseits durch das Studium der Zerlegungen, die das Maclurin erleidet, bestätigt wird.

Wird nämlich ein Theil Maclurin mit 3 Theilen Aetzkali in einer Silberschale kochend bis zum Breigwerden eingedampft, dann Wasser und etwas Schwefelsäure in leichtem Ueberschuß zugefügt, im Wasserbade eingedampft und zur Entfernung des Salzes mit Alkohol aufgenommen, das nach dem Abdestilliren des Alkohols Bleibende in Wasser gelöst und mit Bleizucker versetzt, endlich vom Bleiniederschlag abfiltrirt, so zeigt sich, daß das Filtrat Phloroglucin enthält.

Der Bleiniederschlag enthält eine Säure, von welcher das Blei durch Vertheilen in Wasser, Einleiten von Schwefelwasserstoff, Erwärmen und Filtriren getrennt wird. Aus der Lösung scheiden sich nach dem Behandeln mit Kohle und Eindampfen prismatische fast farblose Krystalle aus, die sich als identisch mit Strecker's Protocatechusäure erweisen. Diese Säure, in Wasser, Alkohol und Aether löslich, zeichnet sich durch ihre Reaction auf Eisenchlorid, das eine schön blaugrüne Färbung annimmt, die durch einige Tropfen von kohlen-saurem Natron sich in Roth umwandelt, aus, und hat die Zusammensetzung  $C_{14}H_6O_8$ . Daraus ergibt sich, daß das Maclurin auf angegebenem Wege durch Aufnahme von Wasser nach dem Schema:



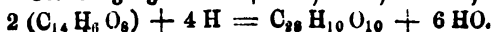
in gleiche Atome Phloroglucin und Protocatechusäure verwandelt werden kann. Es verdient bei diesen Producten bemerkt zu werden, daß das letztere, die Protocatechusäure, durch trockene Destillation Brenzcatechin, ein Product liefert, das auch beim Erhitzen verschiedener anderer Substanzen, z. B. der Katechusäure, erhalten wird, und das identisch ist mit der von N. Wagner beobachteten, beim Erwärmen von Moringerbsäure (Maclurin) auf 270° C. entstehenden Brenzmoringersäure  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$ .

Das Maclurin wird durch Wasserstoffzufuhr aus sauren Lösungen, z. B. Schwefelsäure und Zink, in anderer Weise zersetzt. Während auch hierbei Phloroglucin gebildet wird, entsteht gleichzeitig ein anderer Körper, den Plasiweß und Pfaunder Machromin, einiger interessanter Farbenercheinungen wegen, die er zeigt, genannt haben. Wird Maclurin mit Zink und Schwefelsäure gekocht, so wird die Flüssigkeit zuerst hochroth, dann gelb; vom Zink abgegossen, mit  $\frac{1}{3}$  ihres Volums Weingeist versetzt, dann mit Aether geschüttelt, so lange dieser noch gefärbt wird, giebt diese Lösung als ihren Hauptinhalt Phloroglucin und diesen neuen Körper zu erkennen. Ersteres wird durch Abdestilliren des Aethers, Aufnehmen des Rückstandes in Wasser, Versetzen mit Bleizucker und Abfiltriren von dem Bleiniederschlag in der Lösung erhalten. Der Bleiniederschlag wird in heißem Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Schwefelblei mit verdünntem Weingeist ausgezogen, die weingeistige Lösung bei Vermeidung von Luftzutritt (wozu die Verfasser einen eigenen Apparat construirten), weil leicht Veränderung eintritt, abgedampft, bis Krystallauscheidung erfolgt. Die Krystalle werden mit kaltem Wasser abgewaschen und durch Umkrystallisiren aus heißem verdünntem Weingeist gereinigt. Die farblos anschließenden blättrigen Krystalle werden durch Luftberührung leicht blau, auch durch Erwärmung. Sie sind in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem nicht besonders, in Weingeist sehr leicht, in Aether etwas schwerer löslich.

Ihre wässrige Lösung färbt sich an der Luft blau und giebt durch Salzsäure einen blauen Niederschlag. Eisenchlorid färbt die wässrig-weingeistige Lösung violett, dann blau. Die ammoniakalische Lösung ist anfangs roth, wird aber bald blau. Englische Schwefelsäure löst den Körper orangegelb, die Lösung wird aber beim Erwärmen smaragdgrün und nach dem Uebersättigen mit Alkalien violett.

Bei 100 bis 130° C. verliert die Substanz ihr Wasser. Ihre Zusammensetzung ist ihrer Veränderlichkeit wegen schwer genau zu ermitteln, doch läßt sie sich durch die Formel  $\text{C}_{28}\text{H}_{10}\text{O}_{10} + 6\text{HO}$  ausdrücken. Der blaue Körper scheint etwas wasserstoffärmer zu sein als das Machromin. Die analytischen Resultate führen zu einer Zusammensetzung, die durch  $\text{C}_{28}\text{H}_8\text{O}_{10}$  ausdrückbar ist.

Nach dem Obigen darf angenommen werden, daß die Protocatechusäure allein zur Bildung des Machromins Anlaß giebt, da das Phloroglucin neben diesem gewonnen wird. Der Vorgang wird verstanlicht durch das Schema:



An technischen dem Färber oder Zeugdrucker dienenden Zwischenproducten kommt nur das Gelbholzextract, das gewöhnlich den Namen Rubaextract trägt, vor. Solches Extract wird theils in Nordamerika bereitet, der größere Theil aber des im europäischen Handel befindlichen wird in England, Frankreich, Deutschland, der Schweiz u. s. w. dargestellt. Dasselbe kommt am häufigsten (das amerikanische immer) in festen braungelben gummiartig glänzenden Stücken, zuweilen als syrupdicke Lösung vor, die nicht selten mit Syrupzucker verfälscht sein soll. Am Boden der Gefäße befindet sich gewöhnlich ein gelber Niederschlag (Morin und Morinkalk). Die Darstellung dieses Extractes bietet keine besonderen Eigenthümlichkeiten, sie fällt mit derjenigen der anderen Farbhölzextracte zusammen. Der dazu dienende Apparat findet sich beim Blauholz beschrieben.

**Fisetholz, Fustikholz** (uneigentlich ungarisches Gelbholz), Fustet, Fustic **9** ist das in dünnen knorrigen Knüppeln vorkommende, von Rinde und Splint befreite Kernholz des in Ungarn, Dalmatien, Syrien, Italien, Südtirol, Spanien und anderen südeuropäischen Ländern wildwachsenden Perrückenbaumes (*rhus cotinus*) aus der Familie der Therebinthaceen.

Chevreul hatte beim Untersuchen des Fiset Holzes zwei Pigmente unterschieden, ein gelbes, das er Fisetin nannte, und ein rothes. Ersteres schied er in Gestalt feiner gelber Nadeln ab, von letzterem läßt er unentschieden, ob es ein im Holze präexistirender Körper sei oder ob er sich erst bei der Darstellung des Gelbholzes bilde. Weber eine nähere Charakteristik dieser Körper noch die Zusammensetzung derselben wurde von Chevreul mitgetheilt.

Von dem gelben Farbstoff wird durch die Untersuchung von Bolley als die erheblichste Thatsache constatirt, daß er in die Reihe der Quercetin liefernden Pigmente gehört.

Das im Handel vorkommende Fusticextract setzt nach einiger Zeit einen gelben Bodensatz ab, der aus feinen Krystallen besteht. Derselbe wurde gesammelt, mit kaltem Wasser abgewaschen, und nachdem die Flüssigkeit davon abgepreßt war, in kochendem Wasser aufgenommen und heiß filtrirt. Nach dem Erkalten schied sich ein gelbes Pulver ab, das mit Wasser und etwas Salzsäure längere Zeit gekocht wurde. Was sich beim Erkalten ausschied, wurde auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und in heißem Weingeist gelöst. Der filtrirten Lösung wurde beim Abdampfen allmählig Wasser zugefetzt und mit der gefällten Substanz mehrere Male in gleicher Weise verfahren. Das in dieser Weise gereinigte feine gelbe Pulver zeigte sich als aus ganz kleinen Krystallnadeln bestehend, die in Wasser sehr wenig, in Alkohol aber leicht löslich waren und deren Lösung mit Bleizuckerlösung einen hoch orangerothern Niederschlag lieferte. Die Zusammensetzung ( $C = 60,32$  und  $H = 3,99$  Proc.), die für die bei  $110^{\circ} C.$  längere Zeit im Luftbad gehaltene ganz trockene Substanz gefunden wurde, stimmt ganz mit derjenigen des Quercetin. Es ist hiermit noch die Frage offen, ob der präexistirende gelbe Farbstoff mit einem der bekanntesten Pigmente, die durch Spaltung Quercetin liefern (Kutin, Robinin, Quercitrin), zusammenfällt oder ein anderer ist. Nicht unwahrscheinlich ist es, daß das Extract auch ohne Behandlung mit Salzsäure, wie es nach Obigem geschah, schon Quercetin enthält, das Aussehen des Absatzes

und einige Reactionen lassen dies schließen. Daß in anderen Pflanzensubstanzen fertig gebildetes Quercetin vorkommt, ist unzweifelhaft und sehr gut möglich, daß dies auch hier der Fall sei.

Dem gelben Farbstoff hängt in geringer Menge ein rother an, der sich schwer von ihm trennen läßt und welchem kleine Abweichungen der Reactionen, die er mit Quercetin verglichen zeigt, zugeschrieben werden zu müssen scheinen. Die Lösungen werden mit Alkalien versetzt, schnell roth und der darin mit Zinnchlorid hervorgebrachte Niederschlag ist orangefarben, was bei Quercetin aus Quercitrin nicht der Fall ist.

Ueber diese Eigenthümlichkeit ist nur Aufschluß nach Untersuchung des rothen Pigmentes im Fisetholz zu erwarten.

**10 Gelbbeeren.** Unter Gelbbeeren, *graines jaunes*, *yellow berries*, versteht man die eingetrockneten, vor der vollen Reife gesammelten Früchte mehrerer Rhamnusarten, die je nach ihrer Abkunft in persische Beeren, Kreuzbeeren, Avignonkörner (*french berries*) unterschieden werden.

Diese Früchte sämmtlich haben ungefähr die Größe einer Erbse, sind dreibis vierfächerig, gelb, grünlich oder mehr bräunlich von Farbe, rund, den Fächerwänden entsprechend leicht eingeschnürt, etwas runzelig, die Haut hart, auf der Innenwand glatter, rothbraun, jedem Fache entspricht ein Samenkorn.

Die Pflanzen sind theils strauchartige, theils baumartige. Es liefern Gelbbeeren die folgenden Species, vielleicht auch noch einige andere.

*Rhamnus cathartica*, gemeiner Wegdorn, Kreuzdorn, Hirschdorn. In fast ganz Europa mit Ausnahme der nördlichsten und südlichsten Theile wild wachsend. *Rhamnus saxatilis*, der Steinwegdorn. In Süddeutschland, Ungarn, Italien, Südfrankreich und Spanien.

Mit diesen nahe verwandt sind *Rhamnus infectoria*, der färbende Wegdorn, und *Rhamnus tinctoria*, der Malerwegdorn, welche wie *Rhamnus saxatilis* vortugungsweise im südlichen Europa vorkommen.

*Rhamnus alaternus*, immergrüner Wegdorn, der ebenfalls in Südeuropa, ferner aber in der Levante und in Persien heimisch ist.

Es soll ferner *Rhamnus frangula*, der stinkende Kreuzdorn (zuweilen auch Faulbaum geheißen), färbende Beeren liefern, so auch *Rhamnus pumilis*, der niedrige Kreuzdorn, und *Rhamnus alpina*, der Alpenkreuzdorn.

Die im Handel vorkommenden Gelbbeeren sind: die persischen Beeren, die geschätzteste Sorte, etwas voller als die übrigen, haben vier Fächer, werden über Aleppo, Smyrna und Konstantinopel in Suronen verpackt bezogen, kommen wohl meist von *Rhamnus alaternus*.

Die levantinischen Gelbbeeren sind den vorigen am ähnlichsten.

Avignoneser Beeren, Avignonkörner, *graines d'Avignon*, *french berries*, etwas kleiner als die vorigen, dreifächerig, angebaut in der Dauphiné im Languedoc und der Provence, werden in Ballen verpackt über Avignon bezogen, werden meist von *Rhamnus saxatilis*, *infectoria* und *tinctoria* gewonnen.

Geringer sind die spanischen, italienischen, ungarischen und deutschen Gelbbeeren, sie kommen auch seltener im Handel vor, als die oben erwähnten Sorten.

Unsere Kenntnisse der chemischen Beschaffenheit der Gelbbeerenfarbstoffe lassen noch manches zu wünschen übrig. Ein großer Theil der Unsicherheit und der Widersprüche, die in den Resultaten, welche die Chemiker, die sich mit dem Gegenstande befaßt haben, erhielten, läßt sich erklären, wenn man bedenkt, daß die untersuchten Beeren wohl theils persische, theils Avignonbeeren waren, daß sämtliche Gelbbeeren im Zustande unvollkommener Reife, also jedenfalls ungleich reife gepflückt werden, daß sich die reifen Beeren hinsichtlich der Menge und Art der darin enthaltenen Farbstoffe erfahrungsgemäß sehr ungleich verhalten, und daß endlich beim Lagern der Beeren noch bedeutende Veränderungen in dem Farbstoffgehalt vor sich gehen, so daß man überall so viel als möglich unterläßt, frische Beeren zu verwenden und die mehrjährig gelagerten vorzieht.

Eines scheint aber aus allen Untersuchungen hervorzugehen, daß sehr nahe Beziehungen zwischen den Farbstoffen der Gelbbeeren und jenen bestehen, die Quercetin liefern.

K. Kane fand, daß unreife Beeren (von Avignon) an reines Wasser nur wenig Farbe abgeben, an Aether aber (wohl rosen?) eine reichliche Menge einer goldgelben Substanz, die er Chrysochammnin nennt, und welche gereinigt krystallinisch sternförmige Nädelchen darstellt, die in kaltem Wasser wenig, in Alkohol leicht und ebenfalls in Aether löslich sind. Es werde in der Lösung in heißem Wasser und in der alkoholischen bald verändert, indem sich nach der Ausscheidung durch Abdampfen ein anderer in Aether fast nicht löslicher Körper, das Xanthochammnin, daraus bilde. Dies Xanthochammnin finde sich in den dunkelfarbigen ausgereiften Beeren fertig gebildet, indem diese an Aether fast nichts abgeben sollen, dagegen eine sattgelbe Lösung mit heißem Wasser liefern. Wein Kochen der unreifen Beeren mit Wasser werde durch Luftberührung und heißes Wasser ebenfalls Xanthochammnin gebildet. Diese Substanz soll sich in Wasser mit olivengrüner Farbe lösen, die Lösung lasse beim Abdampfen eine dunkle extractartige, in Aether ganz unlösliche, aber in Alkohol und Wasser lösliche Masse zurück. Es ist nach diesen Angaben zweifelhaft, ob das sogenannte Xanthochammnin eine reine Substanz war, da weder die äußeren Charaktere hierfür Bürgschaft geben noch die physikalischen Eigenschaften bestimmter mitgetheilt sind.

Die Elementarzusammensetzung für das Chrysochammnin (bei 100° C. getrocknet) wurde im Mittel von zwei Analysen gefunden zu 58,02 Proc. C und 4,70 Proc. H. Das bei 160° C. im Delbad getrocknete Xanthochammnin hatte die Zusammensetzung 52,55 Proc. C und 5,15 Proc. H.

Gellatly erhielt kein Chrysochammnin, d. h. kein durch Aether aus den Beeren ausziehbares Pigment. Dagegen gewann er mit Alkohol eine in gelben nadelförmigen Krystallen anschliegende, in kaltem und heißem Wasser leicht, in Aether aber unlösliche Masse, die er für das Xanthochammnin Kane's, jedoch in vollkommen gereinigtem Zustande hält. Die Zusammensetzung dieses Körpers wurde gefunden zu 52,10 Proc. C und 5,78 Proc. H.

Gellatly zeigte ferner, daß diese Substanz durch verdünnte Säure sich spalten lasse in eine Zuderart und einen Körper, den er Rhannetin nennt, und welcher in Wasser, in Aether und Alkohol fast unlöslich sei und die Zusammensetzung C = 59,41 Proc. und H = 4,38 Proc. habe.

Eine Untersuchung von Ortlieb geht etwas flüchtig über die Frage der Beschaffenheit des präformirt vorhandenen und der nach einiger Zeit aus Gelbbeerenabföhlungen sich absetzenden Farbstoffe hinweg. Von letzteren werden zwei, ein krystallinischer und ein flockiger, unterschieden, ohne daß deren Eigenschaften und das Verfahren, sie von einander zu trennen, angegeben würden. In dem gelöft bleibenden Theile der Farbstoffe kann nach Ortlieb aber durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure ein gelber krystallinischer in Alkohol löslicher Farbstoff abgeföhien werden, der die Zusammensetzung  $C = 60,7$  Proc. und  $H = 3,7$  Proc. hat.

Volley erhielt durch Ausziehen der Gelbbeeren mit weingeisthaltigem Aether eine stark goldgelb gefärbte Lösung, aus der sich durch Verdunsten, Fällen mit Wasser, Sammeln des Niederschlags, Wiederaufnehmen in Weingeist und langsames Verdunsten unter Wasserzusaß und Umkrystallisiren aus Weingeist gelbe seidenglänzende Krystallnadeln absetzten, die sich in Wasser und Aether wenig, in Alkohol leicht lösen. Die Lösung wird durch Silberlösung zuerst blutroth, dann violett gefärbt, und es scheidet sich zuletzt Silber aus der Mischung ab, sie wird mit Bleizuckerlösung orange- bis ziegelroth gefärbt. Ihre Zusammensetzung ist zwischen 58,87 und 60,24 Proc. C und 4,66 und 4,18 Proc. H gefunden worden.

Endlich haben Schützenberger und Bertsché eine wässerige Gelbbeerenabföhlung mit etwas Schwefelsäure versetzt geföcht, und den Niederschlag, der sich ergab, von grünlicher harziger Substanz durch Aufnehmen in Alkohol und wiederholtes Auskrystallisiren aus Alkohol und Aether gereinigt. Bei  $120^{\circ} C.$  getrocknet zeigte sie sich im Mittel von drei Analysen zusammengesetzt aus 61,39 Proc. C und 4,37 Proc. H.

Die Löslichkeit dieses Körpers (der unerwarteter Weise Chrysothammin genannt wird, während der Körper, dem Kane diesen Namen giebt, in der Zusammensetzung und Eigenschaften weit davon abweicht) in kochendem Wasser ist 0,65 : 1000.

Es geht sehr wenig Uebereinstimmendes aus diesen fünf Untersuchungen hervor. Wahrscheinlich wird durch dieselben, daß in den Beeren wenigstens zwei präformirte Farbstoffe sich finden, wovon der eine sich in seiner Elementarzusammensetzung dem Quercitrin nähert, wie aus Folgendem ersichtlich ist:

Kane's Kanthorhammin	enthielt	52,55	Proc. C	und	5,15	Proc. H
Gellatly's	"	52,10	"	"	5,78	"
das Quercitrin im Minimum	"	52,39	"	"	4,9	"
"	"	Maximum	52,50	"	5,04	"

Daß er aber identisch mit Quercitrin sei, darf einstweilen nicht angenommen werden, da das Kanthorhammin in Wasser leicht löslich sein soll. Dieser Körper ist ein Glucosid, und wahrscheinlich ist, daß durch Spaltung Quercetin daraus gebildet werde, wie sogleich gezeigt werden wird. Ob er mit dem Rutin oder Robinin identisch sei oder ob die Reihe der Quercetin und Zucker liefernden gelben präformirt vorkommenden Pigmente durch ihn um ein Glied vermehrt werde, wird am besten jetzt noch als offene Frage gelassen, da die Studien über diese Substanz noch zu wenig vollständig sind.

Neben diesem Körper läßt sich aber ein anderer aus den Beeren ausziehen (Kane bediente sich hierzu rohen Aethers und Volley verfuhr in gleicher Weise,



um den von Kane Chrysothamin genannten Körper zu erhalten), dessen Eigenschaften in genügender Weise mit jenen des Quercetins zusammenfallen würden, wenn nicht Kane ihn als in Aether löslich erklärte, ein Widerspruch, der sich indessen hebt, wenn angenommen werden darf, der Aether sei etwas alkoholhaltig gewesen.

Kane's Analysen (Mittel von 2) ergaben . . . . .	58,02	Proc. C	und	4,07	Proc. H
Volley erhielt I. . . . .	58,87	"	"	4,66	"
" " II. . . . .	60,24	"	"	4,18	"
Quercetin bei 120° bis 150° getrocknet (Mittel von vielen Analysen) . . . . .	59,60	"	"	3,64	"
Ganz trockenes Quercetin . . . . .	60,20	"	"	3,95	"

Mag auch zur völligen Uebereinstimmung dieser Ergebnisse manches zu wünschen sein, jedenfalls stimmen die Analysen des aus den Gelbbeeren ausgezogenen Körpers fast ebenso gut zu denen des Quercetins, als diese unter sich. Tritt die charakteristische Blei- und Silberreaction des Quercetins hinzu, so bleibt wenig Zweifel, daß Quercetin in gewissen Gelbbeeren präexistirend vorkomme.

Ob aber auch Quercetin als Spaltungsproduct aus dem andern Farbstoff sich ergebe, bleibt uns noch zu erörtern übrig.

Das Spaltungsproduct, das Gellatly erhielt und welches er Kammetin nennt, enthält . . . . .	59,41	Proc. C	und	4,38	Proc. H,
dasjenige von Ortlieb . . . . .	60,71	"	"	3,7	"
das von Schützenberger und Bertèche . . . . .	61,39	"	"	4,37	"

Wenn die ersteren Zahlen von Gellatly und Ortlieb leidlich stimmen, so ist dies mit jenen von Schützenberger und Bertèche nicht so der Fall, da gleichzeitig ein höherer Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt darin vorkommt. Indes lehrt fortgesetzte Beschäftigung mit diesen Substanzen, daß mehrerlei Umstände, namentlich geringe Mengen zähe anhaftender begleitender Stoffe, die analytischen Ergebnisse schwankend machen. Es werden sowohl von Gellatly als von Ortlieb die äußeren und physikalischen Eigenschaften der Spaltungsproducte sowie deren Reactionen sehr mangelhaft angegeben, während diesen gerade in Fällen wie der vorliegende eine entscheidende Stimme zukommt. Leider haben Schützenberger und Bertèche die Producte einer nach Plasiweg's Beispiel vorgenommenen weiteren Spaltung durch Schmelzen mit Natrium nicht näher untersucht; sie geben aber an, daß einerseits Phloroglucin oder wenigstens eine süße Substanz, andererseits eine durch Bleizucker fällbare Säure bei diesem Vorgange erhalten werde, ob dies Quercetinsäure oder Quercimerinsäure (siehe Farbstoffe der Quercitourinde) sei, bleibt dahingestellt. Gewiß ist, daß das Gelbbeerenertract mit etwas Schwefelsäure gelocht einen Körper absetzt, der in Weingeist gelöst die charakteristische Quercetinreaction mit Bleizucker- und Silberlösung sehr deutlich giebt. Ein unlösbarer Widerspruch bleibt freilich stehen, daß Gellatly sein Spaltungsproduct als in Alkohol fast unlöslich angiebt. Vielleicht ist dies einem Redactions-, Druck- oder Uebersetzungsfehler zuzuschreiben, da sowohl Ortlieb als Schützenberger und Bertèche es als in Alkohol löslich bezeichnen. Die letztgenannten Chemiker krystallisiren ihr Spaltungsproduct aus Aether um, woraus auf dessen Löslichkeit in Aether geschlossen werden muß; das Quercetin ist aber in

Aether nur wenig löslich. — Unter diesen Umständen den Pigmenten der Gelbbeeren Formeln und Namen zu geben hat seine Bedenken. Man könnte am passendsten den einen der präexistirenden Farbstoffe, welcher analog dem Quercitrin sich in Zucker und einen neuen gelben Farbkörper spalten läßt, Rhamin nennen; stellt sich für den anderen präexistirenden oder durch Spaltung erhaltenen heraus, daß er identisch mit Quercetin ist, so hat er schon seinen Namen und es muß ihm natürlicherweise die Formel des Quercetins zugetheilt werden.

Von Gelbbeeren wird ein wässriger braungelber, dicklich fließender Extract bereitet, dessen Darstellung demjenigen aus den Farbhölzern so nahe kommt, daß darüber nichts Besonderes zu erwähnen ist. Auch kommt ein Saft vor, der aus Gelbbeerenabkochung, mit Zinnchlorid dargestellt, als hochgelbe Paste in den Handel gebracht wird.

**11 Quersitronrinde, Quersitron, Quercitron, Quercitron Bark,** ist die gewöhnlich im geraspelten Zustande in dem europäischen Handel erscheinende Rinde der in den vereinigten Staaten Nordamerikas, namentlich in Pennsylvanien, in Georgia und Carolina wild vorkommenden Färbereiche, *Quercus tinctoria* (auch *quercus citrina*, daher Quercitron), seltener die anderer Eichenarten, wie *Quercus digitata* und *trifida*. Der Farbstoff ist in der Rinde, nicht im Splint oder Kernholz enthalten. Es wird deshalb zuerst die grobe Rinde abgehobelt, dann die innere Rinde bis zum Splint vom Holze gelöst und geraspelt. Sie wird in Fässern, die bis zu 8 Centnern fassen, in den Handel gebracht. Sie ist unrein gelb mit einem Stiche ins Graurothe, mürbe und hat einen herben zusammenziehenden Geschmack.

Mit der Untersuchung des Farbstoffes hat sich zuerst, wie es scheint, Bancroft befaßt, dem die Einführung dieses Materials in die Färberei zu verdanken ist. Chevreul hat daraus einen Körper ausgezogen und beschrieben, den er Quercitrin nannte; dieser wurde seiner Zusammensetzung und seinen hauptsächlichsten Eigenschaften nach zuerst von Volley, später von Rigaud, der die Spaltung desselben ausführte, untersucht. Spätere Untersuchungen liegen vor von Kochleder, Ludwig, Stein, Zwenger, Dronke und Glasweg, welchen sämmtlich das Bestreben zu Grunde liegt, einerseits das Verhältniß dieses Farbstoffes zu denjenigen in anderen Pflanzen vorkommenden gelben Pigmente, andererseits die Natur der Spaltungsproducte genauer zu erforschen. Zur Darstellung des Quercitrins sind verschiedene Wege eingeschlagen worden.

Volley bedient sich des Pulvers, das dem geraspelten Quersitron stets beigemengt ist, zieht es im Deplacirungsapparate von Pelouze (s. Gerbsäure) mit 85procentigem Weingeist aus, setzt etwas Lösung von Hausenblase zu, um die Gerbsäure zu fällen, filtrirt und destillirt zuerst einen Theil des Weingeistes ab, bringt den Rest der Flüssigkeit in eine Schale und dampft sehr langsam unter stetem Erfaz des verdampfenden Weingeistes durch Wasser ab. Es sammeln sich namentlich beim Erkalten der bis auf einen gewissen Grad concentrirten Flüssigkeit kleine kugelförmig gruppirte Krystalle. Die zuweilen an der Oberfläche der Flüssigkeit auftretenden ölartigen Tropfen werden mit Fließpapier weggenommen,

die krystallinischen Abscheidungen werden gesammelt und durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Abdampfen unter Wasserzusatz gereinigt.

Kochleder kocht die Rinde mit so viel Wasser, daß sie eben davon bedeckt ist, aus, seigt die kochend heiße Flüssigkeit durch Leinwand, preßt den Rückstand aus, läßt die Abkochung zum Erfalten stehen. Mit dem Rindenpulver wird ein zweites Mal ganz ebenso verfahren. Das erste Decoct setzt beim Erfalten ziemlich viel Kohquercitrin ab, das zweite weniger. Die noch unreinen Krystallmassen werden gesammelt, die Flüssigkeit auf Darstellung von Quercetin (siehe unten) benutzt. Dies unreine Quercitrin wird durch Zerreiben mit wenig Weingeist von 35° Bé., Erwärmen des Breies auf dem Wasserbade, Abpressen des flüssigen Theiles, Aufnehmen des festen Rückstandes in heißem Weingeist, Versetzen mit heißem Wasser, bis Erlüfung erfolgt, und Wiederholung des letztern Verfahrens mit der festen ausgeschiedenen krystallinischen Masse gereinigt.

Zwenger und Dronke ziehen die geraspelte Rinde mit kochendem Alkohol aus, destilliren den Weingeist größtentheils ab, fügen Essigsäure zu der rückständigen Flüssigkeit und dann Bleizuckerlösung, bis alle Urreinigkeiten ausgefällt sind, behandeln die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, dampfen ein, um die Essigsäure zu vertreiben, und erhalten beim Abkühlen das Quercitrin in körnigen Krystallen.

Die Eigenschaften des Quercitrins sind nach Bolley und Rigaud folgende: Es ist eine bläuschweif- bis bläuschromgelbe, bei reflectirtem Lichte glänzende, unter dem Mikroskop betrachtet durchscheinende Blättchen darstellende Masse. Die Krystalle gehören dem rectorhombischen Systeme an, sie polarisiren nicht das Licht. Sie sind löslich in 4 bis 5 Theilen absolutem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser, bedürfen 400 bis 425 Theile kochendes Wasser zur Lösung, sind fast unlöslich in Aether, löslich aber in heißer Essigsäure, in verdünnter Aetznatronlösung und in wässrigem Ammoniak.

Die Lösungen des Quercitrins werden durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt. Bei der trocknen Destillation liefert es nebst anderen Producten ein gelbes Sublimat, das nach Zwenger und Dronke Quercetin ist. Mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird Ameisensäure gebildet. Die Elementaranalysen des Quercitrins haben verschiedenen Chemikern verschiedene Resultate geliefert, welche Abweichungen sich jedoch auf verschiedenen Wassergehalt zurückführen und aus dem Umstande erklären lassen, daß die Quercitrinkrystalle ihr Wasser nur sehr schwer vollständig verlieren.

Das bei 100° C. getrocknete Quercitrin ergab nach den Analysen von Bolley, Glasiweg u. Pfaunder, Zwenger u. Dronke

im Minimum	52,39	—	im Maximum	52,50	Proc. Kohlenstoff und	
„	Maximum	5,04	„	Minimum	4,9	„ Wasserstoff,

während solches, das bei 165° C. oder nahe beim Schmelzpunkte getrocknet war,

im Minimum	55,75	—	im Maximum	56,20	Proc. Kohlenstoff und	
„	Maximum	5,19	„	Minimum	4,4	„ Wasserstoff ergab.

Die aus den Analysen und zwar mit Berücksichtigung der Zusammensetzung der Spaltungsproducte, die aus dem Quercitrin hervorgehen, abgeleiteten Formeln haben viele Wandlungen erfahren.

Solley (bei 100°)	nahm es an	=	$C_{16}H_9O_{10}$
Rigaud	" " "	=	$C_{36}H_{19}O_{21}$
A. Wurz	" " "	=	$C_{38}H_{20}O_{22}$
Glasiweß (1859)	" " "	=	$C_{58}H_{30}O_{34}$

Derselbe Chemiker endlich ist in neuester Zeit dazu gelangt, es als  $C_{66}H_{30}O_{34}$  im wasserfreien Zustande anzusehen, und führt die Analysen die von ihm und den oben genannten Chemikern mit Substanzen, welche nicht ganz scharf ausgetrocknet waren, auf einen Wassergehalt, der den Formeln

$C_{66}H_{30}O_{34} + 2HO$  oder  $C_{66}H_{30}O_{34} + 4HO$  und  $C_{66}H_{30}O_{34} + 6HO$  entspricht, zurück.

Stein weicht in seiner Ansicht von der Zusammensetzung dieses Körpers von allen übrigen Chemikern, die sich mit dem Stoffe beschäftigten, insofern ab, als er das Gewichtsverhältniß von Wasserstoff und Sauerstoff in demselben = 1 : 8 annimmt, das Quercitrin also für ein Kohlehydrat hält. Er schlägt dafür die Formel  $C_{19}H_{10}O_{10}$  vor.

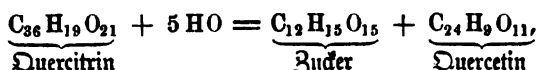
Die wichtigste Zersetzung, welche das Quercitrin erleidet, ist sein Zerfallen durch Einfluß verdünnter Mineralsäuren; Rigaud beobachtete diese zuerst.

Er löste Quercitrin in heißem Wasser, setzte wenig Schwefelsäure zu und erwärmte 12 bis 14 Stunden auf dem Wasserbade, wobei sich schön gelbe, in kaltem Wasser fast unlösliche Flocken ausschieden, die er durch Filtriren von der Flüssigkeit trennte; diese sind Quercetin.

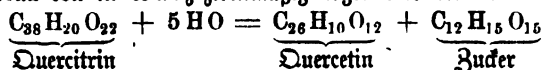
Ausgewaschen und getrocknet stellen diese Flocken ein citrongelbes Pulver dar, das einen leichten Stich ins Grünliche hat, und unter dem Mikroskop in feinen, das Licht nicht polarisirenden Nadeln erscheint. Das Quercetin ist geruch- und geschmacklos, an der Luft nicht veränderlich, löst sich selbst in heißem Wasser wenig, dagegen leicht in Alkohol (in kochendem 1 : 18,2, in kaltem absoluten 1 : 229, Stein) und in heißer Essigsäure, aus der es beim Erkalten wieder ausgeschieden wird. Auch in Lösung ägender Alkalien löst es sich und wird durch Säure daraus ausgeschieden. Das Quercetin färbt gebeizte Baumwolle reiner gelb als das Quercitrin. Die procentische Zusammensetzung desselben ist an ganz vollkommen trockner Substanz schwankend zwischen 60,0 Proc. und 60,4 Proc. C und 3,7 Proc. bis 4,2 Proc. H gefunden worden.

Der andere Körper, der in Lösung bleibt, ist süß von Geschmack. Während Rigaud denselben für ein sogenanntes Kohlehydrat hält, das schwer krystallisirt und den polarisirten Lichtstrahl nicht dreht und die Zusammensetzung  $C_{12}H_{12}O_{12} + 3HO$  hat, fand Glasiweß eine leicht krystallisirbare, den polarisirten Lichtstrahl rechtsdrehende Substanz von der chemischen Zusammensetzung des Mannits ( $C_{12}H_{14}O_{12}$  im lufttrocknen Zustande), aber nicht von denselben Eigenschaften, die der Mannit hat, sondern nur isomer mit diesem, dem er den Namen Isobulcit giebt. Dieser Widerspruch ist nach Glasiweß nur lösbar durch die Annahme, daß in verschiedenen Quercitrinen verschiedene Zucker vorkommen, wie auch Mannit neben gährungsfähigem Zucker in manchen Pflanzen auftritt.

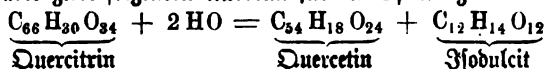
Die Spaltung des Quercitrins wird nach Rigaud, der in 100 Quercitrin 61,44 Quercetin fand, ausgedrückt durch das Schema:



welcher Ausdruck von A. Wurz zweckmäßig abgeändert wird in



Plasiewicz aber giebt folgenden Ausdruck für die Spaltung:



Von großem Interesse ist die Beobachtung von Plasiewicz, daß das Quercetin weiterer Zerlegung fähig ist, weil durch die erhaltenen Producte ein Band zwischen den Farbstoffen des Gelbholzes und der Quercitronrinde hergestellt wird.

Als das energichste Zerlegungsmittel ist das Kalihydrat bei gleichzeitiger Anwendung von Hitze anzusehen. Die Producte aber, die man erhält, wechseln nach Plasiewicz sehr, namentlich je nach der Temperatur, die man anwendet, welche aber immer gleich zu erhalten unmöglich ist. Es sind daher verschiedene Modificationen, beziehungsweise Abstufungen (a., b., c.) des Verfahrens und die diesen entsprechenden Producte zu beschreiben.

a. In 3 Theile Kalihydrat, das sich in einer Silberschale befindet, wird 1 Theil Quercetin eingetragen, kochend eingedampft, und zuletzt die Masse so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe auf einem Uhrglase in Wasser gelöst ihre gelbe Farbe an den Rändern schnell verliert, sie in Roth umwandelt und durch einige Tropfen Salzsäure nicht mehr flockig gefällt wird. Läßt man, sobald diese Reaction der herausgenommenen Proben eintritt, nach Hinzufügung von Wasser und Sättigung mit Salzsäure die flüssige Masse erkalten, so zeigt sie sich bald mit einer größern oder kleinern Menge unten näher zu besprechender gelber Flocken, die wir vorläufig mit A bezeichnen wollen, erfüllt, von welchen man abfiltrirt.

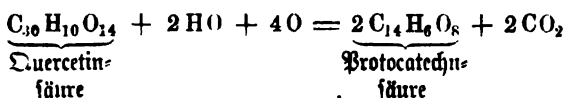
Die Flüssigkeit versetzt man mit  $\frac{1}{4}$  ihres Volums Alkohol, schüttelt sie mit erneuten Mengen Aether, verdampft die ätherische Lösung und nimmt den Rückstand aufs Neue in Wasser auf.

In der Lösung befinden sich nun zwei Substanzen, wovon die eine durch Bleizuckerlösung gefällt wird, die andere nicht. Erstere ist ein neuer Körper, der den Namen Quercetinsäure erhielt, letztere ist das Phloroglucin (siehe bei Morin und Macurin, den Farbstoffen des Gelbholzes), das die Zusammensetzung  $C_{12}H_8O_6$  hat.

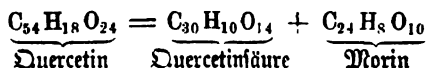
Der Niederschlag, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, liefert Schwefelblei und die Quercetinsäure, die durch kochendes Wasser von ersterem getrennt wird und aus der Lösung durch Eindampfen in einer Retorte, in welche ein Strom Wasserstoffgas eingeleitet wird, auskrystallisirt. Die Krystalle sind noch braun, werden kochend gelöst, die Flüssigkeit mit Thierkohle entfärbt und zum Krystallisiren gestellt.

Die Krystalle sind fein seidenglänzend, in kaltem Wasser wenig, vollkommen in heißem, leicht in Alkohol und Aether löslich. Die wässrige Lösung wird an der Luft allmählig gelb. Die Krystalle sind zum Theil sublimirbar, die Lösung





Wie die Quercimerinsäure und die Quercetinsäure manche Reactionen und Umwandlungsproducte gemein haben, so verhalten sich ähnlich das Quercetin und Morin, und es darf als Möglichkeit angesehen werden, daß der Complex des Morin im Quercetin enthalten ist, welche Ansicht sich durch folgende Gleichung darstellen läßt:



Noch einige andere abgeleitete Körper und Spaltungsproducte des Quercetins verdienen kurze Erwähnung.

Man erhält durch Versetzen einer weingeistigen, mit Salzsäure etwas angeäuerten Lösung mit etwas Natriumamalgam eine purpurrothe Lösung, ähnlich der, die sich bei der Einwirkung der nämlichen Substanzen auf das Morin ergibt. Der darin enthaltene, die rothe Farbe bedingende Körper ist aber nicht wie dort Isomorin, sondern vielleicht eine Isomerie des Quercetins. Er ist schwer darstellbar und noch unvollkommen untersucht. Stein nannte diese Substanz, die er mehrfach, aber mit sehr schwankenden Resultaten analysirte, Paracarthamin, welcher Name indess nach Malin's Untersuchungen über das Carthamin nicht passend zu sein scheint, da die aus Carthamin unter gleichen Umständen erhaltenen Versetzungsproducte von denen des Morins und Quercetins wesentlich abweichen und einstweilen zwischen den Farbstoffen des Safflors und denen des Gelbholzes und der Quercitronrinde keinerlei Verwandtschaft nachweisbar ist.

Wir haben oben bei der Spaltung (a.) des Quercetins in Quercetinsäure und Phloroglucin eines gelben flockigen Körpers A gedacht, der, mit siedendem Wasser gut ausgewaschen, gepreßt, in starkem Alkohol gelöst, mit alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt, einerseits Quercetinbleioxyd als Niederschlag, andererseits eine Flüssigkeit liefert, die, vom Blei durch Schwefelsäure befreit und nach dem Abdestilliren von  $\frac{2}{3}$  des Alkohols und Versetzen mit Wasser einen neuen Körper in voluminösen weißlichen Flocken fallen läßt. Dieser Körper gesammelt, in heissem Alkohol gelöst, scheidet sich beim Erkalten aus diesem aus in Form von schönen gelben glänzenden Nadeln. Er hat den Charakter einer Säure, bildet sehr schöne Salze, ist in kaltem Wasser kaum, nur in größeren Mengen von siedendem, leicht in Weingeist, schwerer in Aether löslich. Eisenchlorid färbt dessen alkoholische Lösung violett, das Gleiche bewirkt Bromwasser. Glasiweß und Pfaundler geben diesem Körper den Namen Paradatisetin.

Er enthält 62,6 Proc. C und 3,75 Proc. H und erhielt die Formel  $\text{C}_{30}\text{H}_{10}\text{O}_{12}$ . Auch aus diesem Körper wird durch Schmelzen mit Kalihydrat Phloroglucin erhalten.

Die Zusammensetzung dieses Körpers und einige Eigenschaften stimmen sehr gut mit Luteolin, dem Farbstoff der Reseda luteola, zusammen, aber dem Luteolin fehlen die charakteristischen Farbenreactionen, und es ist somit nur als isomer mit dem Paradatisetin zu betrachten.

Als technisches Zwischenproduct der Quercitronrinde dem Färber und Zeugdrucker dienend kommt vor das sogenannte Flavin, das in der Regel aus Nordamerika eingeführt wird.

Es ist ein lockeres braungelbes Pulver, das sich in Wasser nur unvollkommen lösen läßt. Die Lösung in kochendem Wasser setzt bald ein bräunliches Pulver ab, sie reducirt die alkalische weinsaure Kupferlösung, fällt Leimlösung flockig und Eisenchlorid mit schmutzig grüner Farbe. An Wasser giebt das Flavin etwa 42 Proc. seines Gewichtes ab. Roher Aether nimmt ziemlich viel davon auf; nach Abdunsten des Aethers und Wiederaufnehmen des Rückstandes in Weingeist, Versetzen mit weingeistiger Bleizuckerlösung, wodurch ein orangerother Niederschlag hervorgebracht wird, Vertheilen des ausgewaschenen Niederschlages in Wasser, Einleiten von Schwefelwasserstoff, Filtriren, Auswaschen, Kochen des Schwefelbleies mit Weingeist wird der an demselben haftende Farbstoff aufgenommen und erweist sich nach dem Austrystallisiren als Quercetin. Das Flavin ist somit nicht ein einfaches Extract der Quercitronrinde, sondern enthält das Spaltungsproduct des Quercitrins, was Andeutung giebt, daß Säureeinwirkung stattgefunden. Angeleitet von den Ergebnissen dieser Flavinuntersuchung versuchte Volley dessen Darstellung, über welche nichts bekannt geworden, festzustellen. Es ergab sich leicht, daß wiederholtes Auskochen mit verdünnter Sodalauge, Versetzen der vereinigten Lösungen mit Schwefelsäure in schwachem Ueberschuß und längeres, etwa zweistündiges Kochen, Erkaltenlassen und Filtriren einen Niederschlag ergab, der etwa 5 Proc. vom Gewicht der Rinde betrug und in Ansehen und Eigenschaften ganz vollkommen mit dem Flavin des Handels übereinkam. Im Großen wird sich mehr von diesem Niederschlage aus der Rinde gewinnen lassen. Das Flavin soll das sechs- zehnfache Färbevermögen der Quercitronrinde haben, und es ist anzunehmen, da der größte Theil der Gerbsäure entfernt ist, daß es auch ein reineres Gelb liefere.

Erwähnt werden muß hier ein patentirtes Verfahren von F. Leesling in Glasgow zum Zwecke der Erhöhung des Färbevermögens der Quercitronrinde, das theils in Behandlung mit Schwefelsäure (1 Theil Schwefelsäure von 60° B $\acute{e}$ . auf 5 Rinde), Erhitzen bis zum Kochen und Wiederabgießen der Säure besteht, theils in Kochen mit Sodablösung (30 Pfund Sodakryalle, 40 Centner Wasser und 5 Centner Rinde) und nachfolgendem Sättigen der Soda mit Schwefelsäure und nochmaligem dreistündigen Kochen besteht. Das erste Verfahren bewirkt eine Spaltung des Quercitrins in Quercetin und die süße Substanz und theilweise Entfernung der Gerbsäure sowie des Zuckers; das zweite zuerst eine Extraction des Quercitrins und dann die Spaltung, bei welcher das gebildete Quercetin sich auf die Rindensubstanz niederschlägt, weshalb es nicht als sehr rationell angesehen werden kann.

Anhangsweise zu den in der Quercitronrinde vorkommenden oder durch Spaltung entstehenden Farbstoffen ist zu erwähnen, daß mehrere andere Pflanzen gelbe Pigmente enthalten, die durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren Quercetin liefern. Daß die präexistirenden Pigmente identisch seien mit Quercitrin, wie angenommen wurde, muß bezweifelt werden, auch scheinen die aus deren Spaltung hervorgehenden süßen Substanzen nicht immer die gleichen zu sein.



Es kommen solche, Quercetin liefernde gelbe Farbstoffe vor in *Ruta graveolens*, der Gartenraute, (Rutin, früher Rutinsäure — Weiß, Vornträger, Zwenger und Dronke), in *Capparis spinosa*, den Kappern (Kochleder und Glasweg), in der Blüthe der *Acacie*, *Robinia pseudacacia* (Robinin, Zwenger und Dronke), in den Blüthenknospen von *Saphora japonica* (Stein), in der Blüthe von *Aesculus hippocastanum*, wilde Kastanie (Kochleder), im Hopfen (Wagner), in den Beeren von *Hippophaë rhamnoides*, Sanddorn (Solley) und wahrscheinlich in noch anderen zum Färben nicht gebrauchten Pflanzen und Pflanzentheilen.

Die Beziehungen des Farbstoffes des Wau und der chinesischen Gelbbeeren zu dieser Gruppe werden nachfolgend abgehandelt werden.

Stein schlug, da die allgemeinerere Verbreitung des Quercetin sich herausgestellt hatte, für die präexistirenden Farbstoffe den Namen Melin vor, der, weil diese Körper nicht identisch sind, wieder näher zu präcisiren wäre in Quercimelin, Robimelin u. s. w. Das Spaltungsproduct Quercetin wird von ihm Meletin genannt. Wäre ein und dasselbe färbende Princip allen diesen Pflanzen eigen, so würde ein gemeinsamer Name gerechtfertigt und sogar nöthig sein; da dies nicht der Fall ist und wir keineswegs über die Natur dieser Körper genug aufgeklärt sind, sollte einstweilen noch die Reform der Nomenclatur zurückgehalten werden. Die Spaltungsproducte Quercetin zu nennen scheint in Ordnung, da der Körper zuerst aus dem Quercitrin dargestellt wurde.

**Wau.** Der Wau, Gaude, Weld, ist die getrocknete *Roseda luteola*, eine 12 Resebaart, die in vielen Theilen Mitteleuropas wild wächst, aber auch in Deutschland (Thüringen, Bayern, Württemberg, bei Magdeburg u. s. w.), in Frankreich (vorzugsweise an der untern Seine und im Departement Herault), ferner in England angebaut wird. Die im Juli bis August vollständig entwickelte Pflanze wird ausgerupft, getrocknet und in Bündel gebunden, welche entweder in Säcke oder Fässer verpackt versendet werden. Der französische, namentlich der in der Umgegend von Rouen wachsende Wau, der die kleineren, dünneren, mit Blättern und Blüthen reich besetzten Stengel hat, gilt als der beste und wird dem deutschen und englischen Wau, die für ziemlich gleichwerthig gehalten werden, vorgezogen. Alle Theile der Pflanze enthalten gelben Farbstoff. Dieser ist zuerst von Chevreul dargestellt und auf seine Reactionen untersucht worden, und erhielt von demselben den Namen Luteolin.

Moldenhauer empfiehlt zur Darstellung des Luteolin folgendes Verfahren: Zerschneiden der Pflanze, Uebergießen mit 80procentigem Weingeist in einer Destillirblase, Erhitzen bis zum Kochen, Stehenlassen ein bis zwei Tage, Auspressen, Filtriren, Abdestilliren des Weingeistes, Weitereindampfen in offener Schale, Erkaltenlassen, Sammeln des ausgeschiedenen rohen Luteolins, Abwaschen mit kaltem Wasser, Austochen mit concentrirtem Essig, heiß Filtriren, Erkaltenlassen, Sammeln des immer noch nicht reinen Farbstoffs, Trocknen unter der Luftpumpe, Ausziehen eines grünen harzartigen Körpers mit wenig Aether, der aber auch etwas Luteolin aufnimmt, Lösen in Aether, Verdampfen, Lösen des nach Verdampfen des Aethers bleibenden Rückstandes in Alkohol, Filtriren, Vermischen

der alkoholischen Lösung mit viel Wasser, Kochen, Erkaltenlassen, Sammeln der Ausscheidung, die ganz aus Krystallnadeln besteht, und Wiederholen des Verfahrens vom Auflösen in Aether an.

Schützenberger und Paraf erschöpfen zerschnittenen Bau mit Weingeist, fällen mit Wasser, sammeln den Niederschlag, bringen ihn mit Wasser in einen sehr starken papinianischen Topf, erhitzen auf etwa 250° C. und lassen erkalten, wobei das Luteolin sich an den Wänden des Gefäßes in Krystallen abscheidet, während ein harziger Klumpen am Boden bleibt. Die noch nicht reinen Krystalle werden noch mehre Male in Wasser im gleichen Gefäß unter hohem Druck gelöst und scheiden sich beim Erkalten rein ab.

Die Eigenschaften des Luteolins sind: Es krystallisirt am leichtesten aus einer heißen wässrigen, etwa 2 Proc. Alkohol enthaltenden Lösung. Die Krystalle sind kleine vierseitige, um Centren gruppirte Nadeln. Es ist sublimirbar, schmilzt bei 320° C., ist geruchlos, hat bitterm abstringirenden Geschmack, braucht 14,000 Theile kaltes und 5000 Theile kochendes Wasser, 37 Theile Alkohol und 625 Theile Aether zur Lösung. Alkalien lösen es mit rothgelber Farbe, auch Ammoniak, das es aber beim Verdunsten unverändert zurückläßt. Essigsäure löst es im Kochen, läßt es aber beim Erkalten wieder fallen. Eisenchlorid färbt die Lösung grün.

Die Elementaranalyse ergab im Mittel von fünf Verbrennungen Moldehauer 62,77 Proc. C und 3,83 Proc. H. Schützenberger und Paraf erhielten im Mittel von drei Analysen 62,08 Proc. C und 3,61 Proc. H.

Moldehauer leitet aus seinen Analysen die Formel  $C_{40}H_{14}O_{16}$ , Schützenberger und Paraf die Formel  $C_{24}H_{10}O_{12}$  für die über Schwefelsäure getrocknete und  $C_{24}H_8O_{10}$  für die bei 150° C. getrocknete Substanz ab. Ob eine der beiden Formeln richtig sei, läßt sich nicht bestimmen, da weder die Herstellung constanter Verbindungen noch eine Spaltung gelungen ist.

Die interessante Beziehung, in welcher das Luteolin zu dem Parabatiscetin steht, worauf Glasiewicz und Pfandler hinweisen, findet sich bei den Quercitrinfarbstoffen besprochen.

Extract von Bau kommt nicht in dem Handel vor. Außer seiner Verwendung in der Färberei findet er Anwendung zur Darstellung des sogenannten Schüttgelb, eines Thonerdezinnsalzes, der, mit Kreide oder Thon gemischt, als geringe Anstrichfarbe gebraucht wird.

### 13 Wurzel und Holz des Berberitzenstrauches, Sauerborn, Essigborn, Vinettier, Bois d'Epine vinette, Pipperidge-bush.

In der Wurzel, namentlich der Wurzelrinde, und im Holze dieses in fast ganz Europa wildwachsenden, zuweilen als Zierpflanze vorkommenden Strauches findet sich ein gelber, zuweilen in der Seide- und häufiger in der Lederfärberei vorkommender Farbstoff von basischer Natur, das Berberin.

Dieser Farbstoff scheint wie andere gelbe Farbstoffe eine sehr große Verbreitung zu haben.

Er wurde in der zu den Menispermaceen gehörenden Columbowurzel (*Cocculus palmatus*) von Vöbeler, von Steynhouse in einer von Sierra Leone kommenden Anonacee, *Caeloelia Polycarpa*, von Perrins in dem aus Ceylon

kommenden Holze von *Coscium fenestratum*, in der *Ranunculaceae*, *Xanthorrhiza apiifolia*, von *Mahla* in einer nordamerikanischen *Ranunculaceae*, *Hydrartis Canadensis*, ferner von *Perrins* in dem sogenannten *Woodunpar*, das von *Ober-Affam* kommt, in der sogenannten *St. Johanneswurzel* vom *Rio grande*, in der Rinde eines aus *Bogota* stammenden Baumes, *Pachnelo* genannt, in der Rinde der in *China* und *Sindostan* vorkommenden *Coptis Teeta* oder *Mahmira*, endlich von *Chevallier* und *Pelletan* in *Zanthoxylum clava Herculis* gefunden und von diesen Chemikern schon 1826 als *Zanthopicrin* beschrieben.

Die Wurzeln und Zweige des Berberitzenstrauches kommen in kurzen Knüppeln in den Handel.

Das Berberin wird aus der Berberitzenwurzelrinde am häufigsten dargestellt, weil sie das zugänglichste, obschon nicht das ausgiebigste Material ist, da sie nur 1,3 Proc. enthält, während das oben genannte *Pachneloholz* aus *Bogota* nach *Perrins* 7 Proc. und die Wurzel von *Coptis Teeta*, das sogenannte *Mishmee-Bitter* der *Indes*, 8 Proc. davon enthalten soll.

Man zerschneidet die Rinde, übergießt sie mit kochendem Wasser, läßt sie einige Stunden darin digeriren, gießt es ab und wiederholt den Aufguß einige Male. Der Rückstand wird ausgepreßt, die Flüssigkeit colirt und zur *Extractide* abgedampft. Das *Extract* wird mehre Male mit 82procentigem *Alkohol* behandelt, die Lösung filtrirt, der *Weingeist* größtentheils abdestillirt und die Flüssigkeit in einem flachen Gefäße hingestellt. Die nach 24 Stunden anschießenden feinen goldgelben *Krystalle* werden durch *Pressen* und *Waschen* mit kaltem Wasser von anhängendem *Extract* befreit, in kochendem Wasser gelöst, woraus das reinere *Berberin* beim *Erkalten* sich abscheidet. Durch *Lösen* in heißem *Weingeist* und *Umkrystallisiren* erhält man es rein. Wäre das nicht der Fall, so wird mit verdünnter *Schwefelsäure* das *schwefelsaure Salz* dargestellt und mit *Barytwasser* zerlegt, aus der heißen Lösung nach *Abscheidung* überschüssigen *Baryts* durch *Kohlensäure* das *Berberin* auskrystallisirt.

Das *Berberin* besteht aus hellgelben, seidenartig glänzenden, feinen, zu einem lockern Pulver vereinigten Nadeln. Es ist geruchlos, hat stark bitteren Geschmack, ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich (bei 12° C. 1 : 500 Wasser), *Alkohol* von 82 Proc. löst  $\frac{1}{250}$  *Berberin*. Kochendes Wasser und heißer *Alkohol* lösen es sehr leicht, *Aether*, *Steinöl* und *Schwefelkohlenstoff* lösen es nicht. Es verliert bei 100 bis 110° C. *Krystallwasser*, schmilzt bei 120° C., läßt sich nicht verflüchtigen, liefert beim *Erhitzen* ein gelbes Product, das nicht *Berberin* ist. Es verbindet sich mit den meisten Säuren zu schön krystallisirenden gelben Salzen.

*Fleitmann* hatte aus der *Elementaranalyse* des *Berberins* und derjenigen einiger Salze desselben die Formel  $C_{42}H_{18}NO_9$  abgeleitet, die aber in Folge genauer neuerer Untersuchungen von *Perrins* sowohl als von *Plasiewicz* und *v. Gilm* in  $C_{40}H_{17}NO_8$  umgewandelt wurde.

*Plasiewicz* und *v. Gilm* haben durch *Kochen* von *Berberin* mit Wasser, *Zinn* und *Schwefelsäure* und *Zusatz* von etwas *Essigsäure* (damit das *Berberin* besser gelöst bleibe) eine neue stärkere Base, das *Hydroberberin*,  $C_{40}H_{21}NO_8$ , die also *Berberin* + 4H ist, erhalten.

Dieselben haben ferner durch *Schmelzen* von *Berberin* mit *Kalihydrat* in

geringer Menge (3 bis  $3\frac{1}{2}$  Proc. vom Gewichte des angewandten Berberins) zwei Säuren erhalten, wovon die eine Aehnlichkeit mit der Protocatechusäure hat und mit dieser homolog ist,  $C_{16}H_8O_6$ , während die Zusammensetzung der anderen durch  $C_{18}H_8O_{10}$  ausgedrückt werden kann.

Das Berberin hat eine nur kleine Rolle in der Färberei, die Salze desselben haben auf diesem Gebiete der Technik noch keine Anwendung gefunden, so daß eingehendere Betrachtung dieser und der interessanten Zersetzungsproducte an diesem Orte nicht zulässig erscheint.

- 14 **Purrée.** Das Purrée, Jaune indien, Indian Yellow, kommt in kugelförmigen, 6 bis 8 Loth schweren, äußerlich braunen, innen hochgelben oder orangefarbenen Kugeln aus China und Ostindien in den europäischen Handel.

Ueber seinen Ursprung bestehen wenig sichere Berichte. Am unwahrscheinlichsten sind die, nach welchen dieser Körper aus Büffel-, Elephanten- oder Kameelharn, nachdem den Thieren gewisse Pflanzen als Nahrung gereicht wurden, dargestellt werde. Nicht mehr Glaubwürdigkeit verdient die Nachricht, das Purrée sei ein dem Darmstein oder Gallenstein ähnliches thierisches Concrement.

Die Zusammensetzung des Purrée, welches fast nur aus einer organischen gelben sauren Substanz und Magnesia (nach Wagner außer Magnesia auch Thonerde) besteht, das ganz gleichmäßige Ansehen, die krystallinische Structur des Pulvers, — Alles das spricht dafür, das Purrée sei künstlich dargestellt, und zwar entweder ein Farbblat, d. h. aus der Lösung eines Pflanzenfarbstoffes durch Fällen mit Magnesia und vielleicht zugleich mit Alaunerbesalzen dargestellt, oder ein nur unter Zusatz von Magnesia eingedickter Pflanzenaft. Die letztere von Stenhouse ausgesprochene Meinung ist die wahrscheinlichste.

Der gelbe organische Farbstoff des Purrée wird nach Erdmann daraus dargestellt durch Auskochen mit Wasser, wodurch die wenigen darin vorkommenden fremden Bestandtheile entfernt werden, Kochen des Rückstandes mit Salzsäure, Erkaltenlassen, Sammeln und Auswaschen der ausgeschiedenen gelben Krystalle, Wiederlösen derselben in siedendem Alkohol und Umkrystallisiren daraus, Aufnehmen der Krystalle in Ammoniakflüssigkeit, womit sie ein Ammoniumsalz bilden, Abwaschen des Ammoniumsalzes mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniumoxyd, Lösen in heißem Wasser, Versetzen der Lösung mit Salzsäure, wodurch die Ausscheidung in Form kleiner Krystalle aus Neue erfolgt. Die gelbe Substanz wurde von Erdmann Euxanthinsäure, von Stenhouse Purréesäure benannt.

Die Euxanthinsäure stellt gelblichweiße glänzende, sternförmig gruppirte Nadeln oder Blättchen dar, die anfangs süßlich, später bitter schmecken. Sie ist in kaltem Wasser wenig, mehr in heißem löslich, leicht löslich in Alkohol, ziemlich gut in Aether. Bis  $130^{\circ}C$ . erhitzt verliert sie ihr Krystallwasser, bei stärkerer Erhitzung schmilzt sie, und es bildet sich ein gelbes Sublimat Euxanthon. Schmid hat gesucht, es wahrscheinlich zu machen, daß die Euxanthinsäure ein Glucosid sei.

Die bei  $100^{\circ}C$ . getrocknete Euxanthinsäure besteht nach Stenhouse im Mittel von drei Analysen aus 55,08 Proc. C und 4,43 Proc. H, nach Erdmann aus 56,39 Proc. C und 3,97 Proc. H, Resultate, die bis auf Verschiedenheiten im Wassergehalt unter einander stimmen.

Die Formel der Curanthinsäure ist von Laurent festgestellt worden zu  $C_{42}H_{17}O_{21} + HO$ , die des Curanthon zu  $C_{40}H_{12}O_{12}$  (Verdoppelung der für das Alizarin gebräuchlichen Formel  $C_{20}H_6O_6$ ).

Sowohl die Curanthinsäure als das Curanthon liefern Substitutionsproducte mit Chlor, Brom Nitril u. s. w.

In der eigentlichen Färberei hat das Purrée keine Anwendung, es dient aber zum Coloriren von Stoffen, die transparent erscheinen sollen, z. B. Fensterstoren, und wird sowohl mit dem Pinsel als mit der Druckform auf dieselben aufgetragen.

**Curcuma.** Die Curcuma, Gelbwurz, gelber Ingwer, terra merita, Souchet, Safran d'Inde, Turmeric, ist die Wurzel einer im tropischen Asien wildwachsenden, aber in China, Cochinchina und Ostindien auch sorgsam cultivirten Pflanze, der *Amomum Curcuma*, aus der Ordnung der Scitamineen. Man unterscheidet der Form nach lange (*Curcuma longa*) und runde (*Curcuma rotunda*) Curcuma. Erstere ist 1 bis 3 Zoll lang,  $\frac{1}{2}$  Zoll dick, oft fingerförmig, äußerlich graugelb, runzlig, innen saffran- oder orangegefärbt, von ingwerartigem Geruch und gewürzhaft brennendem Geschmack, Eigenschaften, die mit Ausnahme der Form auch der *Curcuma rotunda* zukommen, die knollig rundlich bis wallnussgroß ist. Man unterscheidet 1) chinesische, die als die vorzüglichste gilt; 2) ostindische: Bengal, Malabar und Madras; 3) javanische. Gute Curcuma soll innen lebhaft orangegefärbt, nicht bräunlich, fest, schwer, frisch, harzartig, nicht locker, trocken und leicht sein, sie soll einen stark aromatischen Geruch und zusammenziehenden Geschmack haben und von Wurmfischen frei sein. Außer Holzfaser, Stärkemehl, Gummi, einem flüchtigen, scharf riechenden Del, einem braunen Farbstoff und Salzen enthält die Curcumawurzel einen gelben Farbstoff, der den Namen Curcumin erhalten hat. 15

Um das Curcumagelb darzustellen, wird die gepulverte Wurzel mit Wasser mehre Male, so lange sich dasselbe noch färbt, ausgekocht, wodurch gummiartige und braune Extractivstoffe entfernt werden. Der Rückstand wird getrocknet und mit Weingeist von 0,8 specif. Gewicht ausgekocht, der größere Theil des Weingeistes wird abdestillirt, der Rückstand zur Trodne verdampft und in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wird verdampft, wobei unreines Curcumin zurückbleibt, das in Alkohol gelöst und aus der Lösung durch Bleizucker gefällt wird. Der Niederschlag in Wasser vertheilt, wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und das Schwefelblei, auf dem sich das Curcumin niederschlug, ausgewaschen, getrocknet und mit Aether ausgezogen, der das reine Curcumin nach dem Verdunsten in nicht krystallinischen gelben geruchlosen Schuppen zurückläßt.

Das Curcumin ist in Masse von zimmetbrauner Farbe, löst sich fast nicht in kaltem, wenig in heißem Wasser, aber in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen. Es löst sich auch in concentrirter Essigsäure und in alkalischen Flüssigkeiten mit rothbrauner Farbe. Am Sonnenlicht wird es gebleicht. Vogel jun. fand es so zusammengesetzt, daß es durch die Formel  $C_{16}H_{10}O_3$  (68,6 Proc. C und 7,4 Proc. H) ausgedrückt werden kann. Versuche, die wahre Natur des Curcumin zu erschließen, fehlen noch. Die Curcuma hat nur eingeschränkte Verwendung in der Wolle- und Seidenfärberei, und zwar mehr um Lüne anderer

Farben zu ulanciren oder zu heben, als zum Hervorbringen selbständiger Curcumafarben, die sehr wenig haltbar sind. Weitern Gebrauch hat sie in der Färberei von Leder, Papier, für Holzbeizen, Lackfirnisse, Liqueure und in Indien zum Färben der Speisen.

- 16 **Chinesische Gelbbeere** (Waifa, Martius — Katalfrüner, v. Kurrer). Ein noch nicht lange und in unbedeutlicher Menge in den europäischen Handel gebrachtes aus China stammendes Farbmateriale, das aber fälschlich als Beere bezeichnet wird, da es neben holzigen Theilchen hauptsächlich aus unentwickelten Blüthenknospen besteht, die nach Martius von *Saphora japonica* stammen.

In dieser Droque fand Stein durch Auskochen mit 80procentigem Weingeist, Abdestilliren des größten Theils desselben, Erkaltenlassen, Trennen der körnigen krystallinischen Ausscheidung von der nicht fest gewordenen Extractmaterie und wiederholtes Umkrystallisiren derselben aus kochendem Wasser einen gelben Farbstoff. Derselbe ist krystallisirt, in Wasser, Alkohol und Aether wenig, leichtlöslich in 80procentigem Weingeist, und kommt in seinen übrigen Eigenschaften wie in seiner Zusammensetzung mit der Mutinsäure, dem in der Gartenraute (*ruta graveolens*) vorkommenden gelben Farbstoff, dem Stein später seines häufigeren Vorkommens wegen den Namen Melin gab, überein.

Die Zusammensetzung dieses Körpers drückt Stein für die aus Wasser krystallisirte Substanz mit  $C_{12}H_8O_8 + aq.$ , für die aus Essigsäure krystallisirte mit  $C_{12}H_7O_7$  aus. (Zwenger und Dronke geben aber demselben die Formel  $C_{50}H_{32}O_{34}$  bei  $100^\circ C.$  und  $C_{50}H_{28}O_{30}$  bei  $150^\circ$  bis  $160^\circ C.$  getrocknet, indem sie, durch ihre Analysen geleitet, den Wasserstoff und Sauerstoff nicht in gleichem Verhältniß annehmen können, wie im Wasser. Vergl. Quercitrin.) Durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren läßt sich derselbe unter Bildung von Quercetin (Stein's Meletin) und Glucose spalten.

v. Kurrer urtheilt über die Anwendbarkeit dieses Farbmateriale an der Stelle der in Europa gebräuchlichen, daß dasselbe im Applicationsfarbendruck auf Baumwolle und im Dampfdruck auf Wolle, Seide und Baumwolle namentlich gemischt mit dem Absatz der persischen Beeren, Vortheil bringen könne, dagegen für die Färberei gegen die Quercitronrinde zurückstehe.

- 17 **Die chinesischen Gelbschoten**, Whongsky, enthalten einen in China vielfach angewendeten bei uns noch nicht in Gebrauch gekommenen gelben Farbstoff. Es sind die eingetrockneten länglichen, im Querschnitt runden, oben und unten zugespitzten, der Länge nach gefurchten,  $1\frac{1}{2}$  bis  $1\frac{3}{4}$  Zoll langen Früchte einer *Gardenia* oder *Scitaminee*, deren Kern fast gänzlich aus einem gelben Pigmente bestehen soll. Die darin vorkommenden Substanzen wurden von Orth untersucht, der eine in dunkelgrünen Flocken niederfallende Substanz, eine eisengrün fällende Gerbsäure, einen rothgelben harzigen Körper und endlich einen gelben amorphen Farbstoff unterscheidet, der eine durch die Formel  $C_{40}H_{34}O_{25}$  ausdrückbare Zusammensetzung haben soll.

Später hat sich, wie Kochleder berichtet, Meyer mit der gleichen Substanz beschäftigt und gezeigt, daß der gelbe Farbstoff sich in eine neue ebenfalls

gelbe Substanz und ein süßschmeckendes Kohlehydrat spalten lasse. Das gelbe Spaltungsproduct sei zum Färben sehr gut geeignet, während das präformirte Pigment, wie von verschiedenen Seiten angegeben wird, nicht schön und nur unecht färbe. Dies Verhalten erkläre, daß die Chinesen, vielleicht nach besonderer Zubereitung, sich dieses Farbstoffes in der Färberei bedienen.

Das gelbe Pigment hat nach Kochleder die größte Aehnlichkeit mit dem von Quadrat untersuchten Pigmente des Safrans, dem Erocin, das die Zusammensetzung  $C_{38}H_{42}O_{31}$  hat. Diese Annahme stimmt indessen nicht mit den Resultaten der Analyse von Drth, die aber vielleicht, da sein Farbstoff eine amorphe, kaum als rein anzunehmende Substanz war, einer Revision bedürfte.

Es werden aus mehreren der abgehandelten gelben Pflanzenfarben Lackfarben bereitet, welche indess sämmtlich nicht in der Färberei noch im Zeugdruck gebraucht werden. Vergl. Band VI. Gruppe 5.

## B. Grüne Farbstoffe.

**Blattgrün, Chlorophyll.** Das Grün der Blätter und anderer Pflanzentheile hat bis jetzt nur unzureichenden Erfolg hinsichtlich seiner Anwendung in der Färberei und im Zeugdruck gegeben, nichtsdestoweniger verdient diese verbreitetste grüne Farbe aufmerksame Betrachtung auch für technische Zwecke, theils weil die bisher gemachten Versuche die Hoffnung auf spätere günstigere Anwendung nicht abschneiden, theils weil Färbeverfahren bekannt sind, die sich auf eine dem Chlorophyll ganz nahe verwandte Substanz beziehen, die unmittelbar nach dem Blattgrün abgehandelt werden soll. 18

Das Blattgrün findet sich in den Pflanzenzellen entweder in Form von Körnchen oder im gallertartigen Zustande. In den Körnchen, die das Chlorophyll enthalten, ist nach S. Mohl stets ein Kern von Stärkemehl nachweisbar. Der eigentliche Farbstoff ist nur mit großen Schwierigkeiten im reinen Zustande darstellbar, vielleicht noch niemals ganz rein dargestellt worden, und trotz der in neuerer Zeit gelungenen sehr interessanten Zerlegung desselben in einen gelben und einen blauen Farbstoff sind wir über die Constitution des Chlorophylls noch ganz und gar nicht aufgeklärt.

Wir haben uns hinsichtlich der Wege, die einzuschlagen sind, um das Chlorophyll aus den Pflanzentheilen, worin es vorkommt, abzuscheiden, im Ganzen immer noch an die von Berzelius gegebenen Vorschriften zu halten.

Derselbe unterschied 1) Blattgrün aus frischen, 2) solches aus getrockneten Blättern, 3) ein dunkelgrünes Blattgrün. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß diese drei Modificationen aus einer und derselben Substanz hervorgingen und nur verschiedene Stadien des Entwicklungsprocesses oder des Wiederzerfallens darstellen; möglich ist aber auch, daß sie sich in Folge der Einwirkung der Lösungs- und Scheidungsmittel, der Luftberührung im gelbsten Zustande u. s. w. aus dem in der Pflanze vorhandenen grünen Farbstoffe bildeten.

Mit den frischen Blättern verfährt Berzelius in folgender Weise.

Die zerschnittenen Blätter (er wandte diejenigen von *Sorbus Aria* an) werden in einem Deplacirungsapparat, wie ihn Pelouze für Gewinnung der Galläpfelgerbsäure (m. vergl. a. a. O.) beschreibt, mit Aether ausgezogen. Der ätherische Auszug wird auf dem Wasserbade verdunstet. Es bildet sich ein Absatz und ein Theil der Lösung bleibt flüssig. Man trennt durch Filtration. (Das Filtrat heiße a.) Der feste Rückstand wird mit Alkohol behandelt, bis dieser sich nur noch gelb damit färbt. (Das nicht gelöste heiße b.) Von a und b wird weiter unten die Rede sein. Die alkoholische Lösung wird zur Trockne verdunstet und der Rückstand nun in kochendem Alkohol aufgenommen. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten ein wachsartiger Körper ab, von dem man abfiltrirt. Das alkoholische Filtrat wird nochmals zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Salzsäure behandelt, worin sich das Chlorophyll löst. Es wird filtrirt und mit Wasser verdünnt, wodurch das Chlorophyll ausfällt. Dasselbe wird gesammelt, mit kochendem Wasser ausgewaschen und nun in starker Nesslerilauge gelöst. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit überschüssiger Essigsäure versetzt, wodurch das Chlorophyll sich abscheidet. Die Eigenschaft dieser Modification siehe unten.

Die zweite, aus trocknen Blättern. Voraus ist zu bemerken, daß sich dieselbe in der Flüssigkeit a und dem festen Rückstande b, die sich bei Gewinnung der vorigen Modification ergaben, findet. b wird in Aether gelöst und mit a vereinigt. Diesem Gemisch der ätherischen Lösungen wird Salzsäure zugesetzt; es bilden sich eine obere wachshaltende und eine untere saure das Chlorophyll enthaltende Schicht. Letztere wird von ersterer durch einen Scheidetrichter entfernt und mit Kreidepulver versetzt, wodurch das Chlorophyll ausfällt. Um es zu reinigen, nimmt man den Niederschlag in Salzsäure wieder auf, es bleibt ein schwarzgrüner Rückstand (die dritte Modification siehe unten). Die salzsaure Lösung wird nochmals mit Kreide versetzt, wodurch das Chlorophyll (zweite Modification) ausfällt. Durch Aufnehmen in Aether und Verdunsten kann es reiner gewonnen werden. Aus trocknen Blättern gewinnt man es durch directes Ausziehen mit Salzsäure und Fällen mit kohlensaurem Kalk.

Das dunkelgrüne Blattgrün wird bei Gelegenheit der Darstellung der beiden ersten Modificationen erhalten. Da Berzelius dunkelgrün gefärbte Blätter anwandte, bleibt es dahingestellt, ob diese Modification sich nur in solchen Blättern findet, in den hellgefärbten aber fehlt.

Die Eigenschaften, die Berzelius von diesen drei Chlorophyllmodificationen angiebt, sind folgende:

Die Modification I ist im trocknen Zustande dunkelgrün amorph, schmilzt bei 200° C.; II ist ähnlich.

Die Modification III ist schwarzgrün, zieht unter Knetbarwerden Feuchtigkeit an. Alle drei Modificationen sind in Wasser unlöslich.

In Alkohol löst sich I, wenn es feucht war, mit grasgrüner, war es trocken, mit blaugrüner Farbe. II ist darin mit blauer ins Rothe ziehender, III mit braungrüner Farbe löslich.

Aether löst ebenfalls alle drei Modificationen, und zwar I unter Erschei-



nungen, wie sie beim Lösen in Alkohol eintreffen, II mit rothblauer, III mit tiefgrüner Farbe. Am Sonnenlicht werden die ätherischen Lösungen gelb.

Salzsäure von 1,14 specif. Gewicht löst I mit tiefgrüner Farbe, II ebenfalls grün, III nicht. Aus der Lösung von I wird das Chlorophyll mit Wasser gefällt, aus der von II nur unvollständig.

Concentrirte kalte Schwefelsäure löst I mit schöngrüner Farbe, ebenso II, III aber braungrün.

Kochende concentrirte Essigsäure giebt mit I eine dunkelgrüne Lösung, woraus Wasser das Chlorophyll ausfällt, mit II eine dunkelblaue, mit III eine braungrüne Lösung.

Alkalien lösen I zu schön grüner, II zu mattgrüner, III zu dunkelgrüner Flüssigkeit.

Es besteht eine Analyse der ersten Modification des Blattgrüns von Mulder, der 55,5 Proc. Kohlenstoff, 4,8 Proc. Wasserstoff und 6,7 Proc. Stickstoff fand, woraus er die der Bestätigung bedürftige Formel  $C_{13}H_9N_2O_8$  ableitete.

Verdeil will durch Lösen des Chlorophylls in Weingeist, Versetzen der kochenden Lösung mit Kalkmilch und Filtriren ein im Weingeist gelöst bleibendes farbloses krystallisirendes Fett abgeschieden, durch Versetzen des Kalkniederschlags mit Salzsäure und Schütteln mit Aether das reine Chlorophyll im letztern gelöst erhalten und dies als eine Substanz erkannt haben, die stets viel Eisen enthält. Wenn einige Plausibilität für die Nothwendigkeit der Gegenwart des Eisens in grünen Pflanzentheilen von vornherein vorhanden war, so erfuhr die Beobachtung Verdeil's nun, daß das Chlorophyll Eisen als constituirenden Bestandtheil enthalte, durch Versuche von Pfandler neuerdings Bestätigung.

Eine höchst interessante Wahrnehmung am Chlorophyll ist von Fremy gemacht worden. Er mischt 2 Volumina Aether mit 1 Volumen Salzsäure, bis der Aether mit der Säure vollständig gesättigt ist. Das natürliche in weingeistiger Lösung befindliche Blattgrün versetzt er, nachdem mit Wasser verdünnt worden, mit Thonerdehydrat oder Kalkhydrat, welche das Chlorophyll aufnehmen. Der Niederschlag giebt aber an Aether und starken Alkohol den Farbstoff wieder ab. Wird der Niederschlag mit dem salzsäurehaltigen Aether geschüttelt, so erhält man oben auf eine gelbe ätherische, unten eine saure schönblaue Lösung. Fremy nennt den in ersterer gelösten gelben Körper Phylloxanthin, den blauen Phyllocyanin.

Ludwig hat, gestützt auf Versuche Promeyer's, die Beobachtungen von Fremy im Ganzen bestätigt. Eine Formel, die Ersterer für das Phyllocyanin nach gemachten Analysen aufstellt ( $C_{34}H_{34}N_2O_{17}$ ), hat nicht große Wahrscheinlichkeit.

Fremy hat neuerdings seine früheren Versuche über das Chlorophyll mit sehr bemerkenswerthen neuen Beobachtungen ergänzt.

Die Spaltung in Gelb und Blau durch Säuren läßt sich selbst mit schwachen Säuren in Gegenwart von Aether bewirken, ohne daß bis jetzt ein Mittel gefunden wäre, die getrennten Farbstoffe rein darzustellen.

Erfolgreicher zeigte sich die Anwendung von Basen. Fremy unterscheidet nach den Wirkungen derselben drei Gruppen. Die Hydrate der Erden, z. B. Thonerdehydrat, geben, mit alkoholischer Chlorophylllösung geschüttelt, Lacke, sie

verbinden sich mit der grünen Substanz und lassen die gelbe nebst fettartiger Materie zurück. Aus dem grünen Thonerdelack nimmt kochender Alkohol das rein-grüne Pigment auf.

Kalk und Natron bewirken Spaltungen ähnlich den Säuren, sie verseifen zugleich den fetten Körper.

Baryt und Kalk, namentlich ersterer in wässriger Lösung mit Chlorophyll gekocht liefert einen Niederschlag, der theils aus einem Barytsalz besteht, phyllocyaninsaurem Baryt, theils aus Phylloxanthin. Letzteres läßt sich aus dem gesammelten Niederschlag durch Alkohol ausziehen und aus der alkoholischen Lösung durch Abdampfen krystallisirt erhalten. Es reagirt neutral, ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether und besitzt stark färbende Kraft. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es schön blau. Der phyllocyaninsaure Baryt kann durch Schwefelsäure zerlegt und die Säure in Alkohol oder Aether aufgenommen werden. Diese Säure ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Weingeist und Aether, die Farbe der Lösung ist olivengrün, im reflectirten Licht violett. Die Salze, von welchen die alkalischen löslich sind, haben braune oder grüne Farbe. In Schwefelsäure löst sich die Phyllocyaninsäure je nach der Concentration mit grüner, röthlicher, violetter oder blauer Farbe. Wasser scheidet sie aus der schwefelsauren Lösung aus.

Fremy betrachtet die Zusammensetzung des Chlorophylls als analog der der Fette, das Phylloxanthin stehe in Parallele mit dem Glycerin, die Phyllocyaninsäure mit den fetten Säuren.

Eine mit Chlorophyll verwandte, damit aber nicht zu verwechselnde Substanz hat Theil in fleischigen wenig gefärbten Theilen gewisser Pflanzen, z. B. Distel- und Artischockenköpfen, erkannt. Der Saft derselben sowie das wässrige Extract sind wenig gefärbt, werden aber nach Zusatz von etwas Kalkmilch oder Alkali durch Luftberührung tiefgrün. Ist zu viel Alkali zugegeben worden, so wird die Lösung gelbgrün, aber Essigsäure führt sie in blaugrün über. Aus der alkalischen Lösung werden durch Alaun, Zinnsalz und Bleizucker grüne Fäcke ausgefällt. Der Bleilack kann durch wässrige Schwefelsäure, die Weingeist beigemischt enthält, zerlegt und der Farbstoff in Lösung gebracht werden. Aether schlägt ihn aus der sauren Lösung nieder. Er soll ein stickstoffhaltiger Körper sein, der in Wasser und Säuren nicht, in Weingeist nicht viel, dagegen in Alkalien löslich ist. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind daher von jenen des gewöhnlichen Chlorophyll verschieden, stellen diesen Körper aber nahe zu dem folgenden grünen Pflanzenfarbstoff, dem chinesischen Grün.

Ueber die Anwendbarkeit des Chlorophyll in der Färberei liegen nur Mittheilungen von Cordillot vor. Derselbe kocht zerhacktes Gras zuerst öfter mit Wasser, dann mit verdünnter Kalilauge aus, die er aus Holzasche und Kalk direct darstellt. Er schreibt den Vorzug solcher rohen Kalilauge vor der Natronlauge einem geringen Gehalte an phosphorsaurem Kalk zu. Wird die alkalische Lösung mit Essigsäure versetzt, so scheidet sich das Chlorophyll wieder und hat nach dem Trocknen erdiges Ansehen und eine schöne dunkelgrüne Farbe. Wird solches trockne Chlorophyll mit  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts Aëznatronlauge von 1,33 specif. Gewicht angerührt und die breite Masse dann mit soviel Wasser

versezt, daß eine Flüssigkeit von 1,07 specif. Gewicht entsteht, diese Suspension dann mit Gummiwasser, etwas phosphorsaurem Natron und teigförmigem Zinnorydhydrat gemischt und auf Baumwolle oder Wollstoff aufgedruckt, so wird nach dem Dämpfen ein ziemlich sattes Grün erhalten. Warme Bäder von alkalischem Chlorophyllextract mit Zinnorydhydrat und phosphorsaurem Natron versezt lassen sich auch zum Färben von Wolle oder Seide gebrauchen.

Dies Verfahren hat bis jetzt nicht praktische Anwendung gefunden und ist deshalb hier, nicht aber in dem praktischen Theil von der Färberei und dem Zeugdruck zu besprechen gewesen.

**Chinesisch-Grün oder Lo-Kao.** In der Mitte der fünfziger Jahre 19 lenkte sich die Aufmerksamkeit namentlich der Färber in Lyon und mehrerer wissenschaftlichen Forscher gleichzeitig auf genauere Auskundschaftung der Natur und Abstammung der schönen grünen Pigmente, die schon lange Zeit als an Stoffen aus China vorkommend bekannt und bewundert, über die aber sowohl das naturgeschichtliche als das chemische Wissen sehr unzulänglich waren. Durch die vereinten Bemühungen von N. Kondot und J. Persoz haben wir genauere Kenntniß über Herkunft, Darstellungsweise, Preise und über das chemische Verhalten des Chinesisch-Grün, und A. F. Michel, Seidefärber in Lyon, lehrte dessen Benutzung zum Färben sowie die Verwendung europäischer Surrogate kennen. Auf Veranstaltung der Handelskammer in Lyon sind die Erfahrungen und Studien der drei Genannten in einem interessanten und vollständigen Berichte zusammengestellt im Druck erschienen.

Als unzweifelhaft geht aus den Nachforschungen von N. Kondot hervor, daß die Pflanzen, von welchen das Chinagrün genommen wird, zu der Familie Rhamnaceen gehören. Als Species, aus welchen in China zuweilen die grüne Farbe gezogen wird, werden genannt *Rhamnus chlorophorus* und *Rhamnus utilis* (Decaisne), wahrscheinlich aber dienen dafelbst noch andere Rhamnaceen.

Als Organ dieser Pflanzen, welches den Farbstoff liefert, wird übereinstimmend die Rinde der Zweige und die Wurzelrinde genannt. Dunkle Berichte liegen auch vor, daß sowohl die Blüthen als die Beeren von den Chinesen hierzu gebraucht werden.

In China kommen Bündel der Rinde auf die Märkte und werden dort zu sehr verschiedenen Preisen verkauft. Die Angaben von N. Kondot schwanken zwischen 8 Frs. 50 C. und 24 Frs. 75 C. für 100 Kilogr. ( $1\frac{1}{4}$  bis  $3\frac{1}{2}$  Thlr. für den Centner). Die Ausbeute an Rinde von den Zweigen soll etwa 50 Proc. betragen. Der Preis des daraus dargestellten Chinagrüns unterliegt doppelten Schwankungen, je nach der Production und Nachfrage und den Wechselverhältnissen mit London. Kondot giebt für die Jahre 1852 bis 1857 Unterschiede des Preises für das Kilogramm von 224 bis 408 Frs. Die hieraus sichtbarwerdende Preissteigerung bis zum Fünfzehnhundertfachen, zwischen Rohmaterial und der Farbe läßt auf sehr geringe Ausbeute und mühevollen Darstellung schließen. Trotz einiger Widersprüche in den Einzelheiten geht aus den Berichten verschiedener Reisender hervor, daß dem Darstellen des Chinagrüns das Färben von Baumwollstoffen vorangehen muß. Die Rinde wird mit heißem Wasser extrahirt, der

Flüssigkeit wird nach den Einen Kalkmilch, nach den Anderen Potasche zugesetzt. Nach etwa 1 bis 2 Tagen wird die so vorbereitete Flüssigkeit gebraucht. Die Stücke werden durch dieselbe gezogen und nach jedem Durchgang des Abends über Nacht auf den Bleichplan gelegt, wo sie am Morgen nur so lange verweilen dürfen, als die Sonne noch tief steht, da grolles Sonnenlicht der Farbe schadet. Das Färben und Auslegen soll zehn- bis zwanzigmal wiederholt werden. Es wird nicht zwischen den einzelnen Färbungen gewaschen. Nach den Einen ist die obere, dem Licht zugekehrte Seite, nach den Anderen die untere die stärker gefärbte, denn verschiedene Tiefe der Färbung ist an jedem Stücke wahrzunehmen. Mag es mit diesem Proceffe, der von Persoz als nicht ganz wahrscheinlich bezeichnet wird, sein wie ihm wolle, die gefärbten, oder besser mit Farbe überlaidenen Stücke werden nun in Wasser abgespült, an welches sie ihren Ueberschuß an Farbe abgeben. Aus diesen Wassern wird in verschiedener Weise der Farbstoff, nachdem er sich abgesetzt hat, gewonnen und auf Papier getrocknet. Nach Helot soll eine Färberei, die 8000 Stück Baumwolle gefärbt hat, nur 7½ Kilogr. Chinagrün zum Verkauf gebracht haben. Edlins giebt damit übereinstimmend an, daß zur Gewinnung von 1 Kilogr. Chinagrün 1060 Stücke grüner Calico nöthig seien.

Das Chinagrün oder Lo-Kao stellt dünne, brüchige, gekrümmte Blättchen von dunkelgrüner, ins Violette stehender, nicht gerade lebendiger Färbung dar. Dasselbe ist schwer in feines Pulver zu zerreiben; der Strich, den dasselbe auf weißem Papier hervorbringt, ist schön grün.

Es variirt in seinem Aschengehalt zwischen 21,5 und 33 Proc. In der Asche ist häufig bis zu 1½ Proc. Eisenoxyd (bezogen auf das Gewicht des Lo-Kao) enthalten.

Bleekrode fand in der Asche:

52,58 Thon,

31,16 Kalk,

12,45 Eisenoxyd und phosphorsauren Kalk,

2,58 Alaunerde,

1,23 kohlen-saures und phosphor-saures Kali und Natron.

---

100,00.

Das Chinagrün ist, auch bei größter Vorsicht, nicht sublimirbar. In Wasser weicht es auf, ohne sich vollkommen zu lösen. Läßt man es mit Wasser längere Zeit in Berührung und filtrirt, so zeigt sich das Filtrat grün ins Violette schillernd gefärbt, wenn man aber mit Wasser verdünnen will, so erfolgt Trübung. Auch zeigt sich ohne Verdünnung bald, daß der größte Theil der Farbe wieder herausfällt. Ebenso verhalten sich Salzlösungen, mit welchen man Lo-Kao infundirte und die von dem Farbstoffe aufgenommen haben. Lösungen von Potasche, Soda, borsaurem, phosphorsaurem Natron oder von Zinnsalz und Salzsäure, worin Lo-Kao gelöst ist, lassen sich ohne Trübung nicht verdünnen. Essigsäure fördert die Löslichkeit des Chinagrün in Wasser. Säuren, deren Wirkung im Allgemeinen eine reducirende ist, verändern das gelöste Chinagrün in Roth, theilweise unter Abscheidung violetter Flocken.

Die Lösungen des Chinagrün haben gewissermaßen die Eigenschaften von

Suspensionen. Salze, welche das specifische Gewicht der Flüssigkeiten vergrößern, bewirken, daß der Farbstoff sich leichter in Lösung erhält.

Von Untersuchung der Zusammensetzung des Lo-Kao kann keine Rede sein, da es in keiner Weise gelungen ist, den Farbstoff rein und frei von Aschenbestandtheilen darzustellen.

Michel hat sich überzeugt, daß man mit gewissen stacheligen Rhamnusarten, wie *Rhamnus saxatilis*, *Rhamnus insectoria* und *Rhamnus carthartica*, bei ähnlicher Behandlung der Rinde, wie die oben beschriebene, im Stande ist, Baumwolle grün zu färben. Ein sicheres und ausgiebiges Verfahren übrigens, um einheimische Rinden in gleichem Sinne zu gebrauchen, ist noch nicht gefunden.

Die mit dem Chinagrün gefärbten Seidenstoffe erwarben sich so großen Ruf, weil sie bei Nacht sehr vortheilhaft gegen jedes aus Blau und Gelb von den Färbern hervorgebrachte Grün abstachen.

### C. Rothe Farbstoffe.

**Rothholz.** Rothholz ist der beste gemeinschaftliche Name für eine ziemlich große Reihe von Farbhölzern, die aus Mittel- und Südamerika, Ostindien und Westindien eingeführt werden und wahrscheinlich sämmtlich den gleichen Farbstoff enthalten. Dasselbe findet sich im Handel ohne Rinde und Splint und stammt von den Gattungen *Guilandina* und *Caesalpinia* aus der Familie der *Caesalpinee*n R. Brown, der Ordnung der *Leguminosen* Juss., der Classe *Decandria Monogynia* Linn. Es kommen vier verschiedene Sorten dieses Holzes vor, die nach ihrer Heimath und den Bezugsquellen benannt werden. Sie sind, von der als die beste geltenden Sorte anfangend:

1) **Fernambukholz** (*Bois de Fernambouc*, *Brasil wood*, echtes Brasilienholz, rothes Brasilienholz) kommt, über *Fernambuco* ausgeführt, meist aus Brasilien, aber auch Westindien wird zuweilen als Ursprungsstätte dieser Holzsorte angegeben. Als Species, von welchen dies Holz abstammen soll, werden *Caesalpinia brasiliensis*, *Caesalpinia crista*, *Caesalpinia echinata* und *Caesalpinia bijuga* genannt. Die Blöcke und Scheite dieses Holzes sind rundlich bis schenkelbild, etwa 4 Fuß lang, im Innern gewöhnlich etwas weniger satt roth gefärbt als äußerlich, ziemlich schwer, so daß sie in Wasser unter sinken, hart und zähe. Der Geschmack des Holzes ist süßlich. Es dient auch, obwohl selten, in der Kunstfärberei, aber mehr zur Darstellung von Extracten und Farbbläuen, zum Färben und im Zeugdruck, zu rother Dinte u. s. w.

2) **Sapanholz** (ostindisches Rothholz, *Vimashholz*, *Japanholz*, *bois de Sapan*, *bois de Japon*, *Sappan wood*). Die Pflanze, welche dies Holz liefert, ist *Caesalpinia Sapan*. Sie kommt vor auf Ceylon, in Siam, auf Java, Sumatra, Celebes, in China und Japan. Das Sapanholz von Siam wird als die farbreichste Qualität geschätzt, gering ist das Wurzelholz vom *Vimashholz*. Im Ganzen ist das Sapanholz dem *Fernambukholz* sehr ähnlich, doch ist es etwas härter als jenes.

3) St. Marthaholz, Nicaraguaholz, Limaholz, kommt aus Centralamerika und von der Nordküste Südamerikas, den Ausfuhrplätzen am Karaischen Meere. Man hält es für das Holz von *Caesalpinia echinata*. Die Farbe ist nicht schön, sondern schmutzigröth, die Stämme haben noch häufig die innere Rinde.

4) Brasilienholz, gelbes Brasilienholz, vielleicht dasselbe mit Jamaikaholz. Kommt von den Antillen und Bahamainseln, es ist eher gelb als roth zu nennen, ist specifisch leichter als die vorigen Sorten, kommt in kleineren Klöben vor, gilt als die geringste Sorte. *Caesalpinia vesicaria*, nach Andern *Caesalpinia bahamensis*, wird als die Species genannt, von welcher dies Holz abstammen soll.

Das Rothholz kommt sowohl geraspelt als in Pulvergestalt in den Detailhandel, in ersterer Form brauchen es die Färber und Extractfabrikanten.

Die in dem Rothholz vorkommenden Farbstoffe sind keineswegs erschöpfend untersucht. Chevreul hat aus dem Fernambukholz eine Substanz dargestellt, die er Brasilin nannte. Er zog das Holz mit warmem Wasser aus und verdampfte die Lösung bis zur Trockne, um freie Essigsäure (?) zu verjagen. Der trockne Rückstand wurde wieder in Wasser gelöst, mit Bleioryd geschüttelt, das gelöst Gebliebene abfiltrirt, zur Trockne verdampft und in Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung wurde wieder zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Weimlösung versetzt, um Gerbsäure zu fällen, nach der Filtration wurde nochmals zur Trockne gebracht und der Rückstand wieder in Alkohol aufgenommen, um den Leim zu entfernen.

Aus der alkoholischen Lösung schieben sich beim freiwilligen Verdunsten nach einiger Zeit rothgelbe nabelsförmige Krystalle aus — das Brasilin —, welches in Wasser, Weingeist und Aether mit rother Farbe löslich war, bei Zusatz freier Säure aber gelbliche Lösungen hervorbrachte.

Der Farbstoff wird durch schweflige und unterschweflige Säure, sowie durch Schwefelwasserstoff und durch verdünnte Schwefelsäure mit Zink gebleicht und zerstört. Durch Alkalien wird die rothe Farbe des Brasilins in blauviolett verwandelt.

Ein sehr geeignetes Material zur Darstellung des reinen Pigments ist der zuweilen in Rothholzextractfässern sich findende körnig krystallinische, in weinsteinähnlichen Krusten sich abscheidende Niederschlag. Bolley stellte aus einem solchen in Sapanholzextract entstandenen Niederschlage den reinen Farbstoff dar. Unter der Annahme, die viele Wahrscheinlichkeit für sich hat, daß das Pigment aller Rothholzsorten dasselbe sei, wurde der von Chevreul gewählte Namen Brasilin beibehalten. Dasselbe wurde dargestellt durch Auflösen der bezeichneten Krusten in absolutem Alkohol, Filtriren und Verdunsten in gelinder Wärme bei möglichst abgehaltener Luft und Licht. Es werden bernsteingelbe, 1 bis 6 Millimeter Durchmesser habende Krystalle gewonnen, die entweder Rhomboeder oder kurze schiefe rhombische Säulen sind. Werden diese zuweilen heller, zuweilen dunkler gelben Krystalle in wasserhaltigem Weingeist aufgenommen und daraus umkrystallisirt, so bilden sich dünne lange Krystallnadeln asbestähnlich hellstrohgelb, und hatte man Luft bei ihrer Bildung ganz ausgeschlossen, fast weiß von Farbe; sie gehören dem zwei- und eingliedrigen System an und enthalten mehr Wasser als die bernsteingelben größeren Krystalle (s. unten). Das Brasilin ist in Wasser,

Weingeist und Aether löslich, die wässrige Lösung hat mehr röthliche, die ätherische und alkoholische mehr weingelbe Farbe. Ganz geringe Mengen von Ammoniak färben die Lösungen carminroth. Lösungen fixer Alkalien und Barytwasser verhalten sich ähnlich. Die Krystalle haben auffallend süßen, hintennach leicht bitterlichen Geschmack. Sowohl Versuche, sie zu spalten, als Verbindungen derselben von fester Zusammensetzung herzustellen, scheiterten. Es traten im erstern Falle stets tiefer gehende Zersetzen ein, die Producte von wenig charakteristischen Eigenschaften und schwankender Zusammensetzung lieferten.

Die Zusammensetzung der größern, dunkler gelben Krystalle wurde gefunden im Mittel von zwei Analysen:

$$C = 66,605 \text{ Proc.},$$

$$H = 5,000 \text{ „}$$

$$O = 28,395 \text{ „}$$

worauf die Formel  $C_{44}H_{20}O_{14}$  ganz gut paßt.

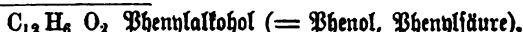
In den strohgelben dünnen Nadeln wurden gefunden 62,76 bis 62,81 Proc. C und 5,45 Proc. H, was sich mit der Formel  $C_{44}H_{23}O_{17}$  vereinigen läßt, so daß diese  $C_{44}H_{23}O_{14} + 3HO =$  Brasilin + 3 Wasser wären.

Die strohgelben Krystalle verlieren nach längerem Verweilen in einer Temperatur von 80 bis 90° C. 6,61 Proc. Wasser, was nur wenig mehr als 3 Aequivalenten entspricht.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Brasilin wird Pikrinsäure erhalten. Die Annahme, das Brasilin und das Hämatoxylin seien identisch, wie man zuweilen angedeutet findet, ist unrichtig. Zusammengehalten mit der Wahrnehmung, daß das Brasilin durch Oxydation mit Salpetersäure Pikrinsäure, das Hämatoxylin aber Oxalsäure liefert, ist die nachfolgend angegebene Beziehung zwischen den Formeln der Körper nicht ohne Interesse.

Wird von Brasilin =  $C_{44}H_{20}O_{14}$  abgezogen

Hämatoxylin =  $C_{32}H_{14}O_{12}$ , so bleibt als Rest



An technischen Präparaten aus dem Rothholz, für Färberei und Zeugdruck dienlich, kommt nur das Rothholzextract vor, das gewöhnlich nicht wie andere Extracte zur Trockne gebracht, sondern als dickflüssige Brühe in den Handel geht. Seine Darstellung ist ganz dieselbe wie die des Blauholzextractes, man sehe bei Blauholz, wo das Nähere gesagt ist.

In ähnlicher Weise wie aus der Cochenille werden rothe Lacke (Kugellack) aus dem Rothholz bereitet, die übrigens nicht in der Färberei und dem Zeugdruck dienen, daher an einer andern Stelle — chemische Technik der graphischen Künste — abgehandelt werden.

### Die Farbstoffe des Safflor.

Der Safflor (Carthame, safran bâtard, safflower, bastard saffron) besteht aus den getrockneten Blumenblättchen der Färberdistel (carthamus tinctorius L.), einer in die Familie der Synantheren (Cynarocephaleen) gehörenden, in Vorderasien angeblich einheimischen und in verschiedenen Gegenden Europas 21

sowie in anderen Welttheilen angebauten einjährigen Pflanze, von welcher zwei Varietäten unterschieden werden, die eine mit größeren Blättern, die andere, namentlich in Aegypten gebaute, mit kleineren Blättern. Zur Reifezeit werden die gelben, röhrenförmigen, auf einem fleischigen gewölbten, mit Spreublättern besetzten Blumenboden dicht stehenden Blüten, ohne andere Blüthentheile mitzunehmen, ausgerupft, und hier und da nur im Schatten getrocknet, oder mit Wasser geknetet in kleine platte Ballen geformt und getrocknet, oder endlich, wie es in Aegypten geschieht, in Salzwasser eingeweicht, geknetet, abgepresst und endlich getrocknet und verpackt. Bei dem letztern Verfahren verliert der Safflor einen gelben werthlosen Farbstoff und es vermindert sich sein Gewicht beträchtlich.

Es werden gewöhnlich zwei Ernten gemacht, das Ergebniß der ersten wird höher geschätzt. Der Abstammung nach unterscheidet man im Handel folgende Sorten:

- 1) Persischer Safflor, von dunkelrother Farbe, wird als der beste angesehen.
  - 2) Aegyptischer oder alexandrinischer (auch levantinischer und türkischer genannt) steht in seinen besseren Qualitäten dem erstern nicht nach, ist feuriger roth als die europäischen Sorten, fühlt sich etwas feucht an, was wahrscheinlich von der Darstellungsart herrührt, kommt in kleine Ballen geformt vor.
  - 3) Ostindischer oder bengalischer, den beiden vorigen etwas nachstehend.
  - 4) Südamerikanischer, aus Venezuela, auch aus Mexico, kommt nicht in großen Massen vor, wird dem ägyptischen fast gleichgesetzt.
  - 5) Spanischer (Andalusien, Valencia, Granada), eine ebenfalls sehr gute, aber nicht immer gut gereinigte, im europäischen Handel nicht viel vorkommende, weil meist im Lande selbst verbrauchte Sorte.
  - 6) Ungarischer (beste Sorte von Debreczin), sehr geschätzt, besonders der sogenannte veredeste, d. h. gewaschene.
  - 7) Italienischer, selten im Handel, etwas minder gut als ostindischer.
  - 8) Russischer, aus dem Süden des europäischen Rußlands, wenig ausgeführt.
  - 9) Deutscher (hauptsächlich aus Thüringen, weniger Bialz), eine etwas farbstoffärmere, nicht immer gut gereinigte, etwas trocken anzufühlende Sorte.
- Die Blüte des Safflor wird an folgenden Eigenschaften erkannt: er soll frei sein von Kelch- und Spreublättchen und anderen fremden Theilen, sich mild, etwas feucht anfühlen, geballt und feinfaserig sein, starken Geruch und dunkelfeuerrothe Farbe haben.

Er enthält zwei Farbstoffe, einen gelben unbenuzbaren und einen rothen, der ihm seinen Werth verleiht; die näheren Bestandtheile der Safflorblüthe gehen hervor aus älteren Untersuchungen von Dufour und neueren von Salvetat.



In 100 Theilen sind enthalten:

	nach Salvétat								nach Du- four
Wasser bei 20°C. entweichend . . .	6,0	6,0	11,5	4,5	4,8	6,0	8,0	11,4	4,2
Pflanzeneiweiß . . .	3,0	3,0	4,0	8,0	1,7	4,0	4,0	1,5	3,5
In kaltem Wasser löslicher gelber Farbstoff und Salze . . .	27,0	26,0	30,0	30,0	26,1	26,0	20,0	24,0	24,4
Gelber in alkalischem Wasser, nicht in gewöhnlichem löslicher Farbstoff	3,0	5,0	4,0	6,0	2,1	4,2	6,1	4,4	—
Sarthamin (rothes Pigment) . . .	0,5	0,4	0,4	0,4	0,6	0,3	0,4	0,3	0,5
Extractivstoff . . .	5,0	5,4	4,4	6,0	4,1	3,6	4,0	6,5	4,2
Wachsähnliche Substanz . . .	1,0	0,8	0,8	1,2	1,5	0,7	0,6	0,6	0,9
Holzfasern . . .	50,4	50,0	41,7	38,4	56,0	49,4	46,7	50,4	49,6
Kieselsäure . . .	2,0	1,6	1,5	3,5	1,0	4,0	8,4	1,2	0,1
Eisenoxyd, Thonerde und Mangan- oxyd . . .	0,7	0,6	0,9	1,9	0,5	1,5	1,7	0,4	0,7
Gelber, in Wasser und Säuren lös- licher Farbstoff . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	2,4
Pflanzenfragmente . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	3,4
Verlust . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	2,5

Die alte wie die neuen Analysen ergeben also einen sehr geringen Gehalt an rothem Farbstoff, dagegen viel gelben. Es ist zu bedauern, daß die Abstammung der von Salvétat analysirten Sorten nicht angegeben ist.

Die vollständigste Untersuchung über die Safflorpigmente ist von Schlieper ausgeführt. Er hielt sich an die früher schon gemachte Wahrnehmung, daß zwei Pigmente in dem Safflor enthalten seien, wovon das eine, das gelbe, sich in Wasser lösen läßt.

Sein Verfahren, das gelbe Pigment darzustellen, war: Ausziehen mit Wasser, Versetzen mit wenig Essigsäure, Fällen von gummiartigen und eieißartigen Theilen durch Bleizucker, Zufügen von Ammoniak zur sauren Lösung bis zur Neutralisation, Sammeln des gefällten Bleiniederschlags, der das Pigment enthielt; Zerlegen der Bleiverbindung durch Schwefelsäure, Ausfällen des geringen Schwefelsäure-Ueberschusses durch essigsauren Baryt, Filtriren und Abdampfen in einer Retorte, um Luftzutritt abzuhalten; Aufnahme der syrupdick gewordenen Masse in absolutem Alkohol, Abfiltriren der alkoholischen Lösung, Eindampfen derselben unter Luftabschluß und Vermischen mit Wasser, das den gelben Farbstoff aufnahm, den durch Luftzutritt veränderten aber zurückließ.

Das gelbe Safflorpigment hat Aehnlichkeit mit den Extractivstoffen, da sich beim Stehen an der Luft oder beim Kochen eine in Wasser unlösliche Masse daraus absetzt. Seine wässrige Lösung reagirt sauer, färbt stark, hat bitteren, salzigen Geschmack und eigentümlichen Geruch. Es wurde seiner Veränderlichkeit im freien Zustande wegen die Bleiverbindung analysirt. Die Bleiverbindung des unveränderten gelben Pigments ist in Wasser löslich, die des oxydirten in Wasser unlöslich; das Aequivalent konnte von beiden nicht bestimmt werden. Ihre Zusammensetzung entspricht: a. die des unveränderten Farbstoffs =  $C_{24}H_{15}O_{15}$ , b. die des oxydirten =  $C_{24}C_{13}H_{13} = C_{24}C_{15}O_{15} + O - 3HO$ . Stein spricht

die Vermuthung aus, das Safflorgelb sei ein unkrystallisirbares „Melin“, d. h. das ziemlich verbreitete Pflanzengelb, das als der Farbstoff verschiedener zum Gelbfärben dienender Substanzen anzusehen ist; eine übrigens nach vergleichender Untersuchung von Volle) als unrichtig bezeichnete Annahme.

Das Carthamin oder das rothe Safflorpigment (früher Carthaminsäure) wird dargestellt durch Uebergießen des mit Wasser ausgewaschenen Safflors mit einer Sodablösung, die 15 Proc. krystallisirtes kohlensaures Natron enthält, Anrühren zu steifem Brei und Stehenlassen während mehrerer Stunden, Abpressen der rothen Flüssigkeit von dem gelb gewordenen Safflor, Sättigen der erstern mit Essigsäure, Einlegen von Baumwolle, auf die sich das Pigment niederschlägt, wenn man allmählig die alkalische Reaction der Lösung durch Säure aufzuheben sucht; Herausnehmen der Baumwolle nach 24 Stunden, Abwaschen in Wasser, Einlegen derselben in eine zweite Sodablösung von 5 Proc. krystallisirtem kohlensauren Natron, Beisammenlassen während einer halben Stunde, Herausnehmen der Baumwolle und Uebersättigen der Flüssigkeit mit Citronensäure, wodurch ein carmoisinrother Niederschlag von Carthamin entsteht, Abgießen der Flüssigkeit, Auswaschen des Niederschlags auf einem Filter, Eintrocknenlassen, Zerreißen der Filter und Ausziehen der gefärbten Papierstücke mit starkem Alkohol, Abdestilliren des letztern und Trocknen des Rückstandes im luftleeren Raume über Schwefelsäure, wobei es sich in Krusten abscheidet, Uebergießen mit Wasser, ehe Alles eingetrocknet ist, wodurch ein gelber Körper gelöst wird, während das rothe Pigment rein zurückbleibt.

Die Eigenschaften des Carthamins sind folgende: Es bildet grünschillernde Krusten oder ein körniges, grünlich-metallisch glänzendes Pulver, in Wasser schwer, in Weingeist, besonders heißem, leichter löslich, in Aether unlöslich, nicht sauer, die alkalische Reaction einer Sodablösung nicht aufhebend. Die weingeistigen und wässerigen Lösungen verändern sich schnell, noch mehr ist dies der Fall mit den alkalischen Lösungen. Diese absorbiren Sauerstoff, der jedoch zu den ange deuteten Zersetzungen der Lösungen nicht nöthig erscheint. Concentrirte Schwefelsäure löst das Carthamin, das aber durch Wasser nicht aus der Lösung abgetrieben wird.

Die Elementaranalyse ergab im Mittel 56,9 Proc. C und 5,6 Proc. H, woraus man die Kohlfornel  $C_{14}H_8O_7$ , die 56,75 Proc. C und 5,4 Proc. H erfordert, berechnete. Dieselbe stimmt insofern nicht zu den Analysen, als sie einen geringern Kohlenstoffgehalt angiebt, als den in den Analysen wirklich gefundenen. Das Aequivalent drückt sie ebenfalls nicht aus, da die Bleiverbindungen, die einzig untersuchten, äußerst schwankende Zusammensetzung haben. Der mit Bleioxyd verbundene Farbstoff soll dieselbe Zusammensetzung haben wie der freie.

Daß die alkoholischen Lösungen des Carthamins sich schnell verändern, wurde erwähnt; sie gehen größtentheils in einen gelben, in Wasser löslichen Farbstoff über, der aber in Eigenschaften und Zusammensetzung von dem im Safflor schon fertig gebildeten stark abweicht. Seine Zusammensetzung läßt sich durch die Formel  $C_{14}H_7O_9$  ausdrücken; ein anderer gelber Körper, der sich durch Zersetzung des Carthamins in alkalischer Lösung bildete, hatte die Zusammensetzung  $C_{28}H_{17}O_{16}$  und die Lösung lieferte bei weiterer Zersetzung ein Bleisalz, in dem der organische Theil durch die Formel  $C_{14}H_7O_{10}$  ausdrückbar ist.

Wenn auch die gelben Farbstoffe, die durch Zersetzung des Carthamins erzeugt werden, wirklich nichts gemein haben sollten mit demjenigen, der sich im Safflor fertig gebildet findet, so geht doch aus Schlieper's Untersuchungen hervor, daß die einen wie der andere durch Sauerstoffaufnahme sich sehr leicht verändern. Alle die von Schlieper gefundenen und erzeugten gelben Pigmente sind sauerstoffreicher als das Carthamin. Wird die Elementarzusammensetzung dieser Körper, deren Äquivalent nicht bekannt ist, auf 24 Atome Kohlenstoff bezogen, d. h. die Schlieper'schen Analysen umgerechnet, so erhält man Formeln, die wenigstens darthun, daß es sich um einen fortgesetzten Oxydationsproceß handelt, ohne daß eine solche Rechnung den Resultaten ungewöhnlichen Zwang anthut. Mehr übrigens als eine Verflüchtigung des wahrscheinlichen Vorgangs, der wesentlich in Sauerstoffaufnahme zu suchen ist, soll damit nicht bezweckt sein.

Dem unveränderten Pflanzengelb giebt Schlieper die Formel  $C_{16}H_{10}O_{10}$ , die veränderthalbfacht  $C_{24}H_{15}O_{15}$  ist und um welche sich die anderen in folgender Weise gruppiren lassen:

	gefunden	berechnet	
A. Carthamin . . . . .	C 56,90 H 5,60	C 56,69 H 5,51	$C_{24}H_{14}O_{12} = A$
B. Gelb I. aus alkalischer Lösung des Carthamins }	C 52,95 H 5,60	C 53,13 H 5,53	$C_{24}H_{15}O_{14} = A + HO + O$
C. Natürliches Carthamin- gelb . . . . . }	—	—	$C_{24}H_{15}O_{15} = A + HO + O_2$
D. Dasselbe durch O-Zutritt verändert . . . . . }	C 54,43 H 4,54	C 55,38 H 4,61	$C_{24}H_{12}O_{13} = A - 2HO + O_2$
E. Gelb aus alkoholischer Carthaminlösung . . }	C 51,24 H 4,34	C 52,17 H 4,31	$C_{24}H_{12}O_{15} = A - 2HO + O_5$
F. Gelb II. aus alkalischer Carthaminlösung . . }	C 49,20 H 4,02	C 49,31 H 4,10	$C_{24}H_{12}O_{17} = A - 2HO + O_7$

Die technischen Präparate aus Safflor. Das sogenannte vegetabilische Roth (Rouge végétal), welches auch unter dem Namen spanisches, portugiesisches Roth, oder je nach der Unterlage, auf die es gestrichen ist, als Tellerroth, Tassenroth (Rouge en tasses, en assiettes) oder rouge en feuilles, wenn es auf Kartenblätter gestrichen ist, oder rouge en écailles, wenn es sich in Schuppegestalt findet, im Handel vorkommt, und welches mit Talkpulver gemengt unter dem Namen Fard de la Chine als Schminke dient, ist nichts Anderes als ein unvollkommen gereinigtes eingetrocknetes Carthamin. Diese Präparate werden sämmtlich in ganz ähnlicher Weise gemacht, wie oben für das Carthamin angegeben ist. Das Rämliche gilt für den

Safflorcarmin, der als dickflüssige kirschrothe Brühe vielfach im Handel vorkommt und namentlich von Seidefärbern für ein blaßes Kirschroth gebraucht wird, das in neuerer Zeit durch Fuchsinroth zuweilen ersetzt wird.

Die Darstellung des Safflorcarmins zerfällt in folgende Operationen:

1) Auswaschen des gelben Farbstoffes. Der Safflor, wenn in Ballen vorkommend etwas zerrupft, wird in eine Kufe, die doppelten Boden hat,

gebracht und mit einem durchlöcherten Deckel, auf den einige Steine gelegt werden, bedeckt. Den Zwischenraum zwischen dem eigentlichen und dem Siebboden bringt man mit einer Röhre in Verbindung, die Wasser aus einer die der Rufe übersteigenden Höhe zuführt, füllt die Rufe bis zum Rand mit Wasser (am besten weiches) und verdrängt dieses, sobald es gelb geworden, durch neues, das man nachfließen läßt, zu welchem Behuf am obern Rufenrand ein Ablaufrohr angebracht ist. So lange die Flüssigkeit noch gelb abläuft, wird das Nachfüllen von Wasser wiederholt.

2) Das Ausziehen des rothen Pigments geschieht, nachdem man den noch feuchten Safflor in eine andere flachere Rufe gebracht hat, durch Uebergießen mit soviel einer verdünnten Sodablösung, daß das Ganze einen dünnen Brei giebt. An krystallisirter Soda sind etwa 2 Proc. vom Safflorgewicht anzuwenden. Die teigartige Masse wird gut durchgearbeitet, die Flüssigkeit wird dadurch roth, der Safflor mehr gelb. Ist dies eingetreten, so wirft man den dünnen Teig in einen Holzkasten mit Lattenboden, der ganz mit grober Leinwand ausgeschlagen und über einer Holzrufe aufgestellt oder aufgehängt ist und arbeitet unter Zutuß von Wasser um, bis die rothe Lösung ganz in die untere Rufe abgelaufen.

3) Niederschlagen des Pigments auf Baumwolle. Man bringt auf je 100 Pfund Safflor 60 bis 80 Pfund grobes, vorher gut ausgekochtes Baumwollgarn in die Rufe mit der alkalischen rothen Lösung, indem man die Strähne dicht an einander hängt und wie beim Färben umwendet. Nach einiger Zeit nimmt man die Strähne heraus, wringt sie leicht über dem Bade aus und versetzt letzteres, nachdem man es durch einen Dampfstrom auf etwa 20° C. erwärmt hat, mit soviel Essig, bis es ganz schwach sauer geworden, hängt die Strähne wieder ein und läßt sie unter öfterem Umziehen 6 bis 8 Stunden darin. Man nimmt nach Verlauf dieser Zeit die rothen Garne heraus und zieht sie durch ein ganz schwaches Bad von Essigsäure und Wasser.

4) Abziehen des Pigments von der Baumwolle. Man bringt die Strähne in ein schwach alkalisches Bad, das auf 100 Pfund Safflor etwa 5 bis 8 Proc. Sodakryalle enthält, splüht darin um und läßt im Ganzen eine halbe Stunde einwirken. Die Lösung nimmt den Farbstoff auf, aber das Garn hält ebenfalls noch etwas zurück, deshalb bringt man es in eine zweite weit schwächere Sodablösung von 2 Proc. krystallisirter Soda auf 100 Safflor, wringt aus und splüht zuletzt durch laues Wasser.

5) Zweites Niederschlagen des Pigmentes. Man vereinigt die beiden alkalischen Flüssigkeiten und versetzt sie bis zu schwach saurer Reaction mit Essigsäure unter starkem Umrühren. Es scheidet sich der Farbstoff aus, setzt sich aber nur langsam zu Boden. Man hebt die obere klare Flüssigkeit von der untern rothen Schicht ab, rührt unter Zusatz von frischem Wasser um, läßt aufs Neue absetzen, um wieder die klare Lösung zu entfernen, und wiederholt dies mehrere Male, bis die Salze ausgewaschen sind.

Die Baumwolle wird fortwährend zu neuen Operationen gebraucht.

Auf dem angegebenen Wege wird ein sehr reiner Karmin erhalten. Einfacher ist es, die rothbraune Lösung des Safflorroths in Sodablösung sofort mit Säuren zu versetzen und den Farbstoff zu fällen, und nur die noch einigen Farb-

stoff zurückhaltende Brühe, die über dem Niederschlage steht, noch mehr angesäuert über Baumwolle zu schütten und im Fernern, wie oben beschrieben worden, zu behandeln.

Das Safflorroth hat die Eigenthümlichkeit, daß es sowohl auf Seide als auf Baumwolle, wo es indeß weniger gebraucht wird, blaskirschroth, ohne Dazwischenkunft von Beize, auffärbt (s. Cap. Rothfärben).

Ueber die Prüfung des Safflors und Safflorkarmins wird auf den Schluß des Abschnittes, Prüfung und Werthbestimmung der Farbmaterien verwiesen.

**Orlean.** Der Orlean (Roucou, Rocou, Uruku, Orenetto, Anotto, **22** Attalo, Terra orellana, hat noch mehrere andere Namen) wird im Deutschen immer Orlean, im Französischen Roucou genannt. Er besteht aus dem Marke oder zerriebenen Fleische, das die Fruchtkapsel des in Ost- und Westindien wild wachsenden Orleanbaumes, *Bixa Orellana* Lin., füllt und in welchem die erbsengroßen Samen liegen.

Man soll den Orlean gewinnen durch Entschälen der Früchte, Anrühren des Markes und der Samen mit Wasser und Stehenlassen während zehn Tagen, Durchtreiben durch Preßbeutel und Siebe, Abheben der klar gewordenen Flüssigkeit von dem breigen rothen Bodensatz, Eintragen des letztern in einen Kupferkessel und Verdampfen des Wassers, bis die rückständige Masse nur noch einen steifen Teig darstellt, der dann in schilfartige oder Pflanzblätter eingeschlagen und in Kisten, Fässer oder Körbe verpackt versandt wird, oder den man vollends austrocknet und in Kuchen formt. Es befinden sich namentlich zwei Sorten Orlean im Handel: ostindischer, der in Bengalen erzeugt wird, gewöhnlich trocken ist und als der bessere gilt, aber seltener ist, und südamerikanischer, zuweilen unter dem Namen spanischer Orlean angeboten, der aus Südamerika, namentlich aus der französischen Colonie Cayenne, über Bordeaux, Havre, Marseille, Lissabon nach Europa eingeführt wird. Er stellt je nach der einen oder andern Präparirweise eine weiche oder eine feste, zu Pulver zerreibliche Masse dar. Die Farbe des Orleans ist rothbraun, ziemlich lebhaft; der Geruch des frischen ist dem des Saftes der gelben Rüben ähnlich, während der Orlean des Handels oft unangenehm ammoniakalisch riecht, was von Befuchung mit Urin kommen soll, die man vornimmt, um dem Orlean das durch Verdunstung verminderte Gewicht und die lebhaftere Farbe wiederzugeben. Guter Orlean soll nach Girardin nicht mehr als 10 Proc. Asche enthalten, er ist aber häufig stark mit unverbrennlichen Substanzen verfälscht.

Im Vergleich zum Wassergehalt, der Marksubstanz, der Substanz der Blätter, worin er verpackt ist, zurückgebliebener Samenkörner, die er oft enthält, beträgt der eigentliche Farbstoff im Orlean sehr wenig, oft nicht mehr als 6 Proc.

In neuerer Zeit kommt eine Orleansorte aus Cayenne in Blechbüchsen von 7 bis 11 Kilogrammen Inhalt vor. Er bildet einen festen Teig mit 67 bis 70 Proc. Wassergehalt und hinterläßt nur 5 Proc. Asche. Sein Farbvermögen soll das Doppelte guten Orleans sein.

Girardin in Rouen berichtet von einem Verfahren du Monte'l's, das ein reineres und weit reichhaltigeres Product liefern soll, das im Handel vorkommt

und dem man den Namen *Bixin* gab, der, wie sogleich gezeigt werden soll, schon für etwas anderes vorhanden, darum übelgewählt ist. Das Verfahren ist nur theilweise bekannt, indem der wichtigste Theil desselben von Girardin als Geheimniß des Fabrikanten angegeben wird.

Der *Orlean* enthält zwei Farbstoffe, einen gelben und einen rothen, da aber die Droge als Ganzes in der Färberei gebraucht wird, fallen die damit erzeugbaren Farbtöne zwischen diese beiden Farben. Man braucht denselben zum sogenannten „*Aurora*“, einem feurigen Gelbroth, meist aber nur in Verbindung mit anderen Farbstoffen, und im Ganzen ist die Verwendung des *Orleans* eine nicht bedeutende.

Der gelbe, im *Orlean* enthaltene Farbstoff ist in Wasser löslich, der rothe nicht, man kann daher erstern durch Digestion und Auswaschen des *Orleanteiges* mit Wasser entfernen. Wird der mit Wasser behandelte Rückstand getrocknet, mit Weingeist ausgekocht, der gelöste Theil abfiltrirt und verdunstet und der Rückstand mit Aether aufgenommen, so bleibt nach dem Verdampfen des Aethers der rothe Farbstoff, der durch Behandeln mit wenig Weingeist und starkes Abkühlen der Lösung noch fremde Stoffe absetzt, während die filtrirte Lösung, mit Essigsäure versetzt, den reinern Farbstoff fallen läßt. *Kerndt*, von dem diese Darstellungsvorschrift herrührt, hat den ihm gebliebenen amorphen rothen Körper *Bixin* genannt und analysirt. Er gab ihm die Formel  $C_{16}H_{13}O_2$ . Dieser Körper ist aber, wie *Piccard* gezeigt hat, nicht rein. Dies geht daraus hervor, daß er aus dem ganz auf die angegebene Weise dargestellten Körper, den er mit ähnlichem Resultate wie *Kerndt* analysirte, eine terpeninartige und eine saure feste fette Substanz auschied. Es haben später *Bolley* und *Wyllius* die unbeeidigte Arbeit von *Piccard* aufgenommen und geben folgende Vorschrift zur Reindarstellung des reinen rothen Farbstoffes, für den der Name *Bixin* beibehalten werden kann.

Das Verfahren ist folgendes: Behandeln des *Cayenne-Orleans* mit Wasser, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gefärbt abläuft, Trocknen des Rückstandes, Kochen mit starkem Weingeist, Filtriren, Abdampfen des Filtrats, Digeriren des festen Rückstandes mit Aether, wodurch er in eine darin leichter lösliche und eine ziemlich schwer lösliche Substanz zerfällt. Der nach mehrmaligem Auskochen mit Aether gebliebene Rückstand ist ein zinnoberrother Körper, bei  $100^{\circ}C$ . noch nicht schmelzend. Dieser wird in Weingeist gelöst und mit weingeistiger Bleizuckerlösung versetzt; der entstehende Saft wird gesammelt, ausgewaschen, in Wasser vertheilt und Schwefelwasserstoff eingeleitet; der Niederschlag wird gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und nun mit starkem Weingeist ausgekocht. Die Lösung wird mit Wasser versetzt, der gefällte Farbstoff wird gesammelt und getrocknet.

Er ist zinnoberroth, unkrystallinisch, unter  $145^{\circ}C$ . nicht schmelzbar, verdünnte Salz- und Schwefelsäure sind ohne Wirkung, verdünnte Salpetersäure färbt ihn gelb, concentrirte erzeugt einen moschusartig riechenden Körper daraus. Kalter Weingeist und Aether lösen ihn wenig, heißer Weingeist leicht, Wasser fast gar nicht, alkalische Lösungen und Seifenwasser nehmen ziemlich viel davon auf.

Das Mittel zweier Analysen, die mit diesem Körper vorgenommen wurden, ergab  $C = 60,62$ ,  $H = 6,025$ ,  $O = 33,35$ , was sich durch die Formel

$C_{10}H_6O_4$  ausdrücken läßt. Das Aequivalent des Körpers konnte bis jetzt nicht bestimmt werden. Das Vizin gehört nach dem Obigen in die Reihe der harzartigen Farbstoffe.

### Die Farbstoffe der Kochenille und ähnlicher Insecten (Schilblausarten).

Die **Kochenille**, *Cochenille*, *cochineal*, *coccionella*, besteht aus den **23** getödteten getrockneten Weibchen einer in Mexico und Centralamerika einheimischen, aber auch an mehreren anderen Orten erfolgreich cultivirten Schilblausart, *coccus cacti*. Das Thier lebt auf verschiedenen Arten der Gattung *Opuntia*, namentlich *Opuntia decumana* der sogenannten Kopalpflanze, ferner *Op. Cactus*, *Op. Tucca*, *Op. monacantha*. Die Weibchen werden kurz vor der Zeit des Eierlegens gesammelt und getödtet, oder es geschieht dies mit den für die Zucht bestimmten, nachdem sie Eier gelegt haben. Das Tödteten geschieht in Mexico von den kleineren Kochenillezüchtern durch Eintauchen der in einen Sack gebrachten Thierchen in heißes Wasser, auf den größeren Kochenilleplantagen jedoch häufiger durch Einstellen der in geschlossene Körbe gefüllten Thiere in stark geheizte Räume, z. B. Backöfen. Theils die Periode, in welcher die Thiere gesammelt werden, theils die Art der Tödtung hat Einfluß auf das Aussehen der Kochenille. Zur Zeit der Eierausscheidung bildet sich an der Bauchseite des Thierchens ein grauer flockiger Staub, der die Eier einhüllt. Die in dieser Periode durch trockene Hitze getödteten Thierchen sind von beiden Seiten convex und haben silbergraue Farbe, man nennt diese Kochenille *Jaspeada*. Durch Eintauchen in heißes Wasser wird etwas Farbstoff ausgezogen, der sich beim Trocknen auf der Oberfläche des Thierchens abscheidet und ihm eine braunrothe Farbe giebt, diese Sorte heißt *Ronogrida*, oder im Englischen „foxy“ (fuchsig). Nach der Absonderung der Eier sollen die zur Zucht bestimmten Thierchen von den Landwirthen durch Blasen von dem grauen Staub, der vielleicht, wie Warren de la Rue meint, nur aus Excrementen des Thieres besteht, befreit werden, da man ihn der Entwidlung der Jungen für nachtheilig hält. Nach dem Auskriechen der Jungen werden die Weibchen gesammelt und getödtet, sie haben schwarze Farbe (*Nogra*) und schalige Form. Es ist irrig, wenn man glaubt, aus der Farbe der Kochenille auf ihre Güte schließen zu können.

Man unterscheidet in Mexico *grana fina* oder *grana mestoque* (*domestica*?), die größeren in den Kopalplantagen gezüchteten Thiere, und *grana silvestra*, die wilde Kochenille, die minder geschätzt ist; die sogenannte *granilla* scheint solche wilde Kochenille zu sein. Unter dem Namen *Zacatille* kommen in Frankreich einige Kochenilleforten vor, welche man im Ganzen als eine geringere Qualität der *Mesteque* ansehen kann. Sie soll aus Thierchen bestehen, die erst nach der Brut getödtet sind.

Man reinigt die in Suronen aus Mexico, Honduras, Lima u. s. w. nach Europa gebrachte Kochenille in den Seehäfen, die den Zwischenhandel betreiben, so namentlich in London, durch Sieben. Die sogenannten *Garblings* sind die aus Trümmern der Thierchen bestehenden abgeseihten Theile.

Außer México, Honduras und Lima wird auf Java, wohin dieses Thierchen erst 1836 eingeführt worden, ferner auf Teneriffa und endlich in Algier ziemlich viele Kocchenille gezogen. Der Verbrauch der Kocchenille hat aber sehr gelitten durch das Anilinroth, das in der Seide- und Wollgarnfärberei, ferner im Baumwolldruck an ihrer Stelle vielfach gebraucht wird; sie wird jedoch zum Scharlach- und Carmoisinfärben von Wolltuch kaum je durch andere Farben verdrängt werden.

In der Kocchenille ist von John gefunden worden:

Rother Farbstoff (Coccusroth) und Wasser . . . . .	50,0
Thierleim . . . . .	10,5
Thierschleim . . . . .	14,0
Wachsartiges Fett . . . . .	10,0
Häutige Theile . . . . .	14,0
Ehlorkalium, Ehlorammonium, phosphorsaure Kalkerde, Zinkerde, Eisenoxyd . . . . .	1,5
	<hr/>
	100,0

Wenn auch der Grad der Reinheit des gefundenen Pigments jedenfalls unsicher, und dasselbe weit entfernt ist als Karminsäure (s. unten) angesehen werden zu können, und zu wünschen wäre, es wären die Thierleim und Thierschleim genannten Stoffe genauer charakterisirt, so hat diese Untersuchung doch den Nutzen, daß sie einige Anleitung und Aufschluß giebt beim Auffuchen des Weges zur Reindarstellung des Farbstoffes.

Pelletier und Caventon zogen aus der Kocchenille zuerst mit Aether die fetten Substanzen aus, sodann mit Alkohol die Hauptmasse des Farbstoffes, den sie durch Versezen mit Aether, worin noch Fett gelöst blieb, während der Farbstoff gefällt wurde, reinigten. Er enthielt nicht unwesentliche Mengen Stickstoff. Die Kocchenille enthält einen eigenthümlichen, nicht mit Leim und nicht mit Fibrin oder Eiweiß identischen stickstoffhaltigen Körper, der dem Farbstoff, wie Warren de la Rue nachwies, hartnäckig anhängt.

Er fand ebenfalls eine eigenthümliche stickstoffhaltige Materie, die er zwar nicht ganz vollständig untersuchte, aber gemäß gewisser daran wahrgenommenen Eigenschaften für Tyrosin hält.

Der Farbstoff der Kocchenille, der den Namen Coccusroth oder Karmin trug, ist zum ersten Male unter dem Namen Karminsäure von Warren de la Rue rein dargestellt worden. Als das beste Verfahren, dieselbe rein zu gewinnen, giebt er das Nachfolgende an. Er fand, daß größere Mengen Kocchenille bessere Resultate geben als kleinere. Es werden 3 Pfund Kocchenille zerrieben, mit 60 Liter destillirtem Wasser etwa 20 Minuten lang gelocht, der Absud durch ein Tuch gegossen, und nachdem er eine Viertelstunde ruhig gestanden, decantirt. Zu der noch heißen klaren Lösung wird eine Lösung von Bleizucker in essigsaurem Wasser, die auf sechs Gewichtstheile Bleizucker einen Gewichtstheil starker Essigsäure enthält, zugefügt und der Bleilack, welcher sehr voluminös ist, mit siedendem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat mit Quecksilberchlorid nur noch schwach opalisirt. Sodann wird er in destillirtem Wasser suspendirt und durch einen starken Strom von Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Einleiten von Schwefelwasserstoff muß so



lange fortgesetzt werden, als man noch bemerkt, daß die rothe Lösung über dem Niederschlage bei längerem Stehen entfärbt wird. Nach vollständiger Zerlegung des Bleilades wird filtrirt, das Filtrat zur Syrupdicke verdampft und bei einer  $38^{\circ}\text{C}$ . nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. Diese Substanz nennt Warren de La Rue rothe Karminsäure, und die Reinigung nimmt er auf folgende Weise vor: Er löst die rothe Säure, fällt mit Bleizuckerlösung und wäscht aus wie oben, etwa  $\frac{3}{4}$  des Niederschlages vertheilt er in Wasser und zerlegt diesen Theil mit Schwefelwasserstoff, filtrirt die Lösung ab, dampft zur Syrupconsistenz ein und trocknet vollends bei geringer Temperatur. Die getrocknete Karminsäure löst er in kaltem absoluten Alkohol, filtrirt von dem unlöslichen ab und versetzt diese Lösung mit dem zurückgelassenen Viertel des Bleilades und kocht mehrere Stunden damit. Dadurch wird die Phosphorsäure an Bleioxyd gebunden und äquivalente Mengen Karminsäure frei gemacht. Es wird heiß filtrirt, der Alkohol abdestillirt, die syrupdicke Masse über Schwefelsäure vollends eingetrocknet. Das Präparat ist auf Phosphorsäure und Stickstoffgehalt zu prüfen, es läßt sich auf angegebenem Wege ein reines Product erhalten. Ist es noch nicht rein, so wird etwa ein Achtel der Säure in Wasser gelöst, mit Bleizucker niederschlagen und gut ausgewaschen, der ziemlich getrocknete Niederschlag sodann in die Lösung der übrigen  $\frac{7}{8}$  der Säure in absolutem Alkohol eingetragen und einige Stunden lang heiß digerirt. Nach dem Filtriren wird die alkoholische Lösung mit dem sechsfachen Volumen reinem Aether vermischt, der eine voluminöse Substanz fällt, die ätheralkoholische Lösung wird filtrirt, durch Abdampfen concentrirt und im luftleeren Raume getrocknet. Diese Darstellung der Karminsäure in ganz reinem Zustande dreht sich um die Ausscheidung der stickstoffhaltigen Materie und der Phosphorsäure.

Die Karminsäure stellt eine purpurbraune, zerreibliche, bei feiner Zertheilung schönrothe, unter dem Mikroskop durchsichtig erscheinende Masse dar, die in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, in Aether aber wenig löslich ist. Es wird die alkoholische Lösung reiner Säure von Aether nicht gefällt, enthält sie von der stickstoffhaltigen Substanz, so fällt viel Farbstoff mit dieser durch Aetherzusatz nieder. Concentrirte Salzsäure und Salpetersäure lösen sie ohne Zerlegung. Ueber  $136^{\circ}\text{C}$ . erhitzt, schwillt sie auf und wird unter Entwicklung einer sauern Flüssigkeit zersezt. Bei Rothglühhitze soll sie rothe, sich condensirende Dämpfe entwickeln (?). Ihre wässrige Lösung reagirt schwach sauer und absorbirt nicht Sauerstoff, sie wird von Alkalien purpurroth gefärbt, von alkalischen Erden mit der gleichen Farbe gefällt, ganz ebenso durch die essigsauren Salze von Kupfer, Zink und Zinn. Alaunlösung unter Zufügung von etwas Ammoniak fällt sie karminroth. Durch Salpetersäure wird sie unter Entwicklung salpetriger Säure in Oxalsäure und Nitrococcusäure umgewandelt. Diese ist von gelber Farbe, in rhombischen Platten krystallisirend, löslich in Wasser, Weingeist und Aether, nach der Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_{18}$  zusammengesetzt und bildet in Wasser lösliche Salze, die beim Erhitzen detoniren.

Die Elementaranalyse der Karminsäure ergab im Mittel von acht Bestimmungen 53,51 Proc. C und 5,07 Proc. H. Es leitet sich daraus die Formel  $\text{C}_{78}\text{H}_{14}\text{O}_{16}$  ab, die jedoch kaum als Ausdruck des Aequivalents der Karminsäure

angesehen werden darf, da dieselbe nicht constante Verbindungen mit Metalloxyden eingeht und andere Mittel der Aequivalentbestimmung bis jetzt nicht aufgefunden sind.

Schützenberger hat eine nach ähnlicher Weise wie die von Warren de la Rue dargestellte Substanz aus der Kochenille durch Anwendung von Aetheralkohol in zwei verschiedene Stoffe zerlegt, wovon er dem einen, welchen er Karminsäure nennt, die Zusammensetzung  $C_{18}H_8O_{10}$ , dem andern, der Oxykarminsäure, die Zusammensetzung  $C_{18}H_8O_{14}$  zuschreibt. Es muß aber bemerkt werden, daß er neben den genannten zwei Säuren noch dazwischen liegende mit (12 und 13 Sauerstoff) anzunehmen genöthigt ist.

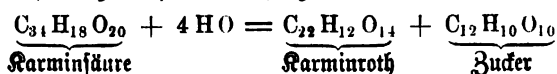
Eine neuere, viel Licht über den Farbstoff der Kochenille verbreitende Arbeit ist von Blasiewicz und Grabowsky ausgeführt worden, deren wesentlichster Inhalt folgender ist.

Die Karminsäure wird durch verdünnte Schwefelsäure beim Kochen, ohne daß Farbenveränderung stattfindet, gespalten. Man versetzt die schwefelsaure Flüssigkeit vorsichtig mit kohlensaurem Baryt, bis nicht nur das Brausen aufhört, sondern auch die Flüssigkeit violett wird, und der kohlensaure Baryt beginnt etwas Farbstoff niederzureißen. Es wird schnell filtrirt und das Filtrat mit Bleizucker versetzt. Der entstehende Niederschlag enthält den Farbstoff, das Filtrat einen Zucker. Letzteres wird mit Schwefelwasserstoff behandelt; durch Abfiltriren der Flüssigkeit vom Schwefelblei, Eindampfen ersterer, zuletzt unter der Luftpumpe wird ein Syrup erhalten, der freien Zucker und etwas Zuckerbaryt enthält. Die Zusammensetzung des letztern entspricht der Formel  $C_{12}H_9BaO_{10}$ . Der Zucker wird beim Trocknen nicht fest, nach sechsständigem Trocknen in der Wärme erhält man ihn mit einem Wassergehalt, der  $C_{12}H_8O_8$  entspricht.

Der Heilack wird nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt und mit ganz verdünnter Salzsäure zerlegt. Man filtrirt, leitet in die rothe Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, filtrirt vom Schwefelblei ab und dampft bei ganz gelinder Wärme ein. Der Rückstand wird gelöst, einige darin schwebende Flocken durch Filtration getrennt und die erhaltene Flüssigkeit unter der Luftpumpe verdunstet.

Der Körper wurde Karminroth genannt, er bildet eine dunkel purpurrothe, glänzende, grünlich metallisch schimmernde Masse, deren Pulver zinnoberroth ist. Derselbe ist wenig hygroskopisch, löst sich in Alkohol, nicht in Aether. Durch alkoholische Kalilösung entsteht in der weingeistigen Lösung desselben ein violetter Niederschlag, eine Kaliumverbindung, deren Lösung mit Chlorbarium und Chlorcalcium die entsprechenden Verbindungen liefert, welche amorph und dunkelviolett sind. Die Zusammensetzung des Karminroths aus Analysen des freien Körpers und seiner Salze abgeleitet entspricht der Formel  $C_{22}H_{12}O_{14}$ .

Wird die Karminsäure — das Glucosid — als  $C_{34}H_{18}O_{20}$  angesehen, so stellt sich die Spaltung durch die Gleichung dar:



Ein Reductionsproduct des Karminroths durch nasirenden Wasserstoff ist sehr veränderlich und schwer analysirbar. Mit Kalilösung eingedampft, bis die

Farbe der Lösung goldgelb geworden ist, und durch Abfättigen mit Schwefelsäure und Schütteln mit Aether erhält man einen krystallinischen strohgelben Körper, Coccinin, dessen alkalische Lösung an der Luft purpurfarben wird, während Ammoniak eine tief violette Farbe liefert. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Coccinin gelb, nach Zusatz von Braunstein indigblau. Natriumamalgam liefert eine dunkel grasgrüne, Eisenchlorid eine rothe Lösung. Die einstweilen als wahrscheinlich anzunehmende Zusammensetzung des Coccinins ist  $C_{28}H_{12}O_{10}$ .

Die technischen Präparate aus der Kochenille. Dieselben sind nur geringern Theils solche, die dem Färber oder Zeugdrucker dienen; der Karmin, die Karminlade sind z. B. nur als Malerfarben zu Anstrichen u. s. w. brauchbar, werden aber wenigstens übersichtlich hier abgehandelt, weil ihre Darstellung Licht auf die Natur des Pigments wirft; Ausführlicheres über Lackfarben s. Band VI. Gruppe 5.

Karmin, die feurigste hochrothe Farbe, die man kennt, ist als mehr oder minder reine Karminsäure zu betrachten, da neben Farbstoff nur sehr wenig thierische stickstoffhaltige Substanz und zuweilen etwas Alaunerde darin enthalten ist. Die Darstellung desselben beruht auf der Wahrnehmung, daß klare wässrige Kochenilleabkochungen unter Zusatz geringer Mengen saurer oder salzartiger Körper bei längerem Stehen sich unter Auscheidung höchst fein vertheilten Pigments trüben. In einer solchen Abkochung, die beim Vermischen mit größerer Menge Alaunlösung klar bleibt, zeigt sich nach Zusatz von ganz wenig Alaunlösung nach einiger Zeit eine rothe Abscheidung, die etwas Alaunerde enthält. Es scheint, daß andere Salze wie Salpeter oder Sauerklee Salz eine ähnliche Wirkung, d. h. ein Abscheiden des Pigments, jedoch ohne Aufnahme der metallischen Basis, hervorbringen.

Etwas Anderes ist es und ganz dasselbe, was bei der Lackfarbenfabrikation vorgeht, wenn Alaunlösung mit der Farbstoffabkochung gemischt und mit eiyem Alkali gefällt wird. Karmin auf diese Weise dargestellt, wird sich sehr den Karminladen nähern.

Es soll, was indessen doch zweifelhaft ist, das Licht bei Auscheidung des Karmins von wesentlichem Einflusse sein, klares Sonnenlicht sei günstiger als gebrochenes.

Einige Vorschriften zur Karminbereitung sind:  $\frac{1}{2}$  Pfund Kochenille wird mit 18 Pfund weichem Wasser gekocht, der kochenden Flüssigkeit 1 Loth gepulverter Alaun zugesetzt, noch ganz kurze Zeit gekocht, filtrirt, das Filtrat in flache Schalen gefüllt und ruhig hingestellt, wobei sich nach 2 bis 3 Tagen Karmin abscheidet. Die Flüssigkeit wird abgehoben, der Niederschlag gesammelt; erstere giebt, nochmals längere Zeit ruhig gestellt, einen neuen Niederschlag von geringerer Qualität. Ausbeute 1 bis 2 Loth.

Ähnlich ist folgende Vorschrift: Kochen von  $\frac{1}{2}$  Pfund gepulverter Kochenille mit 8 Pfund weichem Wasser, Zusetzen von 1 Loth Weinstein nach mehrminütlichem Fortsetzen des Kochens, Zusetzen von  $1\frac{1}{2}$  Loth gepulvertem Alaun und noch kurze Zeit Kochen, Filtriren, Ausgießen in flache Gefäße zum Absetzen des Karmins.

die Vermuthung aus, das Safflorgelb sei ein unkrystallisirbares „Melin“, d. h. das ziemlich verbreitete Pflanzengelb, das als der Farbstoff verschiedener zum Gelbfärben dienender Substanzen anzusehen ist; eine übrigens nach vergleichender Untersuchung von Volle) als unrichtig bezeichnete Annahme.

Das Carthamin oder das rothe Safflorpigment (früher Carthaminsäure) wird dargestellt durch Uebergießen des mit Wasser ausgewaschenen Safflors mit einer Sodablösung, die 15 Proc. krystallisirtes kohlensaures Natron enthält, Anrühren zu steifem Brei und Stehenlassen während mehrerer Stunden, Abpressen der rothen Flüssigkeit von dem gelb gewordenen Safflor, Sättigen der erstern mit Essigsäure, Einlegen von Baumwolle, auf die sich das Pigment niederschlägt, wenn man allmählig die alkalische Reaction der Lösung durch Säure aufzuheben sucht; Herausnehmen der Baumwolle nach 24 Stunden, Abwaschen in Wasser, Einlegen derselben in eine zweite Sodablösung von 5 Proc. krystallisirtem kohlensauren Natron, Beisammenlassen während einer halben Stunde, Herausnehmen der Baumwolle und Uebersättigen der Flüssigkeit mit Citronensäure, wodurch ein carmoisinrother Niederschlag von Carthamin entsteht, Abgießen der Flüssigkeit, Auswaschen des Niederschlags auf einem Filter, Eintrocknenlassen, Zerreißen der Filter und Ausziehen der gefärbten Papierstücke mit starkem Alkohol, Abdestilliren des letztern und Trocknen des Rückstandes im luftleeren Raume über Schwefelsäure, wobei es sich in Krusten abscheidet, Uebergießen mit Wasser, ehe Alles eingetrocknet ist, wodurch ein gelber Körper gelöst wird, während das rothe Pigment rein zurückbleibt.

Die Eigenschaften des Carthamins sind folgende: Es bildet grünschillernde Krusten oder ein körniges, grünlich-metallisch glänzendes Pulver, in Wasser schwer, in Weingeist, besonders heißem, leichter löslich, in Aether unlöslich, nicht sauer, die alkalische Reaction einer Sodablösung nicht aufhebend. Die weingeistigen und wässerigen Lösungen verändern sich schnell, noch mehr ist dies der Fall mit den alkalischen Lösungen. Diese absorbiren Sauerstoff, der jedoch zu den ange deuteten Zersetzungen der Lösungen nicht nöthig erscheint. Concentrirte Schwefelsäure löst das Carthamin, das aber durch Wasser nicht aus der Lösung abgetrieben wird.

Die Elementaranalyse ergab im Mittel 56,9 Proc. C und 5,6 Proc. H, woraus man die Kohlfornel  $C_{14}H_8O_7$ , die 56,75 Proc. C und 5,4 Proc. H erfordert, berechnete. Dieselbe stimmt insofern nicht zu den Analysen, als sie einen geringern Kohlenstoffgehalt anzeigt, als ben in den Analysen wirklich gefundenen. Das Aequivalent drückt sie ebenfalls nicht aus, da die Bleiverbindungen, die einzig untersuchten, äußerst schwankende Zusammensetzung haben. Der mit Bleioxyd verbundene Farbstoff soll dieselbe Zusammensetzung haben wie der freie.

Daß die alkoholischen Lösungen des Carthamins sich schnell verändern, wurde erwähnt; sie gehen größtentheils in einen gelben, in Wasser löslichen Farbstoff über, der aber in Eigenschaften und Zusammensetzung von dem im Safflor schon fertig gebildeten stark abweicht. Seine Zusammensetzung läßt sich durch die Formel  $C_{14}H_7O_9$  ausdrücken; ein anderer gelber Körper, der sich durch Zersetzung des Carthamins in alkalischer Lösung bildete, hatte die Zusammensetzung  $C_{28}H_{17}O_{16}$  und die Lösung lieferte bei weiterer Zersetzung ein Bleisalz, in dem der organische Theil durch die Formel  $C_{14}H_7O_{10}$  ausdrückbar ist.

Wenn auch die gelben Farbstoffe, die durch Zersetzung des Carthamins erzeugt werden, wirklich nichts gemein haben sollten mit demjenigen, der sich im Safflor fertig gebildet findet, so geht doch aus Schlieper's Untersuchungen hervor, daß die einen wie der andere durch Sauerstoffaufnahme sich sehr leicht verändern. Alle die von Schlieper gefundenen und erzeugten gelben Pigmente sind sauerstoffreicher als das Carthamin. Wird die Elementarzusammensetzung dieser Körper, deren Aequivalent nicht bekannt ist, auf 24 Atome Kohlenstoff bezogen, d. h. die Schlieper'schen Analysen umgerechnet, so erhält man Formeln, die wenigstens darthun, daß es sich um einen fortgesetzten Oxydationsproceß handelt, ohne daß eine solche Rechnung den Resultaten ungewöhnlichen Zwang anthut. Mehr übrigens als eine Verfinnlichung des wahrscheinlichen Vorgangs, der wesentlich in Sauerstoffaufnahme zu suchen ist, soll damit nicht bezweckt sein.

Dem unveränderten Pflanzengelb giebt Schlieper die Formel  $C_{16}H_{16}O_{10}$ , die veränderthalbfacht  $C_{24}H_{15}O_{15}$  ist und um welche sich die anderen in folgender Weise gruppiren lassen:

	gefunden	berechnet	
A. Carthamin . . . . .	C 56,90 H 5,60	C 56,69 H 5,51	$C_{24}H_{14}O_{12} = A$
B. Gelb I. aus alkalischer Lösung des Carthamins }	C 52,95 H 5,60	C 53,13 H 5,53	$C_{24}H_{15}O_{14} = A + HO + O$
C. Natürliches Carthamin- gelb . . . . . }	—	—	$C_{24}H_{15}O_{15} = A + HO + O_2$
D. Dasselbe durch O-Zutritt verändert . . . . . }	C 54,43 H 4,54	C 55,38 H 4,61	$C_{24}H_{12}O_{13} = A - 2HO + O_2$
E. Gelb aus alkoholischer Carthaminlösung . . . }	C 51,24 H 4,34	C 52,17 H 4,31	$C_{24}H_{12}O_{15} = A - 2HO + O_5$
F. Gelb II. aus alkalischer Carthaminlösung . . . }	C 49,20 H 4,02	C 49,31 H 4,10	$C_{24}H_{12}O_{17} = A - 2HO + O_7$

Die technischen Präparate aus Safflor. Das sogenannte vegetabilische Roth (Rouge végétal), welches auch unter dem Namen spanisches, portugiesisches Roth, oder je nach der Unterlage, auf die es gestrichen ist, als Tellerroth, Tassenroth (Rouge en tasses, en assiettes) oder rouge en feuilles, wenn es auf Kartenblätter gestrichen ist, oder rouge en écailles, wenn es sich in Schuppengestalt findet, im Handel vorkommt, und welches mit Talkpulver gemengt unter dem Namen Fard de la Chine als Schminke dient, ist nichts Anderes als ein unvollkommen gereinigtes eingetrocknetes Carthamin. Diese Präparate werden sämmtlich in ganz ähnlicher Weise gemacht, wie oben für das Carthamin angegeben ist. Das Nämlliche gilt für den

Safflorcarmin, der als dickflüssige kirschrothe Brühe vielfach im Handel vorkommt und namentlich von Seidefärbern für ein blaßes Kirschroth gebraucht wird, das in neuerer Zeit durch Fuchsinroth zuweilen ersetzt wird.

Die Darstellung des Safflorcarmins zerfällt in folgende Operationen:

1) Auswaschen des gelben Farbstoffes. Der Safflor, wenn in Ballen vorkommend etwas zerrupft, wird in eine Kufe, die doppelten Boden hat,

gebracht und mit einem durchlöchernten Deckel, auf den einige Steine gelegt werden, bedeckt. Den Zwischenraum zwischen dem eigentlichen und dem Siebboden bringt man mit einer Röhre in Verbindung, die Wasser aus einer die der Rufe übersteigenden Höhe zuführt, füllt die Rufe bis zum Rand mit Wasser (am besten weiches) und verdrängt dieses, sobald es gelb geworden, durch neues, das man nachfließen läßt, zu welchem Behuf am obern Rufenrand ein Ablaufrohr angebracht ist. So lange die Flüssigkeit noch gelb abläuft, wird das Nachfüllen von Wasser wiederholt.

2) Das Ausziehen des rothen Pigments geschieht, nachdem man den noch feuchten Safflor in eine andere flachere Rufe gebracht hat, durch Uebergießen mit soviel einer verdünnten Sodablösung, daß das Ganze einen dünnen Brei giebt. An krystallisirter Soda sind etwa 2 Proc. vom Safflorgewicht anzuwenden. Die teigartige Masse wird gut durchgearbeitet, die Flüssigkeit wird dadurch roth, der Safflor mehr gelb. Ist dies eingetreten, so wirft man den dünnen Teig in eine Holzkasten mit Lattenboden, der ganz mit grober Leinwand ausgeschlagen und über einer Holzrufe aufgestellt oder aufgehängt ist und arbeitet unter Zufluß von Wasser um, bis die rothe Lösung ganz in die untere Rufe abgelassen.

3) Niederschlagen des Pigments auf Baumwolle. Man bringt auf je 100 Pfund Safflor 60 bis 80 Pfund grobes, vorher gut ausgekochtes Baumwollgarn in die Rufe mit der alkalischen rothen Lösung, indem man die Strähne dicht an einander hängt und wie beim Färben umwendet. Nach einiger Zeit nimmt man die Strähne heraus, wringt sie leicht über dem Bade aus und versetzt letzteres, nachdem man es durch einen Dampfstrom auf etwa 20° C. erwärmt hat, mit soviel Essig, bis es ganz schwach sauer geworden, hängt die Strähne wieder ein und läßt sie unter öfterem Umziehen 6 bis 8 Stunden darin. Man nimmt nach Verlauf dieser Zeit die rothen Garne heraus und zieht sie durch ein ganz schwaches Bad von Essigsäure und Wasser.

4) Abziehen des Pigments von der Baumwolle. Man bringt die Strähne in ein schwach alkalisches Bad, das auf 100 Pfund Safflor etwa 5 bis 8 Proc. Sodakryalle enthält, spült darin um und läßt im Ganzen eine halbe Stunde einwirken. Die Lösung nimmt den Farbstoff auf, aber das Garn hält ebenfalls noch etwas zurück, deshalb bringt man es in eine zweite weit schwächere Sodablösung von 2 Proc. krystallisirter Soda auf 100 Safflor, wringt aus und spült zuletzt durch laues Wasser.

5) Zweites Niederschlagen des Pigmentes. Man vereinigt die beiden alkalischen Flüssigkeiten und versetzt sie bis zu schwach saurer Reaction mit Essigsäure unter starkem Umrühren. Es scheidet sich der Farbstoff aus, setzt sich aber nur langsam zu Boden. Man hebt die obere klare Flüssigkeit von der untern rothen Schicht ab, rührt unter Zusatz von frischem Wasser um, läßt aufs Neue absetzen, um wieder die klare Lösung zu entfernen, und wiederholt dies mehrere Male, bis die Salze ausgewaschen sind.

Die Baumwolle wird fortwährend zu neuen Operationen gebraucht.

Auf dem angegebenen Wege wird ein sehr reiner Karmin erhalten. Einfacher ist es, die rothbraune Lösung des Safflorroths in Sodablösung sofort mit Säuren zu versetzen und den Farbstoff zu fällen, und nur die noch einigen Farb-

stoff zurückhaltende Bräthe, die über dem Niederschlage steht, noch mehr angesäuert über Baumwolle zu schütten und im Fernern, wie oben beschrieben worden, zu behandeln.

Das Safflorroth hat die Eigenthümlichkeit, daß es sowohl auf Seide als auf Baumwolle, wo es indeß weniger gebraucht wird, blaßfirschroth, ohne Dazwischenkunft von Weize, auffärbt (s. Cap. Rothfärben).

Ueber die Prüfung des Safflors und Safflortarmins wird auf den Schluß des Abschnittes, Prüfung und Werthbestimmung der Farbmaterialien verwiesen.

**Orlean.** Der Orlean (Roucou, Rocou, Uruku, Orenetto, Anotto, **22** Attalo, Terra orellana, hat noch mehrere andere Namen) wird im Deutschen immer Orlean, im Französischen Roucou genannt. Er besteht aus dem Marke oder zerriebenen Fleische, das die Fruchtkapsel des in Ost- und Westindien wild wachsenden Orleanbaumes, *Bixa Orellana* Lin., füllt und in welchem die erbsengroßen Samen liegen.

Man soll den Orlean gewinnen durch Entschälen der Früchte, Ausröhren des Markes und der Samen mit Wasser und Stehenlassen während zehn Tagen, Durchtreiben durch Preßbeutel und Siebe, Abheben der klar gewordenen Flüssigkeit von dem breiigen rothen Bodensatz, Eintragen des letztern in einen Kupferkessel und Verdampfen des Wassers, bis die rückständige Masse nur noch einen steifen Teig darstellt, der dann in schiffartige oder Pisangblätter eingeschlagen und in Kisten, Fässer oder Körbe verpackt versandt wird, oder den man vollends austrocknet und in Kuchen formt. Es befinden sich namentlich zwei Sorten Orlean im Handel: ostindischer, der in Bengalen erzeugt wird, gewöhnlich trocken ist und als der bessere gilt, aber seltener ist, und südamerikanischer, zuweilen unter dem Namen spanischer Orlean angeboten, der aus Südamerika, namentlich aus der französischen Colonie Cayenne, über Bordeaux, Havre, Marseille, Lissabon nach Europa eingeführt wird. Er stellt je nach der einen oder andern Präparirweise eine weiche oder eine feste, zu Pulver zerreibliche Masse dar. Die Farbe des Orleans ist rothbraun, ziemlich lebhaft; der Geruch des frischen ist dem des Saftes der gelben Rüben ähnlich, während der Orlean des Handels oft unangenehm ammoniakalisch riecht, was von Befruchtung mit Urin kommen soll, die man vornimmt, um dem Orlean das durch Verdunstung verminderte Gewicht und die lebhaftere Farbe wiederzugeben. Guter Orlean soll nach Girardin nicht mehr als 10 Proc. Asche enthalten, er ist aber häufig stark mit unverbrennlichen Substanzen verfälscht.

Im Vergleich zum Wassergehalt, der Marksubstanz, der Substanz der Blätter, worin er verpackt ist, zurückgebliebener Samenkörner, die er oft enthält, beträgt der eigentliche Farbstoff im Orlean sehr wenig, oft nicht mehr als 6 Proc.

In neuerer Zeit kommt eine Orleansorte aus Cayenne in Blechbüchsen von 7 bis 11 Kilogrammen Inhalt vor. Er bildet einen festen Teig mit 67 bis 70 Proc. Wassergehalt und hinterläßt nur 5 Proc. Asche. Sein Farbvermögen soll das Doppelte guten Orleans sein.

Girardin in Rouen berichtet von einem Verfahren du Montel's, das ein reineres und weit reichhaltigeres Product liefern soll, das im Handel vorkommt

und dem man den Namen *Bixin* gab, der, wie sogleich gezeigt werden soll, schon für etwas anderes vorhanden, darum übelgewählt ist. Das Verfahren ist nur theilweise bekannt, indem der wichtigste Theil desselben von Girardin als Geheimniß des Fabrikanten angegeben wird.

Der *Orlean* enthält zwei Farbstoffe, einen gelben und einen rothen, da aber die Droque als Ganzes in der Färberei gebraucht wird, fallen die damit erzeugbaren Farbentöne zwischen diese beiden Farben. Man braucht denselben zum sogenannten „*Aurora*“, einem feurigen Gelbroth, meist aber nur in Verbindung mit anderen Farbstoffen, und im Ganzen ist die Verwendung des *Orleans* eine nicht bedeutende.

Der gelbe, im *Orlean* enthaltene Farbstoff ist in Wasser löslich, der rothe nicht, man kann daher erstern durch Digestion und Auswaschen des *Orleanteiges* mit Wasser entfernen. Wird der mit Wasser behandelte Rückstand getrocknet, mit Weingeist ausgekocht, der gelöste Theil abfiltrirt und verdunstet und der Rückstand mit Aether aufgenommen, so bleibt nach dem Verdampfen des Aethers der rothe Farbstoff, der durch Behandeln mit wenig Weingeist und starkes Abkühlen der Lösung noch fremde Stoffe absetzt, während die filtrirte Lösung, mit Essigsäure versetzt, den reinern Farbstoff fallen läßt. Kerndt, von dem diese Darstellungsvorschrift herrührt, hat den ihm gebliebenen amorphen rothen Körper *Bixin* genannt und analysirt. Er gab ihm die Formel  $C_{16}H_{13}O_2$ . Dieser Körper ist aber, wie Piccard gezeigt hat, nicht rein. Dies geht daraus hervor, daß er aus dem ganz auf die angegebene Weise dargestellten Körper, den er mit ähnlichem Resultate wie Kerndt analysirte, eine terpeninartige und eine saure feste fette Substanz ausschied. Es haben später Volley und Mylius die unbeeidigte Arbeit von Piccard aufgenommen und geben folgende Vorschrift zur Reindarstellung des reinen rothen Farbstoffes, für den der Name *Bixin* beibehalten werden kann.

Das Verfahren ist folgendes: Behandeln des *Cayenne-Orleans* mit Wasser, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gefärbt abläuft, Trocknen des Rückstandes, Kochen mit starkem Weingeist, Filtriren, Abdampfen des Filtrats, Digeriren des festen Rückstandes mit Aether, wodurch er in eine darin leichter lösliche und eine ziemlich schwer lösliche Substanz zerfällt. Der nach mehrmaligem Auskochen mit Aether gebliebene Rückstand ist ein zinnoberrother Körper, bei  $100^{\circ}C$ . noch nicht schmelzend. Dieser wird in Weingeist gelöst und mit weingeistiger Bleizuckerlösung versetzt; der entstehende Laß wird gesammelt, ausgewaschen, in Wasser vertheilt und Schwefelwasserstoff eingeleitet; der Niederschlag wird gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und nun mit starkem Weingeist ausgekocht. Die Lösung wird mit Wasser versetzt, der gefällte Farbstoff wird gesammelt und getrocknet.

Er ist zinnoberroth, unkrystallinisch, unter  $145^{\circ}C$ . nicht schmelzbar, verdünnte Salz- und Schwefelsäure sind ohne Wirkung, verdünnte Salpetersäure färbt ihn gelb, concentrirte erzeugt einen moschusartig riechenden Körper daraus. Kalter Weingeist und Aether lösen ihn wenig, heißer Weingeist leicht, Wasser fast gar nicht, alkalische Lösungen und Seifenwasser nehmen ziemlich viel davon auf.

Das Mittel zweier Analysen, die mit diesem Körper vorgenommen wurden, ergab  $C = 60,62$ ,  $H = 6,025$ ,  $O = 33,35$ , was sich durch die Formel



$C_{10}H_6O_4$  ausdrücken läßt. Das Aequivalent des Körpers konnte bis jetzt nicht bestimmt werden. Das Bixin gehört nach dem Obigen in die Reihe der harzartigen Farbstoffe.

### Die Farbstoffe der Kochenille und ähnlicher Insecten (Schilblausarten).

Die Kochenille, Cochenille, cochineal, coccionella, besteht aus den getödteten getrockneten Weibchen einer in Mexico und Centralamerika einheimischen, aber auch an mehreren anderen Orten erfolgreich cultivirten Schilblausart, *coccus cacti*. Das Thier lebt auf verschiedenen Arten der Gattung *Opuntia*, namentlich *Opuntia decumana* der sogenannten Nopalpflanze, ferner *Op. Cactus*, *Op. Tucca*, *Op. monacantha*. Die Weibchen werden kurz vor der Zeit des Eierlegens gesammelt und getödtet, oder es geschieht dies mit den für die Zucht bestimmten, nachdem sie Eier gelegt haben. Das Tödteten geschieht in Mexico von den kleineren Kochenillezüchtern durch Eintauchen der in einen Sack gebrachten Thierchen in heißes Wasser, auf den größeren Kochenilleplantagen jedoch häufiger durch Einstellen der in geschlossene Körbe gefüllten Thiere in stark geheizte Räume, z. B. Backöfen. Theils die Periode, in welcher die Thiere gesammelt werden, theils die Art der Tödtung hat Einfluß auf das Aussehen der Kochenille. Zur Zeit der Eierausscheidung bildet sich an der Bauchseite des Thierchens ein grauer flockiger Staub, der die Eier einhüllt. Die in dieser Periode durch trockene Hitze getödteten Thierchen sind von beiden Seiten convex und haben silbergraue Farbe, man nennt diese Kochenille *Jaspeada*. Durch Eintauchen in heißes Wasser wird etwas Farbstoff ausgezogen, der sich beim Trocknen auf der Oberfläche des Thierchens abscheidet und ihm eine braunrothe Farbe giebt, diese Sorte heißt *Renogrida*, oder im Englischen „soxy“ (fuchsig). Nach der Absonderung der Eier sollen die zur Zucht bestimmten Thierchen von den Landwirthen durch Blasen von dem grauen Staub, der vielleicht, wie Warren de la Rue meint, nur aus Excrementen des Thieres besteht, befreit werden, da man ihn der Entwicklung der Jungen für nachtheilig hält. Nach dem Auskriechen der Jungen werden die Weibchen gesammelt und getödtet, sie haben schwarze Farbe (*Negra*) und schalige Form. Es ist irrig, wenn man glaubt, aus der Farbe der Kochenille auf ihre Gütigkeit schließen zu können.

Man unterscheidet in Mexico *grana fina* oder *grana mesteque* (*domestica*?), die größeren in den Nopalplantagen gezüchteten Thiere, und *grana silvestra*, die wilde Kochenille, die minder geschätzt ist; die sogenannte *granilla* scheint solche wilde Kochenille zu sein. Unter dem Namen *Zacatille* kommen in Frankreich einige Kochenilleforten vor, welche man im Ganzen als eine geringere Qualität der Mesteque ansehen kann. Sie soll aus Thierchen bestehen, die erst nach der Brut getödtet sind.

Man reinigt die in Suronen aus Mexico, Honduras, Lima u. s. w. nach Europa gebrachte Kochenille in den Seehäfen, die den Zwischenhandel betreiben, so namentlich in London, durch Sieben. Die sogenannten Garblings sind die aus Trümmern der Thierchen bestehenden abgeseihten Theile.

Außer México, Honduras und Lima wird auf Java, wohin dieses Thierchen erst 1836 eingeführt worden, ferner auf Teneriffa und endlich in Algier ziemlich viele Kochenille gezogen. Der Verbrauch der Kochenille hat aber sehr gelitten durch das Anilinroth, das in der Seide- und Wollgarnfärberei, ferner im Baumwollbrud an ihrer Stelle vielfach gebraucht wird; sie wird jedoch zum Scharlach- und Carmoisinfärben von Wolltuch kaum je durch andere Farben verdrängt werden.

In der Kochenille ist von John gefunden worden:

Rother Farbstoff (Coccusroth) und Wasser . . . . .	50,0
Thierleim . . . . .	10,5
Thierschleim . . . . .	14,0
Wachsartiges Fett . . . . .	10,0
Säntige Theile . . . . .	14,0
Chloralium, Chlorammonium, phosphorsaure Kalkerde, Kalkerde, Eisenoxyd . . . . .	1,5
	<hr/>
	100,0

Wenn auch der Grad der Reinheit des gefundenen Pigments jedenfalls unsicher, und dasselbe weit entfernt ist als Karminsäure (s. unten) angesehen werden zu können, und zu wünschen wäre, es wären die Thierleim und Thierschleim genannten Stoffe genauer charakterisirt, so hat diese Untersuchung doch den Nutzen, daß sie einige Anleitung und Aufschluß giebt beim Auffuchen des Weges zur Reindarstellung des Farbstoffes.

Pelletier und Caventon zogen aus der Kochenille zuerst mit Aether die fetten Substanzen aus, sodann mit Alkohol die Hauptmasse des Farbstoffes, den sie durch Versezzen mit Aether, worin noch Fett gelöst blieb, während der Farbstoff gefällt wurde, reinigten. Er enthielt nicht unwesentliche Mengen Stickstoff. Die Kochenille enthält einen eigenthümlichen, nicht mit Leim und nicht mit Fibrin oder Eiweiß identischen stickstoffhaltigen Körper, der dem Farbstoff, wie Warren de la Rue nachwies, hartnäckig anhängt.

Er fand ebenfalls eine eigenthümliche stickstoffhaltige Materie, die er zwar nicht ganz vollständig untersuchte, aber gemäß gewisser daran wahrgenommenen Eigenschaften für Tyrosin hält.

Der Farbstoff der Kochenille, der den Namen Coccusroth oder Karmin trug, ist zum ersten Male unter dem Namen Karminsäure von Warren de la Rue rein dargestellt worden. Als das beste Verfahren, dieselbe rein zu gewinnen, giebt er das Nachfolgende an. Er fand, daß größere Mengen Kochenille bessere Resultate geben als kleinere. Es werden 3 Pfund Kochenille zerrieben, mit 60 Liter destillirtem Wasser etwa 20 Minuten lang gekocht, der Absud durch ein Tuch gegossen, und nachdem er eine Viertelstunde ruhig gestanden, decantirt. Zu der noch heißen klaren Lösung wird eine Lösung von Bleizucker in essigsaurem Wasser, die auf sechs Gewichtstheile Bleizucker einen Gewichtstheil starker Essigsäure enthält, zugefügt und der Bleilack, welcher sehr voluminös ist, mit siedendem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat mit Quecksilberchlorid nur noch schwach opalisirt. Sodann wird er in destillirtem Wasser suspendirt und durch einen starken Strom von Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Einleiten von Schwefelwasserstoff muß so

lange fortgesetzt werden, als man noch bemerkt, daß die rothe Lösung über dem Niederschlage bei längerem Stehen entfärbt wird. Nach vollständiger Zerlegung des Bleilades wird filtrirt, das Filtrat zur Syrupdicke verdampft und bei einer 38° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. Diese Substanz nennt Warren de la Rue rothe Karminsäure, und die Reinigung nimmt er auf folgende Weise vor: Er löst die rothe Säure, fällt mit Bleizuckerlösung und wäscht aus wie oben, etwa  $\frac{3}{4}$  des Niederschlages vertheilt er in Wasser und zerlegt diesen Theil mit Schwefelwasserstoff, filtrirt die Lösung ab, dampft zur Syrupconsistenz ein und trocknet vollends bei geringer Temperatur. Die getrocknete Karminsäure löst er in kaltem absoluten Alkohol, filtrirt von dem unlöslichen ab und versetzt diese Lösung mit dem zurückgelassenen Viertel des Bleilades und kocht mehrere Stunden damit. Dadurch wird die Phosphorsäure an Bleioxyd gebunden und äquivalente Mengen Karminsäure frei gemacht. Es wird heiß filtrirt, der Alkohol abdestillirt, die syrupdicke Masse über Schwefelsäure vollends eingetrocknet. Das Präparat ist auf Phosphorsäure und Stickstoffgehalt zu prüfen, es läßt sich auf angegebenem Wege ein reines Product erhalten. Ist es noch nicht rein, so wird etwa ein Achtel der Säure in Wasser gelöst, mit Bleizucker niederschlagen und gut ausgewaschen, der ziemlich getrocknete Niederschlag sodann in die Lösung der übrigen  $\frac{7}{8}$  der Säure in absolutem Alkohol eingetragen und einige Stunden lang heiß digerirt. Nach dem Filtriren wird die alkoholische Lösung mit dem sechsfachen Volumen reinem Aether vermischt, der eine voluminöse Substanz fällt, die ätheralkoholische Lösung wird filtrirt, durch Abdampfen concentrirt und im luftleeren Raume getrocknet. Diese Darstellung der Karminsäure in ganz reinem Zustande dreht sich um die Ausscheidung der stickstoffhaltigen Materie und der Phosphorsäure.

Die Karminsäure stellt eine purpurbraune, zerreibliche, bei feiner Zertheilung schönrothe, unter dem Mikroskop durchsichtig erscheinende Masse dar, die in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, in Aether aber wenig löslich ist. Es wird die alkoholische Lösung reiner Säure von Aether nicht gefällt, enthält sie von der stickstoffhaltigen Substanz, so fällt viel Farbstoff mit dieser durch Aetherzusatz nieder. Concentrirte Salzsäure und Salpetersäure lösen sie ohne Zerlegung. Ueber 136° C. erhitzt, schwillt sie auf und wird unter Entwicklung einer sauern Flüssigkeit zerlegt. Bei Rothglühhitze soll sie rothe, sich condensirende Dämpfe entwickeln (?). Ihre wässrige Lösung reagirt schwach sauer und absorbirt nicht Sauerstoff, sie wird von Alkalien purpurroth gefärbt, von alkalischen Erden mit der gleichen Farbe gefällt, ganz ebenso durch die essigsauren Salze von Kupfer, Zink und Zinn. Alaunlösung unter Zufügung von etwas Ammoniak fällt sie karminroth. Durch Salpetersäure wird sie unter Entwicklung salpetriger Säure in Oxalsäure und Nitrococcusäure umgewandelt. Diese ist von gelber Farbe, in rhombischen Platten krystallisirend, löslich in Wasser, Weingeist und Aether, nach der Formel  $C_{16}H_5N_3O_{18}$  zusammengesetzt und bildet in Wasser lösliche Salze, die beim Erhitzen detoniren.

Die Elementaranalyse der Karminsäure ergab im Mittel von acht Bestimmungen 53,51 Proc. C und 5,07 Proc. H. Es leitet sich daraus die Formel  $C_{71}H_{14}O_{16}$  ab, die jedoch kaum als Ausdruck des Aequivalents der Karminsäure

angesehen werden darf, da dieselbe nicht constante Verbindungen mit Metall-oxiden eingeht und andere Mittel der Aequivalentbestimmung bis jetzt nicht aufgefunden sind.

Schützenberger hat eine nach ähnlicher Weise wie die von Warren de la Rue dargestellte Substanz aus der Kochenille durch Anwendung von Aetheralkohol in zwei verschiedene Stoffe zerlegt, wovon er dem einen, welchen er Karminsäure nennt, die Zusammensetzung  $C_{18}H_8O_{10}$ , dem andern, der Oxylarminsäure, die Zusammensetzung  $C_{18}H_8O_{14}$  zuschreibt. Es muß aber bemerkt werden, daß er neben den genannten zwei Säuren noch dazwischen liegende mit (12 und 13 Sauerstoff) anzunehmen genöthigt ist.

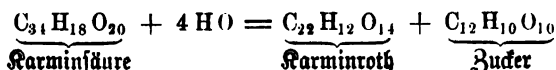
Eine neuere, viel Licht über den Farbstoff der Kochenille verbreitende Arbeit ist von Hlasiwetz und Grabowsky ausgeführt worden, deren wesentlichster Inhalt folgender ist.

Die Karminsäure wird durch verdünnte Schwefelsäure beim Kochen, ohne daß Farbenveränderung stattfindet, gespalten. Man versetzt die Schwefelsäure Flüssigkeit vorsichtig mit kohlensaurem Baryt, bis nicht nur das Brausen aufhört, sondern auch die Flüssigkeit violett wird, und der kohlen saure Baryt beginnt etwas Farbstoff niederzureißen. Es wird schnell filtrirt und das Filtrat mit Bleizucker versetzt. Der entstehende Niederschlag enthält den Farbstoff, das Filtrat einen Zucker. Letzteres wird mit Schwefelwasserstoff behandelt; durch Abfiltriren der Flüssigkeit vom Schwefelblei, Eindampfen ersterer, zuletzt unter der Luftpumpe wird ein Syrup erhalten, der freien Zucker und etwas Zuckerbaryt enthält. Die Zusammensetzung des letztern entspricht der Formel  $C_{12}H_8BaO_{10}$ . Der Zucker wird beim Trocknen nicht fest, nach sechsständigem Trocknen in der Wärme erhält man ihn mit einem Wassergehalt, der  $C_{12}H_8O_8$  entspricht.

Der Bleisack wird nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt und mit ganz verdünnter Salzsäure zerlegt. Man filtrirt, leitet in die rothe Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, filtrirt vom Schwefelblei ab und dampft bei ganz gelinder Wärme ein. Der Rückstand wird gelöst, einige darin schwebende Flocken durch Filtration getrennt und die erhaltene Flüssigkeit unter der Luftpumpe verdunstet.

Der Körper wurde Karminroth genannt, er bildet eine dunkel purpurrothe, glänzende, grünlich metallisch schimmernde Masse, deren Pulver zinnoberroth ist. Derselbe ist wenig hygroskopisch, löst sich in Alkohol, nicht in Aether. Durch alkoholische Kalilösung entsteht in der weingeistigen Lösung desselben ein violetter Niederschlag, eine Kaliumverbindung, deren Lösung mit Chlorbarium und Chlorcalcium die entsprechenden Verbindungen liefert, welche amorph und dunkelviolett sind. Die Zusammensetzung des Karminroths aus Analysen des freien Körpers und seiner Salze abgeleitet entspricht der Formel  $C_{22}H_{12}O_{14}$ .

Wird die Karminsäure — das Glucosid — als  $C_{34}H_{18}O_{20}$  angesehen, so stellt sich die Spaltung durch die Gleichung dar:



Ein Reductionsproduct des Karminroths durch nasirenden Wasserstoff ist sehr veränderlich und schwer analysirbar. Mit Kalilösung eingedampft, bis die

Farbe der Lösung goldgelb geworden ist, und durch Absättigen mit Schwefelsäure und Schütteln mit Aether erhält man einen krystallinischen strohgelben Körper, Coccinin, dessen alkalische Lösung an der Luft purpurfarben wird, während Ammoniak eine tief violette Farbe liefert. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Coccinin gelb, nach Zusatz von Braunstein indigblau. Natriumamalgam liefert eine dunkel grasgrüne, Eisenchlorid eine rothe Lösung. Die einstweilen als wahrscheinlich anzunehmende Zusammensetzung des Coccinins ist  $C_{28}H_{12}O_{10}$ .

Die technischen Präparate aus der Kochenille. Dieselben sind nur geringern Theils solche, die dem Färber oder Zeugdrucker dienen; der Karmin, die Karminlacks sind z. B. nur als Malerfarben zu Anstrichen u. s. w. brauchbar, werden aber wenigstens übersichtlich hier abgehandelt, weil ihre Darstellung Licht auf die Natur des Pigments wirft; Ausführlicheres über Lackfarben s. Band VI. Gruppe 5.

Karmin, die feurigste hochrothe Farbe, die man kennt, ist als mehr oder minder reine Karminsäure zu betrachten, da neben Farbstoff nur sehr wenig thierische stickstoffhaltige Substanz und zuweilen etwas Alaunerde darin enthalten ist. Die Darstellung desselben beruht auf der Wahrnehmung, daß klare wässrige Kochenilleabkochungen unter Zusatz geringer Mengen saurer oder salzartiger Körper bei längerem Stehen sich unter Ausscheidung höchst fein vertheilten Pigments trüben. In einer solchen Abkochung, die beim Vermischen mit größerer Menge Alaunlösung klar bleibt, zeigt sich nach Zusatz von ganz wenig Alaunlösung nach einiger Zeit eine rothe Abscheidung, die etwas Alaunerde enthält. Es scheint, daß andere Salze wie Salpeter oder Sauerklee Salz eine ähnliche Wirkung, d. h. ein Abscheiden des Pigments, jedoch ohne Aufnahme der metallischen Basis, hervorbringen.

Etwas Anderes ist es und ganz dasselbe, was bei der Lackfarbenfabrikation vorgeht, wenn Alaunlösung mit der Farbstoffabkochung gemischt und mit eigenem Alkali gefällt wird. Karmin auf diese Weise dargestellt, wird sich sehr den Karminlacks nähern.

Es soll, was indessen doch zweifelhaft ist, das Licht bei Ausscheidung des Karmins von wesentlichem Einflusse sein, klares Sonnenlicht sei günstiger als gebrochenes.

Einige Vorschriften zur Karminbereitung sind:  $\frac{1}{2}$  Pfund Kochenille wird mit 18 Pfund weichem Wasser gekocht, der kochenden Flüssigkeit 1 Loth gepulverter Alaun zugesetzt, noch ganz kurze Zeit gekocht, filtrirt, das Filtrat in flache Schalen gefüllt und ruhig hingestellt, wobei sich nach 2 bis 3 Tagen Karmin ausscheidet. Die Flüssigkeit wird abgehoben, der Niederschlag gesammelt; erstere giebt, nochmals längere Zeit ruhig gestellt, einen neuen Niederschlag von geringerer Qualität. Ausbeute 1 bis 2 Loth.

Ähnlich ist folgende Vorschrift: Kochen von  $\frac{1}{2}$  Pfund gepulverter Kochenille mit 8 Pfund weichem Wasser, Zusetzen von 1 Loth Weinstein nach mehrminütlichem Fortsetzen des Kochens, Zusetzen von  $1\frac{1}{2}$  Loth gepulvertem Alaun und noch kurze Zeit Kochen, Filtriren, Ausgießen in flache Gefäße zum Absetzen des Karmins.

Der seiner Schönheit wegen berühmte Karmin der Madame Genette soll auf folgende Art erzeugt worden sein. 2 Pfund gepulverte Koehenille werden in wenigstens der 25fachen Menge weichen Flußwassers zwei Stunden lang in einem Kupferkessel gekocht, sodann 6 Loth Salpeter und etwas später 8 Loth Sauerfleesalz zugesetzt, man siedet noch 10 Minuten, nimmt den Kessel vom Feuer, läßt 4 Stunden ruhig stehen, hebt die klare Flüssigkeit mit Hebern in flache Schalen, die man einige Wochen lang stehen läßt. Es bildet sich am Boden und den Wänden ein feiner Niederschlag von Karmin, auf der Oberfläche aber eine Schimmelhaut, die mit einem Fischbein sorgfältig entfernt wird. Die Flüssigkeit wird mit Hebern abgezogen, der Karmin, in der Schale bleibend, im Schatten getrocknet.

**Karminlack** (Florentiner-, Wiener-, Pariser-, Venetianer-, Münchener-Kugellack; Neuroth, Karmoisinroth, auch Grossillo- und Ponceau-Laque) ist eine Verbindung des Koehenillefarbstoffes und anderer aus der Abkochung niedergelassener Theile mit Thonerdehydrat, und manchmal gleichzeitig Zinnoxydhydrat. Es dienen zu dessen Herstellung theils frische wässrige Abkochungen von Koehenille, theils diejenigen, aus welchen sich der Karmin schon abgesetzt hat. Die Fällung geschieht durch Zufügen von Alaunlösung und nach dieser von kohlensaurem Natron; die Alaunerde reißt den Farbstoff mit sich nieder. Bei diesem Verfahren fällt das zuerst niedergeschlagene tiefer roth, das spätere blasser aus, und man kann auf diese Weise Abstufungen der Nuancen machen. Durch Zinnchloridzusatz neben Alaun ziehen sich die Fällungen mehr ins Scharlachroth, während die mit Alaun allein erzeugten karmoisinroth, etwas ins Violette ziehend ausfallen.

Die Verhältnisse zur Darstellung eines Karminlacks sind: 1 Thl. Koehenille zerrieben, 1 Thl. Alaun und 30 Thle. Wasser werden gekocht, während des Kochens noch 1 bis 2 Thle. Alaun zugefügt, die Flüssigkeit durch ein Tuch gegossen und in kleinen Portionen mit Sodablösung unter Umrühren versetzt, bis ein hinlänglich voluminöser, doch nicht zu blasser Niederschlag erfolgt ist. Dieser wird durch Filtriren getrennt, gepreßt und langsam getrocknet. In der Flüssigkeit läßt sich auf Neue eine blässere Fällung durch Sodablösung hervorbringen.

**Präparirte Koehenille** oder **ammoniakalische Koehenille** (cochenille ammoniacale) heißt ein in der Färberei anstatt der Koehenille vielfach gebrauchtes Präparat, das durch Einwirkung von Ammoniak auf gepulverte Koehenille entsteht.

Es wird 1 Gewichtstheil feingepulverte Koehenille mit 3 Gewichtstheilen starker Ammoniakflüssigkeit allmählig übergossen und stets umgerührt, bis das Ganze eine breite Masse darstellt, dann gut verschlossen, ungefähr einen Monat in gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und nach dieser Zeit in einem Kessel so lange erwärmt, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Die dickbreitige Masse wird nun auf Zeugstücke in dicker Schicht gestrichen und trocknen gelassen. Die Masse wird sodann zerbröckelt und in den Handel gegeben.

Weniger sicher und weniger angewendet ist das Verfahren, Coehenillepulver unter stetem Bewegen mit trockenem Ammoniakgas zusammenzubringen.

Die nach ersterem Verfahren mit flüssigem Ammonial bereitete Kochenille kommt manchmal in Form einer dicklichen Paste vor, doch ist diese seltener als die feste.

Die ammoniatalische Kochenille soll beim Färben mehr ausgeben als die gewöhnliche wässrige Abkochung; sie dient namentlich für Rosa und Karmoisin, nicht für Ponceau.

Schützenberger nimmt an, daß sich bei Einwirkung von Ammonial auf Kochenille Amide der Karminsäure und Oxylarminsäure bilden, eine Ansicht, die er unter Andern darauf stützt, daß der Kochenillesfarbstoff in eine violette Nilance umgewandelt werde, aus der er nicht mehr durch Säuren in den rothen Farbstoff zurückgeführt werden könne.

**Kermes** (fälschlich Kermesbeeren, *graines de Kermes, vermillon végétal*) 24 ist ebenfalls ein Insect, das, ursprünglich aus Persien stammend, durch die Araber nach Spanien gebracht worden sein soll und dort cultivirt wurde.

Es finden sich eine Menge von Arten dieses Insectes, die in der Färberei gebrauchte ist diejenige, die im mittägigen Frankreich, Spanien, Portugal u. s. w. hauptsächlich auf der Steineiche und Kermeseiche (*Quercus coccifera*) lebt. Dieses Thierchen (*coccus ilicis*) sucht aber oft auch andere Pflanzen auf und zwar in solcher Menge, daß diese ganz davon bedeckt erscheinen. Die Weibchen haften an den Bäumen vermöge eines ihnen eigenen flockigen wolligen Ueberzuges, ihre im trächtigen Zustande kugelförmige Form scheint zu dem Mißverständnisse, es seien Beeren der Pflanzen, Veranlassung gegeben zu haben. Die Größe der Kermesthierchen steht zwischen einem Pfeffer- und Erbsentorne. Die Farbe ist braun, das Aussehen staubig. Es soll nach Lassaigue neben Neutralfetten und Aschenbestandtheilen Karmin, d. h. der Farbstoff der Kochenille, auch im Kermes enthalten sein. Genau aufgeklärt ist diese Sache nicht, der Kermes färbt stets gelblich-roth. Er hat heute zu Tage wenig Anwendung in der Färberei, dagegen diente er den Alten zum Purpurfärben, bis nach der Entdeckung Amerikas die Kochenille bekannt wurde und ihn mehr und mehr verdrängte.

**Lac-Lac und Lac Dye.** Dieses sind technische Präparate, welche aus dem 25 Gummilack (*Gomme Laque*) gewonnen werden.

Der Gummilack ist der nach dem Stiche eines Insectes, der Lack Schildlaus (*coccus lacca*), ausgeschwitzte, zu einem Harze erstarrende Saft verschiedener Pflanzen. Die Schildlausweibchen saugen sich in der Rinde der Lack liefernden Bäume an, der Saft quillt aus der Stichwunde aus und hält die Thiere ein. Die Eier, welche dieselben in dem weichen Harze niederlegen, entwickeln sich, die Jungen schlüpfen aus und lassen den Leib der gestorbenen Mutter in dem Harze zurück. Das Thierchen enthält zur Zeit der Trächtigkeit einen rothen Farbstoff, der im Gummilack theilweise, soviel nämlich als er nicht von den Jungen zur Nahrung gebraucht worden, zurückbleibt. Die kleinen Zweige der Bäume finden sich ganz mit einer dicken braunen Harzschrift überzogen. Die Pflanzen, auf welchen dieser Vorgang stattfindet, sind *Ficus indica*, *Ficus bengalensis* L.,

*Ficus religiosa* L., *Croton aromaticum* L., *Rhamnus jujuba*, *Aleurites laccifera*, einige Mimosen, sämmtlich in Ostindien, theilweise auf Ceylon und den Molukken vorkommend.

Die dünnen, mit Harz überzogenen Zweige werden, am vortheilhaftesten ehe die Jungen ausgetrocknet sind, abgebrochen und dies Product heißt Stocklac. Wird durch Klopfen das spröde Harz von den Zweigen getrennt, so zerbröckelt es in kleine Körner und diese kommen unter dem Namen Körnerlac in den Handel. Klumpenlac ist erweichter zusammengebackener Körnerlac. Den Namen Schellac trägt der von Farbstoff und Unreinigkeiten befreite umgeschmolzene und in dünne Blättchen ausgegossene Körnerlac.

Der Körnerlac enthält gegen 70 Proc. Harz, außerdem Insectenbälge, Aschenbestandtheile, einen bitteren und einen wachsähnlichen Stoff. Die Menge des im Körnerlac vorkommenden Farbstoffes ist variirend von 2,5 bis 3,75 Proc., im Stocklac bis zu 10 Proc. gefunden worden. Das Harz ist nicht ein homogen zusammengesetzter Körper, sondern läßt sich durch Lösungsmittel wie Alkohol, Aether, Steinöl, in verschiedene theils krystallisirbare, theils unkrystallinische Harze zerlegen.

In der Farbenchemie hat der Gummilac nur seines Farbstoffgehaltes wegen Bedeutung. Der Farbstoff wird in die Form von Thonerdelacten gebracht und so in den Handel gegeben.

Ein minder entsprechendes, daher jetzt selten gewordenes Präparat ist der sogenannte Lac-Lac. Man bereitet ihn durch Ausziehen des Körnerlacs mit Soda- oder Potaschelösung und Verfehen dieser Lösung mit Alaunlösung. Hierdurch wird der Farbstoff an Thonerdehydrat gebunden niedergeschlagen. Man brachte den getrockneten und in Würfeln geformten Niederschlag in den Handel. Die alkalische Lösung enthält aber auch Harz, was durch den Alaun mitgefällt und bei nachfolgender Anwendung zum Färben hinderlich wird.

Unter dem Namen Lac Dye kommt gegenwärtig ein besseres, in Ostindien dargestelltes Präparat in den Handel. Die Darstellungsweise ist nicht genau bekannt, doch läßt sie sich aus den Umständen: 1) daß weniger Harz und weniger Thonerde in dem Lac Dye enthalten ist als im Lac-Lac, 2) und daß man fast mit Nothwendigkeit zur Entfernung des Farbstoffs behufs der Schellackdarstellung auf die Anwendung einer alkalischen Lösung als Extractionsmittel angewiesen ist, annähernd erschließen. Wahrscheinlich wird der gepulverte Körnerlac mit schwacher Sodablösung macerirt und der Farbstoff dadurch ausgezogen, die Lösung dann mit Alaunlösung gefällt und der gesammelte Niederschlag mit schwacher Schwefelsäure behandelt, in welcher sich Farbstoff und die damit verbundene Thonerde lösen, das Harz zurücklassend. Diese Lösung aufs Neue mit Alkali verfeht, liefert das reinere Präparat, das noch zu trocknen, zu pressen und zu formen ist. Es ist nicht wahrscheinlich, wie sich in verschiedenen Handbüchern angegeben findet, daß der Lac Dye das aus dem Körnerlac durch heißes Wasser gebildete, zur Trockne verdampfte Extract sei, da der Thonerdegehalt desselben zu bedeutend ist, als daß er leicht auf etwas Anderes als die Anwendung von Alaun bei der Darstellung zurückgeführt werden könnte.



Gewöhnlich kommt er in Gestalt viereckiger Kuchen von 2 bis 3 Zoll Durchmesser vor, er soll sich aber auch in Form von größern Blöcken im Handel finden. Häufig wird er in den europäischen Hafensplätzen gemahlen und in Kisten verpackt in den Detailhandel gegeben. Die Farbe des Lac Dye ist dunkel, fast schwarz, mit einem Stich ins Röthliche.

Er dient in der Wollfärberei namentlich für Scharlach anstatt der Kochenille, doch bedarf er hierzu einer vorgängigen Behandlung, die darin besteht, daß man starke Salzsäure und Zinnsalz darüber gießt, um ihn zu lösen; in einer solchen Lösung wird gefärbt.

Ein Lac Dye, der unmittelbar für die Färberei brauchbar ist, wird seit einigen Jahren von Haworth und Brooke in Manchester in den Handel gebracht. Er wird dargestellt durch Behandeln von Stocklad mit schwacher Ammoniaklösung und Versetzen des ammoniakalischen Extracts mit Zinnchlorid, wodurch ein Niederschlag entsteht, der in Salzsäure gelöst zum Färben dienen kann. Die Farben, die er liefert, sind sehr feurig.

**Santelholz.** Das Santelholz (Caliaturholz, Bois du Santal, Sandal wood) 26 ist das von Rinde und Splint befreite Kernholz des in Ostindien und in anderen Theilen Asiens wild wachsenden Baumes *Pterocarpus santalinus*, aus der Familie der Papilionaceen. Es kommt in etwa 5 Fuß langen, äußerlich gewöhnlich dunkel braunroth gewordenen, innen blutrothen Blöcken in den Handel. Im Innern ist es splückerig, leicht splückerbar. Erst auf europäischen Farbmühlen wird es geraspelt oder zu feinem Pulver gemahlen, es ist fast geruchlos, hat aber einen zusammenziehenden Geschmack.

Die Untersuchung des Santelholzes wurde von verschiedenen Chemikern mit nur theilweise zusammenstimmenden Resultaten vorgenommen.

Pelletier nannte den von ihm darin gefundenen harzartigen rothen Körper Santalin, die Analyse, die er von dieser Substanz machte, stimmt ganz und gar nicht zu späteren Resultaten, die an dem rothen Harze, welches die Hauptsubstanz im Santelholze ist, gewonnen wurden.

Bolley hielt sich an die Erscheinung, daß das Santelholz äußerlich viel dunkler gefärbt ist als im Innern, daß ferner die Lösungen, namentlich die alkalischen unter Luftberührung sich dunkler färben.

Er stellte zwei weingeistige und ein alkalisches Extract dar. Das erste aus blaßrothem, das zweite aus dunkelrothem Santelholze und Füllen der weingeistigen Lösungen mit Wasser. Das dritte durch Auskochen mit verdünnter Kalilauge, Füllen mit Salzsäure, Auswaschen, Trocknen, Auflösen in Weingeist und Wiederfällen mit Wasser. Die Analysen ergaben verschiedene Zusammensetzung aller dieser Präparate.

Das Mittel von zwei Verbrennungen war:

	I.	II.	III.
C =	67,19 Proc.	65,73 Proc.	64,45 Proc.
H =	5,84 "	5,49 "	5,07 "
O =	26,97 "	28,78 "	30,48 "

Der an Bleiorxyd gebundene Farbstoff, durch Fällen einer weingeistigen Lösung mit weingeistiger Bleizuckerlösung erhalten, ergab:

IV.

C = 62,80 Proc.

H = 4,74 "

O = 32,46 "

Weyermann und Häffely stellten in ganz gleicher Weise wie L. Meyer den Körper dar, den dieser Santal säure nannte, nämlich durch Ausziehen des Holzes mit Weingeist, Versetzen der Lösung mit weingeistiger Bleizuckerlösung, Auswaschen des Niederschlages und Zerlegen desselben mit Schwefelsäure, und fanden im Mittel von zwei Analysen:

C = 65,85 Proc.

H = 5,20 "

O = 28,95 "

Dieses stimmt ziemlich gut mit obiger Analyse II.

Es ist kein Zweifel, daß der rothe Farbstoff leicht Veränderungen unterliegt, und diesen äußeren Veränderungen entsprechen wohl auch solche in der Zusammensetzung. So lange es nicht gelingt, das Pigment mit wohl charakterisirten physikalischen und Formeigenschaften darzustellen, wird genauere Einsicht in diese Verhältnisse nicht möglich sein, und es muß als vorläufiger Nothbehelf genügen, durch Formeln zu veranschaulichen, daß das Pigment seine Zusammensetzung leicht ändert und worin diese Veränderungen bestehen.

Man kann die Zusammensetzung I. durch die Formel  $C_{54}H_{28}O_{16}$

" " " " II. " " "  $C_{54}H_{26}O_{18}$

" " " " III. " " "  $C_{54}H_{25}O_{19}$

" " " " IV. " " "  $C_{54}H_{23}O_{21}$

ausdrücken, d. h. mit demselben zeigen, daß eine Sauerstoffaufnahme stattfindet und daß der Sauerstoff theils Wasser mit austretendem Wasserstoff bildet, theils zu dem Rest hinzutritt, so daß für je ein austretendes oxydirtes Wasserstoffatom ein Sauerstoffatom eintritt. Es bleibt somit die Summe der Wasserstoff- und Sauerstoffatome gleich.

Die Formel, welche Häffely und Weyermann der „Santal säure“ geben, ist  $C_{30}H_{14}O_{10}$ , sie stimmt indeß nicht genau zu den Analysen und findet nicht Bestätigung durch Analyse einiger Lade.

L. Meyer will außer der Santal säure ein Santalorxyd barge stellt haben, das Häffely und Weyermann, seinen Angaben folgend, nicht nachweisen konnten. Eben so wenig Berechtigung besteht für selbständige Existenz vier anderer Körper, die im wässerigen Auszuge sich finden sollen und die L. Meyer Santalid, Santaloid, Santalidid und Santaloidid nennt.

Der rothe, sehr veränderliche Farbstoff des Santelholzes hat im Ganzen die Eigenschaften, die Pelletier als seinem Santalin zukommend beschrieb. Er ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol leicht löslich, auch Essigsäure löst denselben. Die alkalischen Lösungen sind stets dunkelviolett gefärbt. Die Substanz stellt eine dunkelrothe, glänzende, spröde harzähnliche Masse dar.

Die Schwerlöslichkeit des Farbstoffs in Wasser macht das Santelholz zu

ausgedehnterer Anwendung in der Färberei untauglich, es dient auch nur neben anderen Farbstoffen zu einigen Nuancirungen. Das Roth, was damit erzeugt werden kann, ist stets etwas trüb, matt, bräunlich.

### Die Farbstoffe des Krapp.

Der Krapp (*garance, madder*) ist seit frühester Zeit im Orient bekannt 27 und gelangte von dort durch Griechenland und Italien zuerst ins mittägige Frankreich, dann ins Elsaß nach Holland und Deutschland.

Nach Plinius nannten die Griechen die Krapppflanze *Erythrodanon*, die Römer *varantia* (was mit dem keltischen *waranche*, das Krapp bezeichnet, in Zusammenhang zu stehen scheint) und später *rubia*. Strabo berichtet, daß die Einwohner des südlichen Galliens Stoffe mit Krappwurzeln violett zu färben wußten, und nach Dioscorides fand sich der beste italienische Krapp im Toscanischen. Es soll im siebenten Jahrhundert sowohl gemahlener Krapp als damit gefärbte Stoffe zu St. Denis bei Paris im Handel gewesen, und der Krappbau von Karl dem Großen sehr befördert worden sein. In Holland baut man seit mehr als drei Jahrhunderten Krapp, in Schlesien soll er von J. Fuller 1507 eingeführt worden sein. In Frankreich scheint er Jahrhunderte lang wie verschwunden, taucht aber 1729 zu Hagenau, wo 1760 die erste Krappmühle errichtet wurde, wieder auf. Ein Armenier, Johann Althen, der 1756 nach Avignon kam, baute zuerst dort den Krapp an. Später unter der Regierung Ludwig's XVI. ließ die Regierung Krappsamen aus Cypern kommen, welche in der Provence und im Elsaß vertheilt wurden und an beiden Orten der Krappcultur großen Aufschwung gaben. Während der Zeit der Republik und des ersten Kaiserreichs stockte der Krappbau, so daß z. B. im Jahre IX der Republik in ganz Frankreich nur 11 Krappmühlen waren, während jetzt allein im Departement der Vaucluse mehr als 50 sich befinden, und die Krappausfuhr sich über 20 Millionen Franken erhebt, nebstdem daß der Consum im Innern des Landes ein sehr bedeutender ist.

Die Krapppflanze gehört der natürlichen Familie der Rubiaceen an, welche ihr den Namen verdankt. Man hat 53 Arten unterschieden, wovon jedoch nur drei näher untersucht sind und in der Industrie gebraucht werden. Es sind dies *Rubia tinctorum* in Süd-, Mittel- und Westeuropa; *Rubia perigrina* im asiatischen und europäischen Orient; *Rubia mungista* (Mungoost) in Ostindien (Nepaul, Bengalen) und in Japan.

Der Krapp ist eine ausdauernde Pflanze mit vierkantigem Stengel, kleinen Blättern, grünlichen kleinen Blüten und starken reichlichen Wurzeln, welche den Farbstoff enthalten, während die übrigen Theile der Pflanze beinahe ganz frei davon sind. Der Krapp gedeiht am besten in lockerem sandigen Boden, der aus den wärmeren Klimaten ist bei gleichem Alter farbstoffreicher, ältere Pflanzen führen indeß mehr Farbstoff in ihrer Wurzel als junge. Man läßt die Pflanze in der Regel in Europa drei Jahre stehen, in der Levante bleibt die Wurzel bis zu 6 Jahren im Boden, das Kraut ist im frischen wie im getrockneten Zustande ein vortreffliches Viehfutter und wird im zweiten Jahre zur Blüthezeit für den

Zweck der Fütterung abgeschnitten. Die frische Wurzel hat eine Länge von 1 bis 2 Fuß, ist etwa so dick wie der kleine Finger der Hand, gelblich von Farbe, namentlich der Kern derselben, während die mehr peripherisch liegenden Theile des Querschnittes röthler sind. Nachdem sie ausgezogen ist, wird sie gewaschen und getrocknet, was am besten in künstlich gewärmten Trockenkammern geschieht, da Veräuglerung des Trocknens an freier Luft die Gefahr des Faulens der Wurzel bringt. Die getrockneten Wurzeln werden durch Schlagen von der locker anhängenden Haut befreit, dann gemahlen und als Pulver in den Handel gebracht. Neapolitanischer, Provencer, russischer und levantinischer Krapp finden sich auch im ungemahlten Zustande im Handel, letzterer unter dem ursprünglich nur ihm zugehörigen Namen Alizaris oder Lizaris, der aber auch für andere z. B. französische Wurzeln als Handelsname gilt. Die hauptsächlichsten Sorten sind der holländische Krapp, der Elsäffer, der Avignoneser oder Provencer und der schlesische.

**Holländischer Krapp.** Der Name Krapp kommt wohl aus dem Holländischen und bedeutet einen gepulverten Körper im zusammengeballten Zustande. Auch andere Bezeichnungen, in der Industrie des Krapps gebräuchlich, z. B. Mulle (s. unten), sind wohl holländischen Ursprungs zum Beweise des Alters und der frühern Bedeutung der holländischen Krappfabrikation.

Der holländische Krapp charakterisirt sich durch folgende Eigenschaften. Geruch: deutlich, stark, widerlich; Geschmack: süßlich bitter; Farbe: je nach dem Fabricirten rothbraun bis orange; Feinheit: geringer als die der meisten anderen Krappsorten, einzelne Wurzelstücke noch ganz ungespalten in der Haut. Anfühlen: fettartig; Verhalten beim Lagern: an feuchter Luft zieht er sehr gern Feuchtigkeit an, wobei er sich ballt, die Farbe in ein höheres Roth umwandelt und im Fasse sich ausdehnt. Frisch läßt er sich nicht gut gebrauchen, nach dreijährigem Lagern hat er seine höchste färbende Kraft erreicht. Man unterscheidet drei Qualitäten. Mullkrapp oder Kortekrapp ist derjenige, welcher durch Abstreben gewonnen wird, wenn die Zerkleinerung durch Stampfen erst angefangen hat. Zuerst fallen hierbei die Rinden von den scharf getrockneten Wurzeln ab, in dem durch das Sieb gehenden Theile finden sich daher zumeist Rindentheile nebst kleineren Stücken von Wurzeln. Dieses Gemenge liefert die geringste Qualität. Der beraubte Krapp oder Kernkrapp ist der durch Stampfen weiter behandelte Theil nach Abscheidung der Rinde, und der nicht beraubte Krapp solcher, in dem sich Alles vereinigt findet, Rinden und Kerntheile der Wurzel ohne Abscheidung der erstern. Innerhalb dieser drei verschiedenen Producte kommen die die Abstufungen der Güte bezeichnenden Benennungen: „superfein, fein, mittel, gut, ordinär“ vor. Die Verpackung des holländischen Krapps geschieht gewöhnlich in eichenen Fässern von 12 Centner Inhalt.

Elsäffer Krapp kommt dem holländischen am nächsten, obschon er nicht dessen Eigenschaften sämmtlich theilt. Sein Geruch ist durchdringender als der des holländischen; Geschmack: weniger süßlich, aber bitter; Pulverung: ziemlich grob; er zieht ebenfalls leicht Feuchtigkeit an, gährt aber minder lebhaft, obschon er sich ebenfalls zu einer ganz harten Masse im Fasse ballt. Man braucht ihn am besten nach zweijähriger Lagerung. In beraubten und unberaubten Krapp unter-

scheiden die Elsäßer Fabriken nicht, obgleich sie auch die Rinde entfernen. Die vorkommenden Handelszeichen sind:

- O. Malle.
- M. F. Mi-fine.
- F. F. Fine. Fine.
- S. F. Surfine.
- S. F. F. Surfine fine.

Die letztere Marke findet sich sehr selten, die gebräuchlichste ist F. F. Man verpackt den Elsäßer Krapp in Fässern von 600, 300 und 150 Kilogramm.

**Krapp von Avignon.** Der Provencer Krapp hat wohl mehr Verbreitung als jede andere Sorte. Es kommen in den Umgebungen von Avignon zwei wesentlich unterschiedene Krappsorten vor. Die eine wächst in sumpfigem Boden und findet sich unter dem Namen „palus“ im Handel, während die andere, die die blaßrothen Wurzeln liefert, im Kalkboden wächst und „rosée“ bezeichnet wird. Die palus sind dunkler und den rosées vorgezogen. Die Avignoneser Krappe sind beide weniger pectinreich und reagiren im frischen Zustande nicht sauer wie die schlesischen, Elsäßer und holländischen Krappe, die auf sandigem Boden wachsen.

Ihr Geruch ist angenehm, nicht stark, der Geschmack schwach süßlich und etwas bitter; Pulverung: sehr fein; Anfühlen: trocken. Der Avignonkrapp zieht weniger stark Feuchtigkeit an, verändert im Fasse aber ebenfalls seine Farbe. Die Rosées sind von Anfang blaßroth und werden reiner roth, die Palus, die anfangs braunroth sind, werden klarer aber tiefroth. Die Handelszeichen sind unsicherer, als die der vorhergehenden Sorten, indem jeder Fabrikant hiermit sehr willkürlich verfährt. Anstatt der Bezeichnung robée oder non robée, beraubt oder unberaubt, dient, was gleichbedeutend sein soll: epurée, gereinigt; und zwar wird unterschieden auf 3, 5, 7 Procent gereinigt, was weder einen vernünftigen Grund hat noch im mindesten Anhaltspunkte für die Güte giebt. Den Qualitätsbezeichnungen F. F., S. F., Ext. F. (extrafino) u. s. w. findet man auf den Provencer Krappfässern gewöhnlich beigefügt P. (Palus) oder R. (Rosée) oder P. R. (Mischung beider) oder P. P. (Pur Palus).

Der Krapp von Avignon läßt sich auch im frischen Zustande brauchen; die mit der Gährung zusammenhängende Erscheinung des Zusammenballens und Festwerdens findet in geringerem Maße an demselben Statt, als bei den anderen Krappsorten.

**Schlesischer Krapp, Breslauer Röhre.** Man unterscheidet Sommerröhre, die beste Sorte, im Sommer geerntet und W 1 bezeichnet, und Herbströhre, W bezeichnet, welche minder gut ist. Der schlesische Krapp steht im Allgemeinen dem holländischen und Avignonkrapp nach.

Es sind noch zu nennen:

Der Pfälzer Krapp in der badischen und bayerischen Pfalz hat am meisten Aehnlichkeit mit dem Elsäßer Krapp.

Der levantinische Krapp, auch türkische oder Smyrnakrapp genannt, aus Cypern, Syrien, Smyrna, Libadien, sehr farbreich, kommt nur in Wurzeln vor. Das Gleiche gilt vom afrikanischen Krapp.

Eine vorzügliche Sorte bildet der namentlich über Odeffa ausgeführte süd-russische sogenannte Maremmakrapp.

Von minderm Belang der Menge nach ist der neapolitanische Krapp, der aber ebenfalls als eine gute Qualität gilt.

Die chemische Untersuchung des Krapps war früher, wie die anderer Pflanzen, mehr auf die unmittelbaren Bestandtheile, d. h. das Verhältniß der speciellen und allgemeiner vorkommenden Pflanzensubstanzen gerichtet. Gerade beim Krapp haben derartige Untersuchungen noch heute eine gewisse Bedeutung, da die darin vorkommenden Pigmente bei ihrer Anwendung in der Färberei und dem Zeugdruck sich gewöhnlich in Begleitung der allgemeinen Pflanzensstoffe oder doch eines Theils derselben finden, deren Art und Menge keineswegs ohne Einfluß auf den Verlauf dieser Geschäfte ist.

Nach Buchholz enthält die frische Wurzel

Braunes zuckerhaltiges Extract . . .	39,00
Braunes Gummi . . . . .	9,00
Scharfes bitteres Extract . . . . .	0,60
Fettes rothes Harz . . . . .	1,20
Rothem Farbstoff . . . . .	1,90
Pflanzensaures Kalksalz . . . . .	1,80
Braune und rothe färbende Bestandtheile in Potaschenlösung löslich . . . . .	4,60
Holzfasern . . . . .	22,50
Wasser . . . . .	19,40

100,00.

Bouvier fand im trocknen gemahleneu Avignonkrapp (Palus):

Wasser . . . . .	6,11
Pectin . . . . .	0,15
Äpfelsäure . . . . .	1,39
Traubenzucker und fettige Substanz nach Abzug der Asche . . . . .	36,50
Stärke-mehl . . . . .	18,77
Pectinsäure, Harz und Eiweiß . . . . .	3,65
Farbstoff . . . . .	1,55
Holzfasern . . . . .	19,28
Asche . . . . .	12,60

100,00.

So wenig Uebereinstimmung sich zwischen diesen beiden Analysen findet, es geht aus beiden hervor, daß nur wenig färbende Materie in der Wurzel vorhanden ist, und daß sich in beträchtlicher Menge eine Zuckerart in derselben findet. Die letztere Analyse zählt einen ebenfalls für uns interessanten Körper, Pectin und Pectinsäure, auf. P. Schützenberger fand im Elsäßer Krapp 2,13, in dem von Avignon 2,3 Procent Pectose (d. i. diejenige Pectinsubstanz, welche durch Behandeln mit Säuren in Pectin übergeht, in Wasser unlöslich ist und in Wurzeln und Früchten präexistiren soll). Es findet sich nach demselben ferner im

Elsäffer Krapp nach längerer Behandlung mit Natronlauge und Salzsäure und Abzug der Pectose, die dadurch in Pectinsäure umgewandelt wurde, 6,4 Procent dieser letzteren, und davon an Kalk gebunden 1 Proc., im Avignonkrapp, der auf gleiche Weise behandelt worden ist, 7,2 Proc. Pectinsäure, wovon etwa 2 Proc. an Kalk gebunden sind.

Von anderen organischen Säuren sind genannt worden: Oxalsäure (Schunf). Kochleder hat die Abwesenheit dieser Säure, dagegen Citronensäure constatirt. Die Krappsäure und Rubiaceensäure sind von Kunge angegeben, aber nicht genauer studirt.

Es lassen sich die Krappsorten des Handels hinsichtlich der Charaktere oder der vorwiegenden Bestandtheile ihrer Aschen eintheilen in kalkhaltige (cyprische, syrische und Provencer Krapp) und kieselhaltige (Elsäffer, Holländer, schlesische). Die wässerigen Aufgüsse der letzteren gerinnen in Folge Pectingehaltes der Auszüge.

Der Aschengehalt des getrockneten Avignonkrapps (Palus) wurde von Bouvier zu 12,6 Proc., von Schützenberger zu 13,6 Proc. gefunden. Chevreul fand in getrockneten Alizaris 9,8 Proc. und in getrocknetem Elsäffer Krapp 9,5 bis 12 bis 13,5 Proc. Asche. Sehr auffallend ist die Angabe von Bouvier, daß die Asche zur Hälfte aus löslichen Natronsalzen bestehe und zwar hauptsächlich (5,98 Proc.) aus kohlensaurem Natron. Mehr Wahrscheinlichkeit hat Schützenberger's Angabe, der nur 3 Proc. löslicher Salze, meist aus Chlorcalcium und etwas kohlensaurem Kali bestehend, fand. Es findet sich in dem Avignonkrapp eine nicht unbeträchtliche Menge Kalk, und zwar ist ein großer Theil als kohlenaurer Kalk darin enthalten. Schützenberger fand 5,7 Proc. kohlenaurer Kalk in der Asche, wovon etwa 3 Proc. als pectinsaurer oder überhaupt pflanzenaurer, 2,7 Proc. aber, wie durch Bestimmung der Kohlenäure nachgewiesen wurde, als kohlenaurer Kalk in der Wurzel sich vorfinden. Bouvier giebt in der Asche 4,25 Proc. kohlenaurer Kalk an.

Schützenberger fand ferner im Avignonkrapp 19 bis 19,5 Proc., im Elsäffer Krapp 23 Proc. Holzfaser, was mit den Ergebnissen von Bouvier und Buchholz ziemlich übereinstimmt. Eine Angabe von Ed. Röschlin, daß Pulver elsäffischen Krapps 38,00 Proc. Holzfaser enthalte, muß dahin erläutert werden, daß er als solche annahm, was in kaltem und heißem Wasser und in Alkohol unlöslich war, also einen Theil der Pectinkörper, der Aschenbestandtheile, unlöslich gewordene albuminartige Substanz u. s. w. mit einrechnete.

Wir werden sehen, daß der Gehalt an Pectinsubstanzen, Kalksalzen, Zucker und Holzfaser bei den Bearbeitungen und Verwendungen des Krapps von Erheblichkeit sind, weshalb wir diese Bestandtheile hier näher zu besprechen haben.

Es schließen sich an diese Untersuchungen diejenigen, deren Ziel war festzustellen, ob und wieviel Farbstoff in der frischen Wurzel präexistire. An derartigen Untersuchungen theilhaftigten sich Ruhlmann, Decaisne, Higgin und namentlich E. Schunf und Kochleder. Die Arbeiten der beiden Letzteren gehören zwar zu den neueren über den Krapp und sind hervorgegangen aus der an anderen Pflanzenpigmenten gemachten Beobachtung, daß dieselben sich größtentheils im gepaarten Zustande in der Pflanze und noch nicht fertig gebildet finden. Wir reißen sie nichtsdestoweniger an dieser Stelle gegen die chronologische Ordnung

ein, weil sie sich auch auf eine Reihe anderer in der Wurzel vorkommender specieller Pflanzenbestandtheile außer den Farbstoffen erstrecken und auf die Genesis der letzteren viel Licht werfen.

Decaisne hat durch genaue Beobachtung der frischen Krappwurzel unter dem Mikroskope gefunden, daß deren Zellen mit einer gelblichen Flüssigkeit gefüllt seien, die sich bei Luftberührung rosenroth färbt, bei etwas älterer Wurzel sei die gelbe wie die rothe Farbe intensiver. Er tritt, auf diese Wahrnehmung hin, der Meinung bei, daß Farbstoff des Krapps nicht präexistire, sondern sich erst bilde. Dies geschähe nach dem beschriebenen Verhalten durch Oxydation. Wenn auch dieser Weg der Pigmenterzeugung nach anderen bald zu besprechenden Erfahrungen nicht der wahrscheinliche ist und bemerkt werden muß, daß die Lösungen der Krapppigmente gelblich sind, sie aber erst durch Zutritt von Alkalien roth werden, daß also möglicherweise die Erscheinung dahin gedeutet werden kann, daß sie die Wirkung des aus der Luft hinzutretenden Ammoniake sei, so sind doch, abgesehen von exacteren Erfahrungen, schon lange Anzeichen vorhanden gewesen, daß der größte Theil des Pigments sich erst nach einiger Zeit im Krapp entwicke. Alle Krapppulver gehen Gährung ein, wie wir gesehen haben, sie bewegen sich im Faß, treiben dessen Wände auf, ballen sich und verändern dabei die Farbe, man braucht sie daher meist nicht im frischen Zustande. Dies deutet auf das Vorhandensein eines Chromogens, d. h. eines gar nicht, wenig oder nicht charakteristisch gefärbten Körpers, aus dem durch den Gährungsproceß das Pigment ausgeschieden wird. Schunk giebt dieser Ansicht eine Stütze durch die Beobachtung, daß ein mit kaltem Wasser bereiteter Krappauszug beim langsamen Erwärmen zum Färben ganz geeignet ist, während die Löslichkeit des Alizarins in kaltem Wasser äußerst gering ist. Auch beobachtete er, daß man im Stande ist, dem Krapp mit kaltem Wasser alles Färbende zu entziehen, was nicht gut möglich wäre, wenn Alizarin fertig gebildet darin enthalten wäre.

Piggin hat zuerst deutlicher sprechende Daten für diese Ansicht gebracht. Er erhielt durch Einweichen von Krapp in Wasser von gewöhnlicher Temperatur eine gelbliche Flüssigkeit von süßbitterem Geschmack, die nach mehrstündigem Stehen unter Verlust des bitteren Geschmacks und Ausscheidung orangerother Flocken gallertartig wurde. Diese so veränderte Flüssigkeit färbt Baumwolle röthlich ohne gelben Ton, die frische aber gelb. Er schreibt diese Erscheinung der Wirkung eines in der Krappwurzel enthaltenen Fermentes auf einen Körper zu, den Kuhlmann im Krapp fand und Kanthin nannte, und der vielleicht derselbe ist, den Kunge unter dem Namen Krappgelb beschrieb.

Das Kanthin ist von keinem der Chemiker, die es als einen unmittelbaren Bestandtheil der Krappwurzel angeben, hinlänglich genau untersucht worden, um nur entscheiden zu können, ob die Körper, welche diesen Namen tragen, wirklich identisch seien.

Die Darstellung des Kanthins nach Kuhlmann geschieht durch Auskochen des Krapps mit Alkohol, Eindampfen zur Trocke, Aufnehmen in kaltem Wasser, Ausfällen einiger fremder Beimengungen durch essigsaures Bleioryd, Filtriren, Versetzen mit Barytwasser, Sammeln des Kanthinbaryts auf dem Filter, Zerlegen



desselben mit Schwefelsäure, Entfernen des Säureüberschusses mit Barytwasser, Eindampfen zur Trockne, Aufnehmen in Alkohol, worin Kanthin sich löst.

Higgin zieht Krapp mit kochendem Wasser aus, fällt durch Schwefelsäure einige in saurer Lösung nicht lösliche Stoffe, sättigt die filtrirte Lösung mit kohlen-saurem Natron, digerirt sie mit frischgefälltem Thonerdehydrat bei 55° C., um noch einige färbende Materien zu entfernen, versetzt die wieder filtrirte Lösung mit Barytwasser zur Abscheidung von Schwefelsäure und Phosphorsäure und schlägt das Kanthin dann durch Bleizuckerlösung nieder. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit Hydrothiongas zersetzt, aus dem Schwefelblei einige abhärrende Substanzen mit kaltem Wasser entfernt, das Kanthin aber daraus durch kochendes Wasser ausgezogen, zur Trockne verdampft und nochmals in Alkohol aufgenommen.

Das Kanthin ist nach Kuhlmann lebhaft orangegeßelt und seine Lösung färbt gebeizte Baumwolle ebenfalls orange. Nach Higgin ist es tief- aber rein gelb und färbt nicht. Es hat nach ersterem Chemiker einen süßbittern, nach letzterem einen rein bittern Geschmack. Es ist in Wasser und Alkohol löslich, in Aether fast unlöslich. Die hervorragendste Eigenschaft, welche Higgin fand, ist, daß es durch Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt und daraus ein grünlicher unlöslicher Körper abgeschieden wird.

Schunck stellte aus dem Theile des wässerigen Krappauszugs, der durch Säuren nicht fällbar war, ebenfalls einen Körper dar, den er zwar nicht für rein, aber doch für identisch mit Kuhlmann's Kanthin hält.

Während Higgin sein Kanthin für die primitive Substanz hält, aus welcher die Farbstoffe entstehen, fand Schunck, daß dessen Lösung frisch in kochendem Zustande gebeizte Zeuge zu färben vermag, nach längerem Stehen und Lichtberührung aber diese trübbraun färbe, daß es daher ein in der Krappfärberei ganz schädlicher Stoff sei. Schunck glaubt, das Kanthin Higgin's sei ein nicht reiner Körper, sondern ein Gemenge, und zwar eines Stoffes, dem er den Namen Kanthin belassen will, der aber besser, um Verwechslung zu vermeiden, Chlorogenin genannt werde, und eines neuen Stoffes, Kubian von ihm genannt. Wenn die Beobachtung Higgin's, daß das Krapppigment sich nicht präexistirend finde, sondern erst in der wässerigen Lösung sich aus anderen Körpern bilde, richtig ist, so ist doch unrichtig, daß das Kanthin es sei, an das sich diese wichtige Erscheinung knüpft, und wir haben uns für diese Frage in der Chemie des Krapps zu dem Kubian zu wenden.

Schunck hat nach vielen Versuchen, das Kubian rein, namentlich frei von Kanthin, beziehungsweise Chlorogenin zu erhalten, folgenden Weg als den besten gefunden. Er zieht Krapp durch Uebergießen mit ungefähr der achtfachen Menge heißen Wassers aus, setzt der dunkelgelbbraunen noch heißen Flüssigkeit  $\frac{1}{16}$  vom Krappgewicht Knochenkohle (nicht mehr) zu, rührt gut um, läßt absetzen, decantirt, bringt die Kohle auf ein Tuch, wäscht sie mit kaltem Wasser aus, bis das Waschwasser nach Zusatz von etwas Salzsäure und Kochen sich nicht mehr grün färbt, behandelt sie dann so lange mit siedendem Alkohol, der heiß abfiltrirt wird, bis dieser sich nicht mehr gelb färbt. Das nach dem Abdampfen des Alkohols bleibende Kubian setzt durch Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure ein grünliches Pulver ab, d. h. es enthält noch Spuren von Chlorogenin, von

welchen es durch nochmaliges Behandeln mit der schon-gebrauchten Knochenkohle in derselben Weise wie das erste Mal befreit wird. Die heiße wässrige Lösung des nicht vollständig reinen Kubians mit frischer Knochenkohle zu behandeln, ist nicht rathsam, da diese sowohl Kubian als Chlorogenin aufnimmt und beide an siedenden Alkohol auch wieder abgibt. Als vorläufigen Anhaltspunkt für die fertige Reinigung dient die rein gelbe nicht mehr grünliche Farbe der von der Kohle ablaufenden alkoholischen Lösung. Wird diese eingedampft, so scheiden sich mannigmal einige dunkelbraune Flocken vielleicht eines durch zu starke Erhitzung entstandenen Zersetzungsproductes ab, von welchen man abfiltrirt. Die vom größten Theile des Alkohols befreite Lösung wird nun noch von einer das Kubian begleitenden Substanz dadurch befreit, daß man, wenn sie erkaltet ist, etwas Schwefelsäure zusetzt, wodurch sich die Verunreinigung in braunen harzigen Tropfen, die leicht entfernbar sind, abscheidet. Die Schwefelsäure wird dann mit kohlensaurem Bleioryd gesättigt, filtrirt und das Filtrat im Wasserbade eingedampft.

Das Kubian bildet eine harte, trockne, brüchige, glänzende, vollkommen unkrystallinische Masse, welche getrocknetem Firniß oder Gummi ähnlich aussteht. In dünneren Schichten ist es durchsichtig, dunkelgelb, in dickeren dunkelbraun, löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, die Lösungen schmecken stark bitter. An feuchter Luft ist es nicht zerfließlich. Die wässrige Lösung wird weder durch Säuren noch Salze der Alkalien, alkalischen Erden oder Oxyde der Schwermetalle, nur durch Bleiessig gefällt. Durch Einwirkung von Salpetersäure bildet sich Phtalsäure. Die Kubianlösung färbt gebeizte Stoffe sehr wenig und nicht in den den Krappfarbstoffen eigenen Färbungen. Das Kubian enthält viel (5,2 bis 7,69 Proc.) Asche.

Die Elementarzusammensetzung des Kubians, welches nicht, wie früher angenommen wurde, ein stickstoffhaltiger Körper ist, läßt sich durch die Formel  $C_{56}H_{34}O_{30}$  ausdrücken.

Das interessanteste Verhalten des Kubians ist dasjenige gegen verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure. Wird eine der beiden Säuren, besser erstere als letztere, in nicht zu kleiner Menge zu einer wässrigen Kubianlösung gesetzt und gekocht, so beginnt dieselbe bald zu opalisiren und sofort oder nach dem Erkalten orangegelbe Flocken auszuscheiden, die sich nach dem Filtriren und Wiederkochen vermehren, und nachdem sie mit Wasser gut abgewaschen sind, sich als eine Mischung von vier verschiedenen Körpern zu erkennen geben.

1) Alizarin, 2) Kubiretin, 3) Verantin, 4) Kubianin. Wichtig bei der ganzen Erscheinung ist zumeist die Bildung des ersten dieser Körper.

Sie werden nach Schunk auf folgende umständliche Art getrennt. Durch Behandeln mit siedendem Alkohol erzeugt sich eine gelbe Lösung — und so lange diese sich zeigt, wird mit siedendem Alkohol fortgefahren auszugiehen —, aus den alkoholischen Lösungen scheidet sich nach dem Erkalten ein gelber bis braungelber krystallinischer Körper aus, dies ist Kubianin, oft noch verunreinigt mit Verantin. Die Entfernung des letzteren geschieht durch Wiederlösen in siedendem Alkohol, Versetzen mit Bleizuckerlösung, wodurch es gefällt wird, während Kubianin aus der siedendheiß filtrirten Lösung beim Erkalten sich abscheidet.

Die erste alkoholische Lösung enthält nun noch Spuren von Kubianin, aber

außerdem Alizarin, Berantin und Rubiretin. Lösung von essigsaurer Alaunerde fällt das erste und einen Theil des zweiten. Der Thonerdeniederschlag wird mit Alkohol ausgewaschen, dann mit Chlorwasserstoffsäure zerlegt, wobei sich Alaunerde löst, die beiden organischen Körper aber in rothen Flocken ungelöst bleiben. Durch Wiederlösen in Alkohol, nachdem sie mit Wasser abgewaschen wurden, und Versetzen mit essigsauerm Kupferoxyd wird das Berantin gefällt. Aus der abfiltrirten alkoholischen Lösung wird das Alizarin durch Salzsäure gefällt, auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Die alkoholische Lösung, aus der mit essigsaurer Thonerde Alizarin und Berantin gemeinschaftlich abgetrennt wurden, wird zur Trockne verdampft, die Thonerde in Salzsäure gelöst und das Salz mit kaltem Wasser entfernt. Der Rückstand ist mit kochendem Wasser zu behandeln, es bildet sich eine darin unlösliche sich zusammenballende braune Masse, wesentlich aus Rubiretin bestehend, aus der aber durch wiederholtes Behandeln mit heißem Wasser eine gelbliche Flocken (Berantin und Rubianin) enthaltende Brühe gewonnen wird, die von den weichen harzartigen Klumpen abgeseigt wird. Aus den abgetrennten Flocken kann durch längeres Behandeln mit heißem Wasser das Rubianin ausgezogen werden, es scheidet sich aus der heißen wässerigen Lösung beim Erkalten ab und wird mit dem zuerst gewonnenen vereinigt. Das in heißem Wasser nicht lösliche Berantin wird mit demjenigen vereinigt, das an Bleioxyd gebunden, und demjenigen, das an Kupferoxyd gebunden, nach dem Obigen durch Fällen mit den essigsaurigen Salzen gewonnen wurde und aus diesen Verbindungen durch passende Säuren und Wasser, wodurch die Metalloxyde löslich werden, abgetrennt werden kann. Durch Auflösen dieser verschiedenen Berantinpartien in wenig siedendem Alkohol, Filtriren und Abdunsten wird diese Substanz rein erhalten.

In der sauren Flüssigkeit, aus der durch Kochen die beschriebenen gelben Flocken ausgeschieden wurden, ist eine zuckerähnliche Substanz enthalten, die man abscheidet durch Sättigen mit kohlensaurem Bleioxyd, wodurch die Schwefelsäure und noch Spuren eines färbenden Körpers entfernt werden, und Eindunsten unter der Luftpumpe. Diese Substanz ist syrupartig süß, schwach bitterlich zugleich, gährungsfähig, bildet mit Salpetersäure Oxalsäure und hat die Zusammensetzung eines sogenannten Kohlehydrats und wahrscheinlich die Formel  $C_{12}H_{12}O_{12}$ .

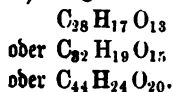
Von den Eigenschaften der vier anderen durch Spaltung aus Rubian gewonnenen Körper wollen wir diejenigen des Berantin, Rubianin, Rubiretin hier abhandeln, die des Alizarin aber als des Hauptfarbstoffes der Krappwurzel später.

Das Berantin ist ein röthlichbraunes Pulver, löslich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe, Salpetersäure ist ohne Wirkung darauf, leicht in heißem Alkohol, wenig in kochendem Wasser löslich, die Lösungen ertheilen, wenn sie frei von Alizarin sind, den gebeizten Stoffen keine Farbe. Es muß hier bemerkt werden, daß Schunk das unten zu besprechende Purpurin (Oxyalizarinsäure) für ein Gemenge von Alizarin und Berantin hält. Der durch gemeinsame Fällung beider erhaltene Alaunerdelact sei in Alaunerdelösung löslicher, als der des reinen Alizarin oder Berantin, eine Angabe, die wichtig ist, weil das Verhalten des Alizarin und Purpurin gegen Alaunlösung einen Hauptunterschied der

beiden bildet, wie wir später sehen werden. Die Formel, welche Schunf dem Berantin giebt, ist  $C_{14}H_5O_5$ .

Kubiretin ist eine harzartige braune undurchsichtige Masse (früher Alpha-harz genannt), in heißem Wasser weich, in gewöhnlicher Temperatur hart und spröde, in kalter Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, in alkalischen Lösungen mit braunrother Farbe löslich und daraus durch Säuren fällbar. Frei von Alizarin, färbt es nicht. Die Zusammensetzung läßt sich ausdrücken durch die Formel  $C_{14}H_6O_4$ .

Kubianin. Citronengelbe seidenglänzende kleine Nadeln, die in heißem Wasser mehr, in Alkohol weniger löslich sind, als Kubiretin und Berantin. In kalter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich, in kalter Lösung von kohlensaurem Alkali nicht, in heißer mit blutrother Farbe löslich. Es ist aus alkoholischer Lösung durch Bleizucker nicht fällbar, löslich in Eisenchloridlösung. Seine Zusammensetzung ist ausdrückbar durch die Formeln



Sein Aequivalent ist unbestimmbar.

Eine Untersuchung der Krappwurzel, welche ebenso tief wie die vorige in die Genesis der Krappfarbstoffe eindringt, ist von Kochleder ausgeführt worden. Bei manchen unaufgeklärten Abweichungen seiner von Schunf's Resultaten haben doch beide eine sehr wichtige Thatsache gemeinsam an den Tag gezogen, die Spaltungsmöglichkeit einer primär in der Pflanze enthaltenen Substanz durch Säuren in Farbstoff und eine Zuckersart.

Kochleder versuhr auf folgende Weise: Zerschnittene orientalische Lizaris wurden in siedendes Wasser geworfen und dadurch eine rothgelbe Flüssigkeit erhalten, die von den Wurzeln getrennt wurde. In derselben wurde mit Bleizucker ein violetter Niederschlag erhalten, der Alizarin, Purpurin, Fett, Schwefelsäure und Phosphorsäure nebst geringen Mengen anderer Substanzen, die wir sogleich werden kennen lernen, enthält. Er hat für unsere gegenwärtige Frage das geringere Interesse. Die Lösung ist gelb bis rothbraun, nachdem sie von dem Niederschlag getrennt worden, und es wird darin durch basisch essigsaures Bleiorxyd ein fleischfarbener beinahe ziegelrother Niederschlag erhalten, der der Hauptsache nach Kuberythrin säure an Bleiorxyd gebunden, neben dieser noch eine andere charakteristische sauer reagirende Substanz, die von Kochleder Kubichlor säure genannt wurde, enthält.

Der mit Bleieffig entstandene Niederschlag wird in Wasser vertheilt und mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei auf ein Filter gebracht und ausgewaschen. Im Filtrat ist Phosphorsäure, Citronensäure und Kubichlor säure, aber nur sehr wenig Kuberythrin säure enthalten. Diese von Schwefelblei zurückgehalten, wird mit kochendem Alkohol daraus ausgezogen, die Lösung auf ein Drittel des Volumens eingedampft, mit Wasser versetzt und wenig Barythydrat zugefügt, das einen weißlichen Niederschlag hervorbringt, von dem abfiltrirt wird. Die Lösung liefert, mit mehr Barythydrat versetzt, kirschrothe Flocken, die gesammelt und in Essigsäure gelöst werden, es bleibt etwas braungelbe Substanz unge-

löst zurück, während eine gelbe Lösung entsteht, die man zuerst mit Ammoniak versetzt, so jedoch, daß etwas Säure frei bleibt, und worin man dann durch dreibasisch essigsaures Bleioryd einen zinnoberrothen Bleiniederschlag erzeugt, den man mit alkoholhaltigem Wasser auswäscht. Dieser Niederschlag wird in Alkohol fein vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Flüssigkeit sammt dem Niederschlag zum Sieden erhitzt und nun heiß filtrirt. Beim Erkalten und Verdunsten scheiden sich aus der goldgelben Lösung hellgelbe Krystalle aus, die durch Anspresen und Umkrystallisiren in wenig siedendem Wasser gereinigt werden. Diese sind die Ruberythrin säure. Sie bildet gelbe seidenglänzende Prismen, löst sich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser, auch in Alkohol und Aether mit goldgelber, in Alkalien mit dunkelrother Farbe. Ihre wässrige Lösung wird durch Bariumwasser in dunkelkirschrothen Flocken, durch Bleiessig mit zinnoberrother Farbe gefällt. Durch Mischen mit Alaunlösung und Versetzen mit Ammoniak entsteht ein Niederschlag, der, bei 100° C. getrocknet und gepulvert, einen feurigen zinnobersähnlichen Saft bildet.

Mit Eisenchloridlösung zum Sieden erhitzt, löst sich die Ruberythrin säure mit dunkelbraunrother Farbe, Salzsäure fällt aus der Lösung dieselbe in Gestalt gelber Flocken. Durch Erhitzen der blutrothen Lösung der Ruberythrin säure mit Lösungen von Alkalkalien ändert sich die Farbe plötzlich, indem sie purpurfarben im durchfallenden, veilchenblau im reflectirten Licht erscheint. Sie ist in Alizarin übergegangen, das durch Säurezusatz flockig ausgeschieden wird. Die wässrige Lösung derselben erfährt dieselbe Veränderung durch Versetzen mit Salzsäure, wodurch sie zuerst blaßgelb wird, sodann sich beim Kochen trübt und eine gelbe Gallerte ausscheidet, die sich zu gelben Flocken von Alizarin zusammenzieht. Die hiervon abfiltrirte, mit kohlensaurem Bleioryd und Bleiorydhhydrat neutralisirte, vom Niederschlag abfiltrirte, im Wasserbad eingedampfte, mit Schwefelwasserstoffgas behandelte und zuletzt auf dem Dampfbad verdunstete Flüssigkeit läßt einen syrupdicken Rückstand, der alle Reactionen und Eigenschaften eines Zuckers hat.

Die Ruberythrin säure besteht aus 54,54 Proc. Kohlenstoff, 5,16 Proc. Wasserstoff und 40,30 Proc. Sauerstoff. Kochleder giebt ihr die Formel  $C_{72}H_{40}O_{40}$ . Ein von ihm dargestellter Bleiniederschlag hat die Zusammensetzung 10 PbO,  $C_{72}H_{27}O_{27}$ . Wir wollen gleich hier bemerken, daß sich die Zusammensetzung der Ruberythrin säure auch durch die Formel  $C_{22}H_{18}O_{18}$  ausdrücken läßt.

Wenn aus dem Obigen hervorgeht, daß das Rubian Schun! 's vielleicht ein Gemenge verschiedener Substanzen und nicht ein genau individualisirter Körper ist, wie durch seinen unbestimmten morphologischen Charakter und die Vielartigkeit der gleichzeitig auftretenden Zersetzungsproducte beim Behandeln mit verdünnten Säuren angedeutet wird, so kann doch nicht mit Gewißheit ausgesprochen werden, dasselbe sei unreine Ruberythrin säure. Das Lösungsverhalten der beiden Körper in Wasser, Alkohol und Aether ist allzu verschieden, um dies geradezu annehmen zu dürfen. Beide Körper aber, die Ruberythrin säure und das Rubian, haben eine ziemlich ähnliche procentische Zusammensetzung:

54,8 Proc. C. und 5,6 Proc. H Rubian,

54,5 Proc. C. und 5,1 Proc. H Ruberythrin säure,

auch treffen sie in einer wichtigen Eigenschaft, ihrem Verhalten zu verdünnen

Säuren, zusammen, wodurch aus beiden Zucker und Alizarin gebildet wird. Die Annahme, daß der Farbstoff des Krapps nicht oder nur zum geringsten Theil präexistire, erhält durch beide Untersuchungen eine feste Stütze. Auf die Umstände, unter welchen Rubian und Ruberythrin säure in Krappfarbstoffe und Zucker zerfallen, kommen wir unten zurück. Betrachten wir zunächst die eigentlich wirklichen Substanzen, die Farbstoffe selbst.

Es scheint unbestritten festzustehen, daß hauptsächlich zwei färbende Materien im Krapp unterschieden werden müssen. Alle Untersuchungen, die das Ziel verfolgten, diese Farbstoffe auszuscheiden, kamen zu diesem Resultat, das erkennbar ist, trotz der sehr abweichenden Darstellungsmethoden und der ohne Rücksicht auf schon Vorhandenes gewählten Namen.

Der eine dieser Stoffe ist das zuerst von Robiquet und Colin entdeckte Alizarin, mit dem wahrscheinlich identisch sind die sogenannten *matière colorante rouge* von Persoz und Gaultier de Claubry, das *Krapproth* von Runge, und die *Lizarinsäure* von Debus.

Zur Darstellung des Alizarins brachten Robiquet und Colin ein Gewichtstheil Ekfasser Krapp in drei Gewichtstheile Wasser von gewöhnlicher Temperatur und colirten nach zehn Minuten der Einwirkung. Die abgelassene Flüssigkeit gerann nach einigem Stehenlassen, was bei anderen Krappsorten nicht vorkommt, und man konnte das gallertige Gerinnsel, worin aller Farbstoff enthalten ist, von der Flüssigkeit durch nochmaliges Coliren trennen. Die Ursache des Gerinnens ist nicht genau erkannt, vielleicht erfolgt sie durch Gährung oder Umwandlung von Zucker in Milchsäure. Das mit Wasser mehre Male abgewaschene, gepresste Coagulum wird mehre Male mit absolutem Alkohol ausgekocht, die Lösung durch Abdestilliren des Alkohols auf  $\frac{1}{5}$  concentrirt und mit ziemlich viel Wasser, dem ein wenig Schwefelsäure beigemischt wurde, versetzt. Der entstehende Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und bei möglichst gelinder Wärme der Sublimation unterworfen, oder man behandelt den Niederschlag mit Aether, der den Farbstoff aufnimmt, aus welcher Lösung er sich beim Verdunsten im wasserhaltigen Zustande krystallinisch abscheidet.

Anstatt den wässerigen Auszug des rohen Krapps zu machen und das darin sich bildende Coagulum weiter zu behandeln, ließ später Robiquet concentrirte Schwefelsäure auf Krapp nach dem Beispiel von Persoz und Gaultier de Claubry einwirken, entfernte diese durch Waschen mit Wasser, trocknete, zog den Rückstand *direct* mit Alkohol aus und versuhr mit dem Extract wie im vorher beschriebenen Falle.

Runge's Verfahren beruht auf der Wahrnehmung, daß das Alizarin (Krapproth von ihm genannt) mit einer heißen Alaunlösung beim Erkalten sich absetzt. Die von ihm angewandten Verhältnisse sind: 4 Pfd. zuerst mit Wasser ausgewaschener Krapp auf 8 Pfd. Alaun und 70 Pfd. Wasser und einstündiges Kochen, Coliren und Wiederholen des Verfahrens mit 6 Pfd. Alaun und 70 Pfd. Wasser, Vereinigen der Flüssigkeiten und viertägiges Stehenlassen. Der Niederschlag wird gesammelt, einige Male mit verdünnter Salzsäure gekocht, ausgewaschen, in heißem Alkohol aufgenommen und durch Verdunsten daraus wieder abgeschieden. Der noch nicht reine Farbstoff wird in wenig Weingeist gelöst, öfter mit wenig

Alaunlösung gekocht, bis diese sich nicht mehr färbt, der Rückstand getrocknet, in Aether gelöst und durch Verdunsten als krystallinisches Pulver erhalten.

Debus hat aus seeländischem Krapp den mit Alizarin in Eins zusammenfallenden Farbstoff „Lizarinsäure“, durch 3- bis 4maliges Auskochen mit der 15- bis 20fachen Wassermenge, Coliren und Sieden der Lösung mit Bleioxydhydrat, das den Farbstoff aufnimmt, Zerlegen des Bleilades durch verdünnte Schwefelsäure, Sammeln des Gemenges von schwefelsaurem Bleioxyd und Farbstoff, Auswaschen, Trocknen und Auskochen mit Alkohol erhalten. Die alkoholische Lösung wurde mit Zinkoxyd geschüttelt und zuletzt damit gekocht, wodurch dies nebst Anderem die „Lizarinsäure“ aufnahm. Die Farbstoffverbindung wurde zuerst mit Weingeist gewaschen, dann mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, der Farbstoff gesammelt, mit Aether aufgenommen, daraus nochmals mit Zinkoxyd abgetrieben und dies wieder mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Es sind mit dem Zinkoxyd zwei Farbstoffe verbunden gewesen, die durch Behandeln mit heißer Alaunlösung also nach Kunge's Verfahren trennbar sind, indem die Lizarinsäure in heißer Alaunlösung lösbar ist, beim Erkalten aber sich daraus absetzt und nach dem oben schon angegebenen Verfahren weiter gereinigt werden kann.

E. Schunk kocht Krapppulver mehre Male mit Wasser aus, seigt die Flüssigkeiten durch ein Tuch und versetzt mit wenig Salzsäure, wodurch ein dunkelbrauner Niederschlag, der den Farbstoff enthält, gebildet wird. Nachdem man ihn hat absetzen lassen, hebt man die klare Flüssigkeit ab, gießt Wasser zu, rührt um und wäscht ihn auf diese Weise aus. Zuletzt bringt man ihn mit möglichst wenig Wasser auf das Filter, das sich bald verstopft, und läßt abtropfen.

Den getrockneten Niederschlag kocht man mit Alkohol, so lange dieser noch gefärbt wird, und erzeugt mit dem gelösten Alizarin durch Kochen mit frisch gefälltem Thonerdehydrat einen Thonerdelad, welcher zuerst mit etwas Weingeist auf einem Filter abgewaschen und dann in eine concentrirte Lösung von kohlen-saurem Natron eingetragen und damit gekocht wird. Die Behandlung mit Soda-lösung setzt man fort, bis diese nicht mehr roth abläuft, was zurückbleibt ist Alizarinthonerde, die mit Wasser zuerst abgewaschen und mit Salzsäure, worin sich die Alaunerde löst, zerlegt wird. Das Alizarin ist ein hellrothes krystallinisches Pulver, das gesammelt und aus heißem Alkohol umkrystallisirt wird.

Wolff und Strecker kochen ebenfalls Krapppulver mit Wasser aus und fällen aus der Lösung mit etwas Säure den unreinen Farbstoff, kochen ihn mit einer concentrirten Lösung von Aluminiumchlorid, wodurch die Farbstoffe sich lösen und anderes ungelöst zurückbleibt, und scheiden aus der Lösung den Farbstoff durch überschüssige Salzsäure aus. Von da an behandeln sie denselben gelöst in Weingeist mit Thonerdehydrat und reinigen ihn ganz nach dem Schunk'schen Verfahren.

Emil Kopp hat in neuerer Zeit ein Verfahren ausfindig gemacht, das an Ausbeute und Wohlfeilheit der angewandten Extractionsmittel nichts zu wünschen läßt. Er hat dasselbe bis jetzt nur auf Elsfasser Krapp angewandt. Sein Ziel ist, die Farbstoffe in möglichstem Zustande der Reinheit für den industriellen Gebrauch darzustellen und zugleich, weil die Extraction bei keiner Methode ganz vollständig gelingt, einen Rückstand zu gewinnen, der noch in der Färberei brauchbar ist, was

bei den beschriebenen Verfahrensarten wegfällt. Obschon wir an diesem Orte die Reindarstellung der Krappfarbstoffe nur unter dem wissenschaftlichen Gesichtspunkte betrachten, nehmen wir doch keinen Anstand, auch die Kopp'sche Methode hier aufzunehmen, da sie Präparate von einem Reinheitszustande liefert, der nicht erlaubt, daß man schlechtweg sie den Farbextracten oder den nur dem Färber dienlichen technischen Präparaten beizubringen. Charakteristisch ist bei seinem Verfahren die Anwendung einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten wässerigen Lösung von schwefliger Säure. Mit 1 Kilogramm englischer Schwefelsäure und Kohle oder Sägespänen läßt sich eine Wassermenge von mehr als 120 Litern sättigen.

Der Krapp wird in der zehnfachen Menge dieser Lösung eingeweicht, man setzt ihr etwa  $\frac{1}{2}$  bis 1 Tausendtheil Salzsäure zu, um den Kalk, der im Krapp enthalten ist, zu sättigen, und etwas mehr, wenn das angewandte Wasser stark kalkhaltig ist. In dieser Lösung läßt man den Krapp etwa 12 bis 24 Stunden in einem bedeckten Gefäße eingeweicht, und rührt unterdessen mehre Male gut um. Durch Coliren und langsames Auspressen wird die Flüssigkeit von dem Pulver getrennt, dies ein zweites Mal auf ganz gleiche Weise behandelt und die beiden Flüssigkeiten vereinigt. Es ist zweckmäßig, das Verfahren ein drittes Mal vorzunehmen, die entstehende Flüssigkeit aber bei neuen Krappextraktionen zu gebrauchen. Der auf diese Weise extrahirte Krapp wird in einem Gefäße mit Doppelboden zuerst mit lauem, dann mit kochendem Wasser so lange gewaschen, bis die Flüssigkeiten nur noch ganz blaßgelb ablaufen; tritt dies ein, so braucht man das ablaufende Wasser zum Auswaschen neuer mit schwefliger Säure behandelter Krappmengen. Das noch gelbe Waschwasser wird zur Seite gestellt und kann zur Darstellung eines rothvioletten brauchbaren Kalklades dienen. Das ausgewaschene Krapppulver wird getrocknet und ist brauchbar entweder direct zum Färben ähnlich wie Krappblumen (siehe unten), nur schwächer wirkend, oder nach Behandlung mit Schwefelsäure, wie ein schwaches Carancine (siehe unten). Die vereinigten schwefligsauren Flüssigkeiten sind das Material für die Darstellung der Farbstoffe.

Man setzt zu dieser Flüssigkeit 3 bis  $4\frac{1}{2}$  Proc. starker Salzsäure oder (wenn der Krapp nicht zuviel Kalk enthält, wie es bei dem elsässischen der Fall ist) 2 bis 3 Proc. englischer Schwefelsäure, es erfolgt, obwohl nicht augenblicklich, ein orangefarbener flockiger Niederschlag, dessen Menge allmählig zunimmt. Leichter erfolgt er, wenn man bis auf  $50^{\circ}$ , höchstens  $60^{\circ}$  C. erwärmt. Diese Temperatur zu übersteigen ist nachtheilig für die Farbe des Niederschlages, bei der genannten Temperatur ist er in 20 bis 30 Minuten vollständig abgesetzt. Er ist zuweilen roth, pulverig und es läßt sich die Flüssigkeit leicht davon abgießen, während er andere Male flockig bleibt und sich schwer absetzt, ein Zustand, der Filtration nöthig macht. Derselbe wird auf dem Filter so lange gewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer ist und gefärbt abzulaufen beginnt. Diesen Körper nennt Kopp Purpurin (ein Name, der im Allgemeinen richtig gewählt ist, da derselbe, obschon andere purpurinähnliche Bestandtheile enthaltend, der Hauptsache nach das von anderen Chemikern erkannte Purpurin enthält), von dessen Darstellung und Eigenschaften wir unten handeln werden.

Die orangebräunliche Mutterlauge nach Abscheidung des Purpurins läßt sich



ins Unendliche aufbewahren, ohne sich zu verändern, wird sie aber gekocht, so scheidet sich unter gleichzeitiger starker Kohlensäureentwicklung eine schwärzlich-grüne Masse ab, die aus Alizarin mit einer grünschwarzen Harzmaterie und vielleicht etwas Huminsubstanz verunreinigt besteht. Die Abscheidung dieses Körpers erfolgt nach ein- bis zweistündigem Kochen erst vollständig, und um sich abzusetzen, bedarf er 24 bis 36 Stunden. Gut ist es, die Wände der Gefäße während des Absetzens öfter zu erschüttern, damit nicht zuviel sich daran anhängt. Kopp nennt den so gewonnenen Farbstoff grünes Alizarin. Es läßt sich diese Substanz wirklich ohne vorheriges Entfernen des grünlichschwarzen Harzkörpers zum Färben sehr gut gebrauchen, eine Eigenschaft, die weiter unten näher zu besprechen sein wird. Behandelt man das „grüne Alizarin“ mit Weingeist oder Holzgeist, so wird eine braungelbe Lösung erhalten, die abfiltrirt und verdampft ein gelbbraunes ziemlich reines Alizarin zurückläßt. Ätzende oder kohlensäure alkalische Lösungen sowie Boraxlösung oder die des phosphorsauren Natrons konnten zur Trennung des Alizarins von der Harzsubstanz nicht gebraucht werden. Es läßt sich aber aus dem mit Weingeist ausgezogenen, noch nicht völlig reinen Alizarin durch Sublimation leicht reines erhalten.

Betrachten wir die Eigenschaften des Alizarins später und erörtern wir zunächst die Darstellung des anderen Farbstoffes, des

Purpurin (Robiquet und Colin) oder Krapppurpur (Kunge), matière colorante rose (Gaultier de Claubry und Persoz), Oxylizarinsäure (Debus). Der Darstellung dieses Stoffes nach dem Verfahren aller Autoren, die darüber schrieben, mit Ausnahme E. Kopp's, liegt das Verhalten der beiden Krappfarbstoffe gegen Alaunlösung zu Grunde. Während das Alizarin höchstens in kochender Lösung von Alaun ein wenig löslich ist und sich beim Erkalten daraus abscheidet, bleibt das Purpurin gelöst und kann durch Schwefelsäurezusatz daraus gefällt werden.

Robiquet und Colin kochen Krapppulver, das mit Wasser ausgewaschen worden, mit Alaunlösung; in derselben löst sich das Purpurin und wird wieder gefällt durch Schwefelsäure, gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, in Aether gelöst und durch Auskrystallisiren beim Verdunsten in gereinigtem Zustande (übrigens wahrscheinlich nicht alizarinfrei) erhalten.

Kunge läßt die mit Krapp gekochte Alaunlösung erkalten, trennt sie von dem abgetriebenen Alizarin, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure, sammelt den Niederschlag, wäscht ihn mit Wasser, zuletzt etwas angesäuertem aus, trocknet, löst in 85- bis 90procentigem Weingeist, dampft bis zur Abscheidung krystallinischer Krusten ein, löst wiederholt in kochendem Alkohol und läßt daraus krystallisiren, nimmt zuletzt in Aether auf und gewinnt durch Verdunsten die Krystalle.

Gaultier de Claubry und Persoz verfahren wie Kunge mit dem zuerst mit Sodablösung behandelten Krapppulver.

Debus kocht die aus der Zinkverbindung (siehe Alizarin) abgetriebenen Farbstoffe mit Alaunlösung, läßt das Alizarin (seine Lizarinsäure) sich abscheiden, versetzt mit etwas Schwefelsäure, kocht den nach einigen Stunden vollständig abgetriebenen und gesammelten Niederschlag mit verdünnter Salzsäure, um ihn von Thonerde zu befreien, wäscht ihn mit Wasser aus, löst in 150 bis 200 Thln. heißem

Weingeist, läßt krystallisiren und wiederholt die Lösung und das Auskrystallisiren im Weingeist mehrere Male.

Das Purpurin des Handels, nach der Methode von E. Kopp dargestellt, ist zwar nicht reines Purpurin, aber das beste Material zur Darstellung desselben. Schützenberger und Schiffert zeigten, daß das aus der Fabrik von Schaaf und Lauth bezogene Purpurin durch verschiedene Lösungsmittel in verschiedene Substanzen zerlegt werden könne, Volley und Rosa haben diese Wahrnehmung im Allgemeinen bestätigt. Man behandelt dasselbe zuerst bei einer Temperatur von 50 bis 60° C. mit Benzol und filtrirt. Das Filtrat enthält, nachdem sich beim Erkalten etwas rother Farbstoff abgeschieden hat, wesentlich nur gelben Farbstoff. Aus dem Rückstande des abgedampften Filtrats nimmt Alkohol unter Zurücklassung von etwas Purpurin den gelben Farbstoff auf, der aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser und etwas Salzsäure gefällt und gesammelt werden kann.

Der in warmem Benzol nicht lösliche Rückstand wird getrocknet, bei 50° C. mit 86procentigem Alkohol behandelt und die Lösung warm filtrirt. Beim Erkalten scheiden sich einige Purpurinkrystalle aus, die durch Filtration entfernt werden. Die Flüssigkeit enthält einen orangefarbenen Körper, der sich beim völligen Erkalten ausscheidet und aus warmem Alkohol umkrystallisirt und gereinigt werden kann. Dasjenige, was weder in lauem Benzol noch in lauem Alkohol löslich ist, wird mit kochendem Benzol behandelt, worin sich fast Alles löst. Die Lösung wird eingedampft, der Rückstand mit Alkohol gekocht und die Lösung heiß filtrirt. Das Filtrat enthält das Purpurin, das durch Abdampfen und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten werden kann. Das im Alkohol nicht lösliche von dem Rückstande, der aus heißem Benzol sich abschied, ist das Pseudopurpurin. Die Methode und die Namen für die vier nach derselben trennbaren Farbstoffe sind von Schützenberger angegeben. Ueber die Eigenschaften des Pseudopurpurin, des gelben und des orangefarbenen Pigments wird unten Näheres mitgetheilt werden.

Die Eigenschaften des Alizarin und des Purpurin, welche noch zu beschreiben sind, werden am besten durch Nebeneinanderstellung mitgetheilt, da sich so am leichtesten die Verschiedenheiten derselben klar machen lassen.

Alizarin	Purpurin
läßt sich aus verdünnter alkoholischer und aus ätherischer Lösung krystallisirt erhalten.	verhält sich ähnlich wie Alizarin.
Die Farbe der aus solchen Lösungen gewonnenen Krystalle ist braungelb murgoldähnlich, oft mehr roth, je nach dem Gehalt an Krystallwasser.	Die Farbe ist ponceauroth bis kirschroth.
Die Form ist wenig charakterisirt, nach den Feinen Blättchen, nach den Andern Prismen, erstere mit 4 Äq. Wasser, letztere wasserfrei.	Schüppchen, Körner, Nadeln (?).

**Alizarin.**

Fängt bei etwa 140° C. an zu sublimiren.

Die sublimirte Substanz bildet lange Nadeln von der Farbe des chromsauren Bleioroxyds.

Ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, mit gelbrother Farbe in kochendem. Beim Erkalten scheidet es sich krystallinisch aus. Es lösen sich

bei 100° C. in 100 Wasser	0,034
„ 150° C. „ „	0,035
„ 200° C. „ „	0,82
„ 225° C. „ „	1,70
„ 250° C. „ „	3,16

Theile Alizarin.

In Alkohol und Aether mit rothgelber Farbe leicht löslich.

In concentrirter (z. B. englischer) Schwefelsäure mit blutrother Farbe löslich. Wasser scheidet daraus Alizarin in gelbrothen zuweilen gelben Flocken ab.

In ätzenden alkalischen Lösungen mit purpurrother ins Violette, ja fast ins Blaue ziehender Farbe löslich.

Die Lösung giebt mit Baryt- und Kalksalzen violettblaue Niederschläge.

In kochender Alaunlösung wenig, bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht löslich; aus der kochenden Lösung sich abscheidend.

Die Lösung färbt Zeug, die mit Alaunbeize versehen sind, roth, eisengebeizte violett.

**Purpurin.**

Die Sublimation beginnt bei 138° C.

Rothe etwas hellere Nadeln als Alizarin, oft nur ein Anflug, zuweilen ergeben sich, wenn die Hitze nicht sehr vorsichtig geleitet worden, andere Zersetzungsproducte in Form von blartigen Tröpfchen.

Löst sich leichter in Wasser als Alizarin, und mit rother Farbe, aus der heißen concentrirten Lösung setzt sich nichts ab.

Verhält sich ähnlich wie Alizarin, die Lösungen mehr roth.

Ähnlich wie Alizarin.

In ätzenden Alkalien mit hochrother, mehr kirschrother Farbe ohne Spur von Violett löslich.

Die Lösungen liefern mit gelbsten Baryt- oder Kalksalzen rothe Niederschläge.

Ziemlich gut löslich mit rother Farbe, die im reflectirten Lichte einen orange-farbenen Ton hat.

Färbt Zeug mit Thonerdebeize lebhaft roth, die mit Eisen gebeizten violett.

Die schärfsten Unterscheidungsmittel sind demnach das Verhalten gegen Alaunlösung und Alkalien. Charakteristisch sind ferner noch die Lösungsverhältnisse in Wasser.

Sowohl das Alizarin als das Purpurin sind von einer Reihe von Chemikern

analysirt worden. Strecker leitete aus einigen Analysen von E. Schunk und von Debus für das Alizarin die Formel  $C_{20}H_6O_6$  ab, während er dem Purpurin auf Grundlage der Analysen von Debus die Formel  $C_{18}H_6O_6$  gab. Hiernach wären beide Körper sogenannte Kohlenstoffhydrate wie Zucker, Stärkemehl, Cellulose, und verhielten sich nach der von Strecker citirten Analogie wie Meinsäurehydrat,  $C_{26}H_{34}O_4$ , zu dem (damals noch angenommenen) Margarinsäurehydrat,  $C_{34}H_{34}O_4$ , d. h. sie unterschieden sich durch zwei Kohlenstoffatome. Beide Formeln stehen zwar im Widerspruche zu denjenigen, welche Schunk und Debus selbst aus ihren Analysen abgeleitet hatten (für Alizarin  $C_{14}H_6O_4$ , Schunk, und  $C_{30}H_{10}O_6$ , Debus, und für Purpurin  $C_{18}H_6O_6$ , Debus), sie zeichnen sich aber eben sowohl durch Einfachheit aus, als sie durch gewisse theoretische Reflexionen zur Zeit ihrer Aufstellung Unterstützung fanden. Weder feste Verbindungen des Alizarins oder Purpurins, noch die Möglichkeit der Spaltung derselben gaben bis jetzt Mittel an die Hand zur Feststellung der absoluten Zahlen der Atome der drei Elemente, aus welchen diese Pigmente bestehen.

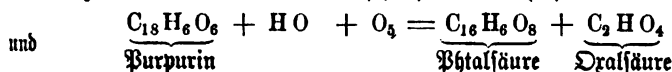
Der hervorragendste Bestimmungsgrund, daß  $C_{20}$  für Alizarin angenommen wurde, ist folgender. Laurent und Gerhardt hatten zuerst, später mit größerer Bestimmtheit Wolff und Strecker, die Identität der von Schunk entdeckten Alizarinsäure mit der Phtalsäure nachgewiesen. Diese Säure ( $C_{16}H_6O_8$ ) war bisher nur aus Naphthalin oder Derivaten desselben dargestellt worden; seit ihre Bildung aus Alizarin auf dem gleichen Wege, nämlich durch Einwirkung von Salpetersäure, dargethan und Oxalsäure als das gleichzeitig mit ihr erscheinende Product erkannt war, lag es nahe, dem Alizarin wie dem Naphthalin ( $C_{20}H_8$ ) eine Formel zu geben, worin C mit der Zahl 20 vorkommt.

Es wurde in dem Complex der den Weg der Induction betretenden Ideen von Strecker auf die interessante Beziehung aufmerksam gemacht, die unter der Annahme der Formel  $C_{20}H_6O_6$  für das Alizarin, zwischen diesem Körper und der sogenannten Chlornaphthalinsäure ( $C_{20}\overset{H_5}{Cl}\}O_6$ ) stattfindet, daß nämlich durch Substitution eines Atoms Chlor in letzterer ein Körper von der Zusammensetzung des Alizarins entstehen müsse.

Wir verdanken dieser Hinweisung einige sehr verdienstliche Bemühungen, den Körper von der Zusammensetzung des Alizarins — vielleicht das Alizarin selbst — aus Naphthalin oder einem seiner Derivate herzustellen. So hat Roussin einen Körper entdeckt, der wahrscheinlich nach der Formel  $C_{18}H_4O_8$  zusammengesetzt ist und den Namen Naphthizarin erhalten hat, von welchem bei seinem ersten Auftreten in sehr zuversichtlicher Weise behauptet wurde, es sei künstliches Alizarin, eine Foffnung, die indeß bei näherer Betrachtung der Eigenschaften und der Zusammensetzung bald dahinsank. In jüngster Zeit haben E. A. Martius und P. Griß aus dem Dinitronaphthylalkohol einen Körper von der Zusammensetzung  $C_{20}H_6O_6$  dargestellt, dessen Eigenschaften indeß mit denjenigen des Alizarins gar nicht zusammenstimmen. Man wäre somit für einstweilen der Aussicht, auf diesem Wege Alizarin künstlich zu gewinnen, beraubt, und hätte es, wenn Alizarin =  $C_{20}H_6O_6$  ist, höchstens zu einer Isomerie desselben gebracht.

Wenn man aus dem Grunde der Phtalsäurebildung aus Alizarin trotz der

eben berührten getäuschten Hoffnungen bei  $C_{20}$  für dasselbe stehen bleiben will, was einstweilen als das natürlichste erscheint, so darf man mit Recht fragen, warum ist für Purpurin, das ebenfalls Phtalsäure und Oxalsäure liefert,  $C_{18}$  und nicht auch  $C_{20}$  anzunehmen? Strecker stellt die hierbei stattfindenden Vorgänge durch folgende Schemate dar:



Es müßte hiernach ein Aequivalent Alizarin doppelt so viel Oxalsäure liefern als ein Aequivalent Purpurin. Volley überzeugte sich aber, daß gleiche Aequivalente beider Pigmente unter Annahme obiger Formeln und bei ganz gleicher Behandlung Oxalsäuremengen lieferten, die beinahe gleich sind, was für gleiche Kohlenstoffatome in beiden Farbstoffen spricht. Auch aus anderen Gründen dürfen übrigens die obigen Formeln nicht so ohne Bedenken hingenommen werden. Vergleicht man alle Analysen des Alizarins, die von E. Schunt, Debus, Schiel, Robiquet, Schützenberger, Volley und Rosa ausgeführt wurden, so spricht die große Mehrzahl derselben für eine Formel, in welcher ein Wasserstoffüberschuß gegenüber dem Sauerstoff enthalten ist. Debus und Schunt gaben ihren eigenen Analysen, wie oben bemerkt, einen solchen Ausdruck, und die von Schiel, Robiquet, Volley und Rosa deuten sämtlich auf Formeln  $C_{20}H_{2+x}O_n$ , während Schützenberger's Analysen sich genauer auf die Formel  $C_{20}H_6O_6$  passen. Er verdoppelt dieselbe aus später anzuführenden Gründen in  $C_{40}H_{12}O_{12}$ . Am genauesten schließt sich die Mehrzahl der Analysen an die Formel  $C_{40}H_{13}O_{12}$  an. Bei einem Körper, der gar keine festen, weder theoretische noch experimentelle Anhaltspunkte für sein Atomgewicht giebt, möchte es wohl trotz der unpaaren Anzahl von Wasserstoffatomen der einzig erlaubte Weg sein, der Formel den Vorzug zu geben, die den nächstgenauen Ausdruck der Analysen giebt. Ein höherer Wasserstoffgehalt ergibt sich bekanntlich bei der organischen Elementaranalyse leicht, und will man die Grenze des Beobachtungsfehlers entfernter legen, so mag die einfachere Formel  $C_{20}H_6O_6$  ihr Dasein behaupten.

Man hat diese Formel mit der Genesis des Alizarins in Verbindung gebracht und könnte vielleicht deren Berechtigung aus dem Schema ableiten, das Kochleder für die Entstehung desselben aus Ruberythrin säure durch Spaltung mittelst verdünnter Alkalien oder Säuren angegeben und später Strecker etwas modificirt hat.

Nach Kochleder ist der Vorgang, von welchem oben bei der Ruberythrin säure die Rede war, folgender:



Nach Strecker:



Beide Schemate bedürfen, was für uns das Erhebliche ist, der Formel  $C_{20}H_8O_6$ . Aber das Purpurin ist, wie angenommen werden muß, ein in der frischen Krappwurzel ebensowenig präexistirender Körper, wie das Alizarin, und seine Entstehungsweise wohl ebenso wie die des Alizarins mit Zuckerbildung verknüpft. Es ist sogar die gleichzeitige Entstehung beider anzunehmen, die durch obige Schemate nicht erklärt wird, so daß wir in diesen eine starke Nöthigung zur Annahme der Formel  $C_{20}H_8O_6$  nicht zu erkennen vermögen.

Das Purpurin ist in neuerer Zeit der Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen. Schützenberger und Schiffert zeigten, daß das Purpurin des Handels, nach der Methode von E. Kopp dargestellt, wie oben bemerkt worden, in mehrere Substanzen zerlegt werden kann, indem man es der Einwirkung zuerst warmen Benzols und Alkohols, sodann derselben Flüssigkeiten, aber kochend, aussetzt. Die Methode der Trennung von Alizarin und der Darstellung desjenigen Purpurins, welches früher von Debus analysirt wurde, beruht wesentlich auf der Löslichkeit desselben in Alaunlösung und der Schwerlöslichkeit des Alizarins in dieser Flüssigkeit. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß auch jenes Purpurin einer weitem Reinigung durch die genannten flüchtigen Lösungsmittel, die Schützenberger und Schiffert unterschiedenen im Rospurpurin von E. Kopp befindlichen Körper ebenfalls meist in Alaunlösung sich lösen lassen.

Die Analysen von Schützenberger und Schiffert und diejenigen, die von Volley und Brigel ausgeführt wurden, führen sämmtlich zu einem etwas größern Sauerstoffgehalt, als der Formel  $C_{18}H_6O_6$  entspricht. Die Substanz hält hartnäckig Wasser zurück. Schützenberger nimmt für dieselbe die Formel  $C_{40}H_{12}O_{14}$  an.

Die Veränderungen, welche das Purpurin unter dem Einflusse reducirender Substanzen erfährt, sind von Schützenberger und von Volley und Rosa, die des Alizarins von letzteren untersucht worden.

Wird nach Volley und Rosa Purpurin in alkalischer Lösung unter Zugabe von etwas Eisendraht und Zinkstückchen stehen gelassen, so färbt sich die Lösung sehr bald gelbbraun. Durch Füllen mit Säure unter Vermeidung von Luftzutritt erhält man gelbbraune Flocken, die erwärmt sich zusammenballen und nun durch Luftberührung wenig mehr verändert werden. Die Substanz, welche man durch Sammeln auf dem Filter, Auswaschen mit ausgekochtem Wasser und Trocknen erhält, ist umbrasarben, in Alkohol und Aether leicht, mit hellgelber Farbe in Wasser weniger löslich, auch löslich in Benzol. Die Lösungen halten sich lange unverändert. Die Lösung in verdünnter Natronlauge ist ebenfalls gelb, wird aber an der Luft blutroth. Der Körper ist leicht sublimirbar. Die Zusammensetzung desselben führt nach Volley und Rosa, wenn man  $C_{40}$  wie für die übrigen Krapppigmente beibehält, zur Formel  $C_{40}H_{16}O_{10}$ . Der Körper ist also viel wasserstoffreicher als das Alizarin.

Das Alizarin kann in ähnlicher Weise reducirt werden. Die violette alkalische Lösung wird ebenfalls unter Einwirkung des Eisens und Zinks gelb, und durch Säuren und unter Luftabschluß wird ein gelber Körper gefällt, dessen äußere Erscheinung und Verhalten fast gänzlich mit der des reducirten Purpurins

übereinstimmt. Dieser Körper nimmt aber viel leichter Sauerstoff auf als jenes. Die Analysen der nur gefüllten und getrockneten Substanz zeigen einen nur sehr geringen Wasserstoffüberschuß über jenen des Alizarins, und das Sublimat hat sogar die Zusammensetzung des Alizarins. Wahrscheinlich hat der Körper die Zusammensetzung  $C_{20}H_7O_8$  oder  $C_{40}H_{14}O_{12}$ . Die alkalische Lösung wird schnell blauviolett, was auf Rückbildung von Alizarin schließen läßt.

Die Ueberführbarkeit des Purpurins in Alizarin ist noch nicht ausgeführt, aber wahrscheinlich. Wenn Schiel früher schon bemerkte, daß sublimirtes Purpurin sich in Kalilauge mit blauvioletter Farbe löse, so ist diese Beobachtung, wie Streckcr, Wolf und Volley zeigten, nicht richtig. Daß aber der kohlige Rückstand beim Sublimiren des Purpurins noch Farbstoff enthält, welcher sich sowie Purpurin, das in geschlossenen Glasröhren auf wenigstens  $220^{\circ}C$ . erhitzt und im sublimirten Zustande einige Zeit lang dieser Temperatur ausgesetzt worden, in alkalischer Lauge mit stark violetter Farbe löst, ist von Volley und Rosa mitgetheilt worden. Die Löslichkeit des Alizarins in Alkali mit blauvioletter Farbe ist dessen charakteristisches Merkmal, darum darf auf die Ueberführbarkeit des Purpurins in Alizarin gehofft werden.

Das Pseudopurpurin Schützenberger's hat nach ihm die Zusammensetzung  $C_{40}H_{12}O_{18}$  und wäre ein Trioxylizarin, wenn die Formel  $C_{20}H_6O_6$  für das Alizarin beibehalten wird. Nach den Mittheilungen von Volley hat der Körper aber eine Zusammensetzung, der des Purpurins ganz ähnlich,  $C_{40}H_{12}O_{14}$ , mit wechselndem Wassergehalt, der schwer durch Erwärmen auf  $100^{\circ}C$ . entfernbar ist. Beim Färben verhält sich das Pseudopurpurin ganz wie Purpurin.

Die von Schützenberger und Schiffert unterschiedenen Pigmente, die orangegelber Farbstoff und gelber Farbstoff genannt wurden, bieten unter dem Gesichtspunkte der Praxis weniger Interesse, auch sind die Angaben über ihre Zusammensetzung noch unsicher und beim Orangefärbstoff widerspruchsvoll, indem Schützenberger ganz andere Zahlen erhielt als Volley und Rosa.

Technische Krapppräparate, in der Färberei und dem Zeugdruck dienend.

Obchon das heute noch wichtigste dieser Präparate lange bekannt war, ehe man klarere Einsicht in die Genesis der Krapppigmente gewonnen hatte, darf man doch sagen, daß die Methoden, solche Präparate darzustellen, das Richtige getroffen haben, indem sie sämmtlich sich um die Thatfache drehen, daß die Farbstoffe im verlarvten Zustande, nicht präexistirend, nicht fertig gebildet sich in der Krappwurzel finden, sondern erst durch äußere Einwirkungen frei gemacht werden müssen. Die beiden bekanntesten und geschätztesten dieser Präparate sind das Garancine und die Krappblumen. Beide haben in der Anwendung vor dem Krapp das voraus, daß die ganze Färboperation einfacher auszuführen ist, daß beim topischen Färben der sogenannten Weißbodenartikel in Baumwollstoffen der Grund, der weiß bleiben soll, nicht so trüb wird wie bei Anwendung des Krapps und von dem weniger eingefärbten Pigment leichter befreit werden kann. Der Krapp selbst dient freilich immer noch in der sogenannten Adrianopel- oder Türkischrothfärberei

auf Baumwollgarne und Tücher, auch im Zeugdruck, wo es sich um sehr solide Violet oder Roth handelt, und in der Wolltuchfärberei.

Das Garancin (die sogenannte Krapplohe, charbon sulphurique, ist ein dem Garancin ganz ähnliches, mehr verkohltes Product gewesen, und jetzt fast gänzlich außer Gebrauch gekommen) verdankt seinen Ursprung der Entdeckung von Robiquet und Colin, daß sich Krapppulver mit concentrirter Schwefelsäure behandeln lasse, ohne daß die Pigmente zerstört werden, während durch dieselbe andere, für den Färbeproceß schädliche Substanzen Zersetzung erleiden und entfernt werden. Es nahmen im Jahre 1828 Lagier, Robiquet und Colin ein Erfindungspatent auf die Darstellung dieses Productes, die sie in folgender Weise beschreiben: Das Krapppulver wird mit der fünf- bis sechsfachen Menge kalten Wassers angerührt und über Nacht stehen gelassen (wodurch das anfänglich vom Wasser aufgenommene Pigment sich in Folge der Gallertbildung aus den pectischen Materien wieder mit diesen niederschlägt), auf einem Tuche oder sonstigen zweckmäßigen Apparate abtropfen gelassen und unter die Presse gebracht. Der Pressrückstand wird ein zweites und ein drittes Mal mit Wasser auf gleiche Weise behandelt, aber sofort nach dem Anfeuchten neuen Pressungen unterworfen. Das feuchte Pulver wird sodann mit der Hälfte vom Gewicht des anfänglich genommenen Krapps Schwefelsäure, die aber mehr oder weniger mit Wasser verdünnt worden und zwar so lange das Gemisch noch heiß ist, übergossen. Die Masse wird so lange durchgearbeitet, bis man annehmen darf, die Mischung sei gleichmäßig erfolgt, und dann auf 100° C. erwärmt, auf welcher Temperatur man sie etwa eine Stunde lang erhält. Zuletzt wird mit Wasser verdünnt, auf Tüchern abtropfen gelassen und ausgewaschen, bis die Waschwasser geschmacklos ablaufen, ausgepreßt und auf Sieben getrocknet.

Dies Verfahren der Garancinedarstellung wird wohl kaum noch irgendwo unverändert angewendet, aber da das Princip bei jedem verbesserten oder modificirten Verfahren das gleiche ist: Einwirkung heißer verdünnter Schwefelsäure, um die Krapppigmente, die sich im verlarvten Zustande als Paarlinge neben Zucker finden, zu isoliren, den Zucker und einige Stoffe, die durch Schwefelsäure löslich geworden sind, zu entfernen, namentlich die Pectinkörper aus ihren Kaltverbindungen, als welche sie in vielen Krappsorten vorzukommen scheinen, abzuscheiden, in löslichen Zustand überzuführen und durch Auswaschen zu entfernen, sind die Abweichungen von der ursprünglichen Vorschrift nur in der besonderen Natur der zu verarbeitenden Wurzeln oder in einigen Nebenfragen zu suchen. Als solche steht im Vordergrund, ob man den im Krapp vorkommenden Zucker unbenutzt lassen oder zu Nutzen ziehen will.

Es dienen für die Garancinefabrikation vorzugsweise die Krappe aus Neapel, Avignon, Spanien und Holland. Letztere sowie die Elsässer Krappe sind durch namhaften Gehalt an gährungsfähigem Zucker ausgezeichnet, und namentlich bei hohen Alkoholpreisen lohnt es sich, den Zucker in Weingeist umzuwandeln und zu verwerten.

Wo dies geschehen soll, wird das Krapppulver mit dem drei- bis fünffachen Gewichte Wasser zu einem ganz gleichmäßigen dünnen Brei angerührt. Enthält der Krapp viel kohlenfauren Kalk, so werden dem Wasser, ehe man es zum Krapp



bringt, 2 bis  $2\frac{1}{2}$  Proc. Schwefelsäure zugefetzt. Das Gemenge wird 24 bis 48 Stunden in Kufen stehen gelassen, was zur Folge hat, daß das Wasser viel vollständiger eingesogen und der Brei dicker wird. Derselbe wird durch Einfüllen in Säcke und Druck unter einer hydraulischen Presse von der Flüssigkeit befreit. Ist diese sauer, so wird sie mit etwas Kreidepulver neutralisirt, in Kufen mit Hefe versetzt und in passenden Localen der Gährung überlassen. Nach vollendeter Gährung wird sie in der gewöhnlichen Weise durch Destillation auf Weingeist verarbeitet. Auch läßt man zuweilen die Gährung in dem Gemenge von Wasser und Krappulver vor sich gehen.

Der Krappspiritus ist durch eine, wie es scheint, ihm allein eigene, in den übrigen Weingeistarten nicht vorkommende flüchtige, stark riechende Substanz charakterisirt.

Diesebe verdankt ihren penetranten eigenthümlichen Geruch einem besondern Fuselöl, wain nach Jean Jean eine Kampherart, die isomer mit dem Borneokampher, aber nicht bentisch damit ist, enthalten sein soll. Mit dieser Angabe stimmt indessen nicht, was Gunning über diese riechende Substanz berichtet. Nach ihm rieche der isolirte Körper nach Aldehyd und zum Theil nach der sogenannten Lampensäure und siede bei 66 bis 73° C.

Die Preßkuchen, aus dem extrahirten Krappulver bestehend, werden zerkleinert und nochmals eingeweicht, um daraus Garancine zu machen.

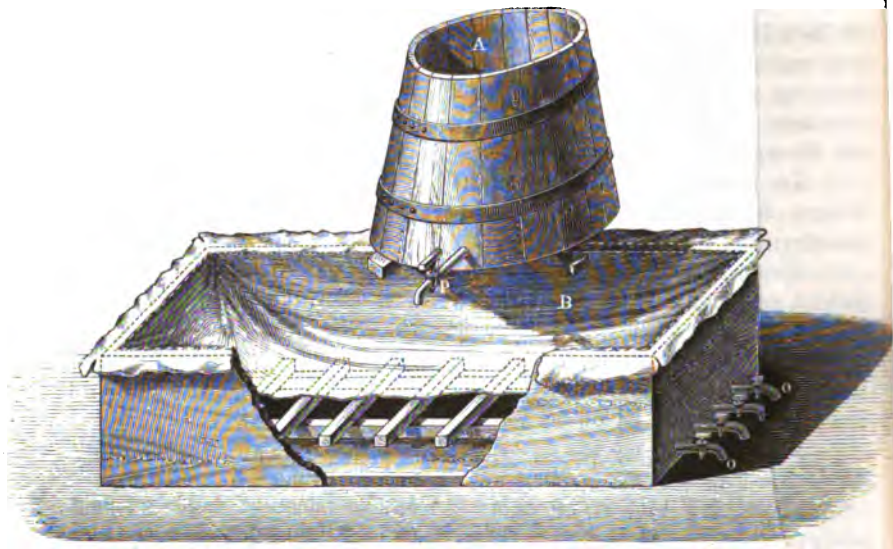
Es wird wohl häufiger der in der Krappwurzel enthaltene Zucker unbenutzt gelassen als auf Alkohol verarbeitet. Aber auch in diesem Falle beginnen einige Fabriken mit dem Einweichen des Krapps in reinem oder etwas angeäuertem Wasser und lassen das Gemenge einige Tage stehen. Entweder übergießt man das Krappulver mit der ganzen zur Garancinebereitung nöthigen Wassermenge und setzt nur einige Procent Schwefelsäure zu, oder man fügt dem Wasser sogleich die ganze zur Garancinebildung erforderliche Menge Schwefelsäure zu und läßt mehrere Tage stehen.

Die Fabriken bedienen sich in der Regel einer Schwefelsäure, wie sie aus den Bleiammern abläuft, oder höchstens der nur in Bleispannen etwas concentrirten, nicht aber der englischen Schwefelsäure von voller Stärke. Es wird von solcher Säure, wie 40 bis 55° Bé. stark sein mag, je nach der Krappsorte und dem Fabrikgebäude zwischen 15 und 25 Proc. vom Gewichte des Krapps dem Einweichwasser zugefetzt. Das vorläufige Einweichen wird aber in vielen Fabriken ganz unterlassen und als erste Operation findet dann Statt:

Das Kochen des Krapps mit verdünnter Säure. Man nimmt dies in großen, 5000 bis 12,000 Kilogramm Wasser fassenden Holzkufen vor. Diese sind onisch geformt (Fig. 37 A a. f. S.), nach oben verengert, werden am besten aus Eichenholz oder Fichtenholz gemacht und mit eisernen Reifen versehen, die in Bleistreifen zum Schutze gegen den Angriff der Säure eingehüllt sind. Man füllt die Kufen mit Wasser und der nöthigen Säure und schüttet sodann das trockne Krappulver zu, oder man gießt den schon vorher angefeuchteten Krapp in dieselben. In die Kufen ist eine Bleiröhre geführt, die mit einem Dampfsteffel in Verbindung steht. Diese Röhre beschreibe am Boden der Kufe, auf dem sie befestigt sein muß, einen Halbkreis. Der Dampf hat eine Spannung von zwei bis

vier Atmosphären und wird rasch zuströmen gelassen. Die Mischung muß dünnbreiig sein, damit sie durch den in der Richtung der Peripherie einströmenden

Fig. 37.



Dampf in starke rotirende Bewegung gesetzt werden kann. Ist die Aufwulung der Flüssigkeit zu stürmisch, so wird der Dampfstrom gemäßiget. Setzt sich an einzelnen Stellen der Rufe Krapppulver fest, so muß zeitweise umgerührt werden. Die Rufen sind mit Klappdeckeln versehen, in welchen eine Röhre zum Abzug des Dampfes steckt. Das Kochen wird 3 bis 6 Stunden unterhalten.

Das Auswaschen des Garancine. Um nicht zu viele Zeit für die Abkühlung der sauren Flüssigkeit zu brauchen, wird die Abkühlung sofort ungleichzeitig mit der Filtration in folgender Weise vorgenommen. Unter den Kochblütten oder nahe bei denselben stehen die Filtrirgefäße. Diese bestehen in ganz zweckmäßiger Form aus flachen länglichen Holzkasten (Fig. 37 B), auf dem Boden eine Lattenlage angebracht ist. Ueber diesem Hohlboden und den Wänden entlang über den Rand umgeschlagen ist ein wollenes Tuch ausgebreitet. Dasselbe ist dick und stark, aber locker gewebt; Nähte werden mit Wollfaden gemacht. Der Rauminhalt eines Filtrirkastens ist wenigstens der drei- bis vierfache einer Kochkufe. Der Filtrirkasten wird zu  $\frac{2}{3}$  bis  $\frac{3}{4}$  seines Inhaltes mit kaltem Wasser gefüllt, während die Hähne  $\infty$  geschlossen gehalten werden. In diese verhältnißmäßig große Menge Wasser läßt man durch Oeffnen des weiten Hahns  $p$  den sauren Garancinebrei unter stetem Umrühren ausfließen. Es erfolgt sofort Abkühlung der heißen Brühe bis auf etwa höchstens  $30^{\circ} \text{C}$ ., in welchem Zustande dieselbe die Wolle fast nicht angreift. Was vom Garancinepulver sich in der Kochblütte hängen bleibt, wird durch einen kräftigen Wasserstrahl nachgespült. In der heißen Flüssigkeit sind nicht unbeträchtliche Mengen der Krappfarbstoffe auf-

gelöst, wovon man sich überzeugen kann, wenn man daraus das Garancine sich absetzen, die klare und noch heiße Flüssigkeit aber in ein anderes Gefäß laufen läßt, worin sich beim Erkalten ziemlich viel sehr feurig rothes Alizarin und Purpurin absetzen. Durch das Mischen mit Wasser und die Abkühlung wird das Meiste der gelösten Pigmente auf das Garancinepulver niedergeschlagen. Man öffnet anfangs nur zum Theil die Hähne 00, damit die Flüssigkeit langsam ablaufe. Sobald sich auf dem Wolltuche eine höhere Schicht des Garancines fester abgelagert hat, dient diese mit als Filtrirmittel für die darüber stehende Flüssigkeit, die dann auch beim schnelleren Hindurchlaufen klar kommt. Um indeß kleine Mengen trübender Substanz noch zu gewinnen, wird in mehreren Fabriken das Filtrat noch durch mehrfächerige Holzkasten laufen gelassen, deren Wände zwischen den einzelnen Abtheilungen so gestellt sind, daß die eine zwischen den Fächern 1 und 2 unten, die andere zwischen den Fächern 2 und 3 oben, die dritte zwischen 3 und 4 wieder unten Communication läßt, so daß die Flüssigkeit durch 4 bis 6 solcher Abtheilungen auf- und abwärts im Zickzack fließt und Gelegenheit erhält, die darin suspendirten festen Stoffe abzusetzen. Auch dienen zum gleichen Zwecke lange, schwach geneigte steinerne Canäle mit Senklöchern. Endlich kann man die trübe Flüssigkeit auch durch einen zweiten Filterkasten laufen lassen. Das Ablaufen des Wassers ist in einigen Stunden erfolgt. Sobald man das Garancine fest steht, füllt man die gleiche Menge frischen Wassers auf und rührt gut um, läßt dieses Wasser in gleicher Weise wie die erste Flüssigkeit ablaufen und wiederholt das Auswaschen drei, höchstens vier Mal. Das letzte Washwasser läßt man vollkommener abtropfen, um den Brei geeigneter zur Füllung in die Preßsäcke zu machen. Man erreicht dies leicht, indem man im Innern der Garancinehaufen mit einem Rührscheit Bewegung des Breies bewirkt, wodurch das Wasser sich in größeren Mengen sammeln und durch das Pulver abfließen kann. Der ganze Proceß des Waschens erfordert 24 bis 26 Stunden.

Das Auspressen. Man füllt das feuchte Garancin in Umschlagtücher oder Säcke, häuft diese auf den Preßtisch einer senkrecht wirkenden hydraulischen Presse und setzt sie einem sehr allmählig steigenden Drucke aus. Wenn die gewünschte Zusammenbrückung der Preßtuchen erreicht ist, läßt man die Presse noch einige Zeit gespannt, um der Feuchtigkeit mehr Gelegenheit zu geben abzulaufen. Ein wichtiger Theil des Preßapparates sind die Säcke. Zuweilen sind es Beutel aus Roßhaargewebe, ähnlich wie sie in den Delmühlen dienen. Auch werden solche von Bast hergestellt. Eine zweckmäßige Form solcher Säcke sind eine Art

Fig. 38.



Körbe von der Form Fig. 38. Sie bestehen aus einem dichten elastischen Bastgeflecht. Man füllt sie, indem man das Pulver möglichst gleichmäßig unter den Rand der Einfüllöffnung vertheilt, und nur so weit, daß der ausgepreßte Kuchen eine Höhe von nicht mehr als 3 bis 4 Centimeter hat. Diese Körbe werden

auf der Presse zu einer Säule aufeinandergesetzt, so daß der obere gleichsam den Deckel des nächstuntenliegenden bildet. Beim Pressen ist zu beachten, daß die Säule sich nicht in der Mitte biege. Die äußeren Theile der Scheiben *a* und *b* erfahren einen minder kräftigen Druck als die mittleren, über welchen die oberen Körbe stärker drücken; sie sind daher etwas feuchter. Die Körbe werden nach dem Deffnen der Presse herausgenommen, die Kuchen durch einen Schlag auf die Mitte in Stücke zerbrockelt, von diesen der etwas feuchtere Rand mit einer Klinge abgeschnitten und zu neuem Pressmaterial hinzugesügt, die trockneren Stücke aber durch künstliche Wärme vollends von Feuchtigkeit befreit.

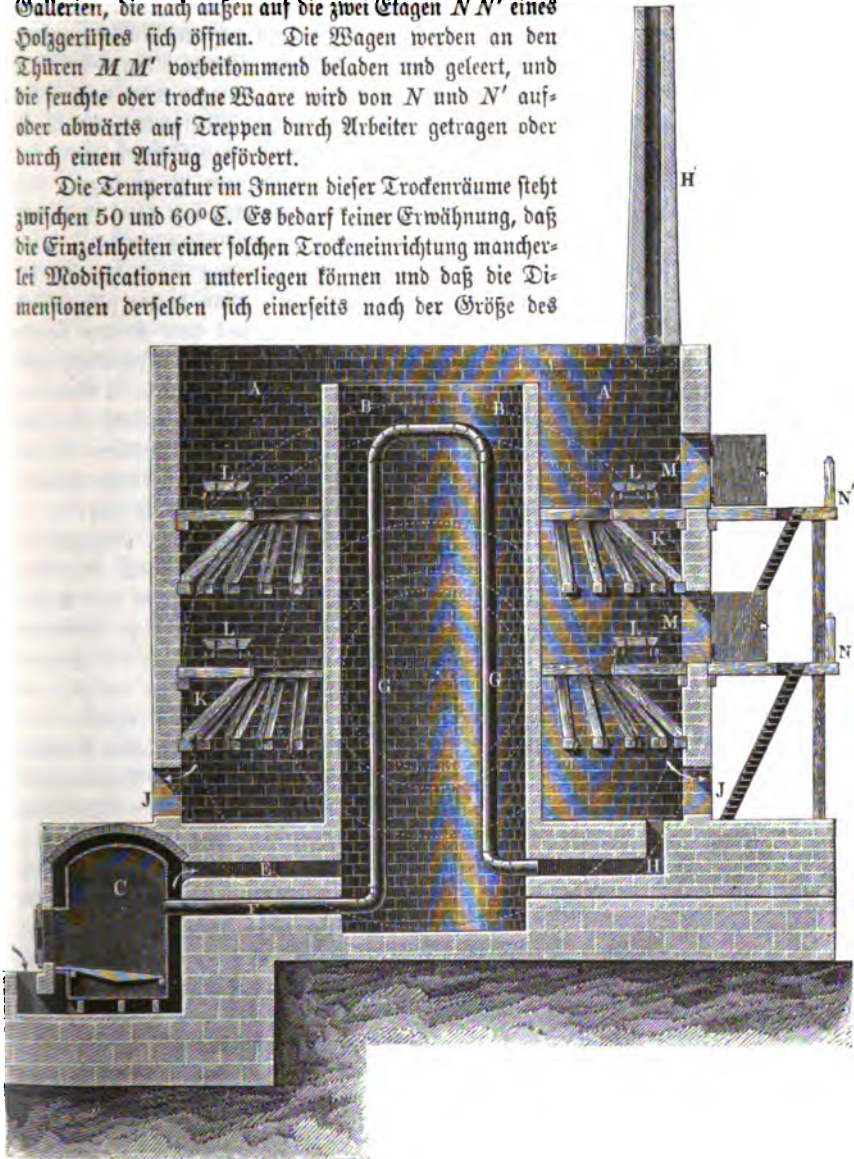
Das Trocknen des Garancine. Es geschieht dies am meisten in Trocknenstuben, die ähnlich eingerichtet sind wie in anderen Industrien, z. B. der Stärkemehlfabrikation. Ein langgestreckter eiserner Canal führt die Rauchgase eines Ofens durch die zu erwärmenden Räume; die Rohre oder Canäle geben ihre Wärme ab und es ist gleichzeitig für Entfernung der feucht gewordenen Luft gesorgt. Zweckmäßig ist es, die warme Luft oben einströmen zu lassen, die feuchte aber unten abzuleiten. Die zu trocknende Waare wird auf Flurden ausgebreitet, die auf Balkengerüsten liegen. Es ist vortheilhaft, die feuchte Waare auf die unteren Stufen des Gerüstes zu bringen und sie im Verhältniß des Trocknerwerdens auf die oberen zu befördern, wo sie, von der oben eintretenden warmen trocknen Luft getroffen, gänzlich ausgetrocknet werden. Dieses Versetzen der Flurden in die trockneren und wärmeren Luftschichten kostet aber viele Arbeit und ist mit Bewältigung größerer Mengen des zu trocknenden Pulvers unvereinbar. Man hat deshalb in den Trockentammern Eisenbahnen angebracht, auf welchen sich kleine flache Wagen befinden, die Eisenbleche mit aufgebogenem Rande tragen, auf welchen das Garancine ausgebreitet wird. Die Wagen können durch Thüren, die in der Ebene der Eisenschienen angebracht sind, aus- und eingeführt, entleert und wieder frisch beladen werden. Zuweilen finden sich solche Schienenbahnen in zwei Etagen auf Gerüsten übereinander.

Eine der vollkommeneren Einrichtungen dieser Art sind gemauerte kreisrunde Trockenhäuser (Fig. 39) mit Gallerien längs der Mauerfläche, auf welchen die Bahn in Form eines Ringes liegt. Oft ist nur eine, zuweilen sind zwei solcher Gallerien vorhanden. *A* stellt den mit einem Dache versehenen, in der Zeichnung aber unbedeckt erscheinenden Trockenraum vor, in der Mitte desselben ist eine Art Kamin aus Backsteinen aufgebaut, das aber nicht bis zur Decke reicht, sondern einige Fuße unter ihr oben offen endet. *C* ist eine Feuerungsstätte, ein eiserner Ofen im Gewölbe *D*, die gasförmigen heißen Verbrennungsproducte ziehen zuerst durch *F*, einen gemauerten horizontalen Canal, dann aufwärts und wieder niederwärts in dem cylindrischen Raume *B*, dann nach *H* und *H'* durch das äußerlich an das Mauerwerk von *A* angebaute Kamin ab. Es wird gleichzeitig Luft durch den Canal *E* eingeführt, die durch das Gewölbe *D* hindurchstreicht, sich dort an den Wänden des Ofens *C* erwärmt und durch *E* in den cylindrischen Raum *B* tritt, wo sie von den Röhren *G G* noch mehr Wärme aufnimmt. Die warme Luft strömt über den Rand des Mauerwerks von *B* aus in den Raum *A*. In den Umfassungsmauern von *A* befinden sich ganz unten am Boden Deffnungen *J*, die mit Schiebern verschließbar sind, so daß der Austritt der feuchten Luft beliebig

geregelt werden kann. *KK'* sind zwei runde Gallerien längs den Wänden von *A* geführt, auf welchen Schienengleise liegen, worauf die Wagen *LL* sich bewegen lassen. *M* und *M'* sind Thüren auf der Ebene der beiden Gallerien, die nach außen auf die zwei Etagen *NN'* eines Holzgerüstes sich öffnen. Die Wagen werden an den Thüren *MM'* vorbeikommend beladen und geleert, und die feuchte oder trockne Waare wird von *N* und *N'* auf- oder abwärts auf Treppen durch Arbeiter getragen oder durch einen Aufzug gefördert.

Fig. 39.

Die Temperatur im Innern dieser Trockenräume steht zwischen 50 und 60° C. Es bedarf keiner Erwähnung, daß die Einzelheiten einer solchen Trockeneinrichtung mancherlei Modificationen unterliegen können und daß die Dimensionen derselben sich einerseits nach der Größe des



Betriebes, andererseits nach den in allen ähnlichen Fällen geltenden Grundsätzen einer rationellen Raum- und Wärmebenutzung zu richten haben.

Das trockne Garancine wird nun noch in einer Mühle, welche Aehnlichkeit mit der gewöhnlichen Kaffeemühle hat, zerdrückt, dann in einer Läufermühle, ähnlich den Oelfamennmühlen, dem sogenannten Steinwerk, mit aufrechten Steinen zerrieben, gebeutelt und verpackt. In der Regel wird demselben eine wechselnde, durch Abwägen bestimmte Menge Kreidepulver und Soda durch Mengen auf der Mühle zugesetzt. Die je nach dem Gebrauche des Garancine zu wählende Menge dieser die Säure abstumpfenden Mittel wird durch Probefärben ermittelt, indem man von diesen Körpern den Farbehäbern zusetzt, bis der höchste Grad ihrer Wirksamkeit erreicht ist.

Ueber die Menge und Concentration der anzuwendenden Schwefelsäure finden sich nirgends übereinstimmende Angaben. Im Ganzen ist zu sagen, daß man früher kräftigere Einwirkungen vornahm, während man jetzt die schwächeren vorzieht und sogar vor Anwendung concentrirter Schwefelsäure warnt. Diese Veränderung machte sich im Gefolge veränderter Ansichten über die bei der Garancinebildung stattfindenden chemischen Vorgänge. Man dachte sich früher, die vermehrte Färbekraft des Garancine im Vergleich mit dem Krapp beruhe darin, daß die Holzfaser des letztern beim Färben den gelösten Farbstoff zum Theil anziehe und mit der zu färbenden Spinnfaser gleichsam in Concurrentz trete, was aber verhindert werde durch Zerstörung der Cellulose mittelst der concentrirten Schwefelsäure. An dieser Ansicht war auch bei dem frühern Stande des chemischen Wissens stets das mangelhaft, daß man die bekannte Wahrnehmung ignorirte, daß Kohle Farbkörper begierig aus Lösungen anziehe, daß daher in der Umwandlung der Holzfaser in Kohle wenig Gewinn zu suchen war. Gegenwärtig muß man den ganzen Proceß auf eine vollkommnere Spaltung der Glucoside, welche sich in der Krappwurzel finden, zurückführen. Diese geht in den Krappfässern beim Lagern durch eine langsame Gährung theilweise vor sich, verdünnte Säure fördert dieselbe aber mächtig. Es stimmt mit dieser Ansicht der Umstand vollkommen, daß eine absichtlich eingeleitete Gährung (siehe *flour de garance* unten) und höhere Temperatur und Dampfspannung (siehe *Pincoffin*) ähnliche Wirkungen hervorbringen, und dies sind Proceße, durch welche wir in anderen Gruppen organischer Körper ebenfalls Spaltungen hervorzubringen vermögen. Anhangsweise zu Garancine haben wir zu betrachten das sogenannte *Garancé* oder *Garanceux*.

Unter *Garanceux* versteht man ein mit dem Garancine in ganz ähnlicher Weise hervorgebrachtes Präparat, zu dem aber die Krapprückstände des Rohmaterials verwendet werden, die in der Färberei schon gebraucht worden sind und welche erfahrungsgemäß noch viel Farbstoff zurückhalten. Es ist von Wichtigkeit, die flüssigen Krapprückstände sofort mit ganz schwacher Säure zu behandeln, absetzen zu lassen, da sie unter Einfluß der beim Färben gebrauchten alkalisch wirkenden Zusätze (Kreide namentlich) leiden. Die Flüssigkeit wird abgeseigt, auf Tüchern vollends abtropfen gelassen und die Rückstände dann mit  $\frac{1}{2}$  ihres Gewichtes englischer Schwefelsäure und so viel Wasser übergossen, daß eine dünne Brühe daraus wird, und dann wie beim Garancine angegeben behandelt. Zuletzt setzt man dem Pulver 4 bis 5 Proc. Kreidepulver zu. Gewöhnlich werden die *Garanceux* in der Fabrik, wo sich Krapprückstände ergeben, selbst dargestellt und feucht wieder verbraucht, da sie bei nur  $\frac{1}{4}$  Färbekraft von der des Garancine das vollständige Trocknen nicht lohnen. Die Rückstände aus den Zeugdruckereien

eignen sich zur Garanceurbereitung etwas besser als die aus Türkischrothfärberei, es wird übrigen jetzt in ersteren selten Krapp, sondern mehr Garancine oder ein anderes der Krapppräparate gebraucht.

Alizarin des Handels nennen Schunk und Pincoff ein Product, für dessen Darstellung sie in Großbritannien ein Patent nahmen und welches dort gewöhnlich „Pincosfin“ genannt wird. Es ist ein auf gewöhnliche Weise dargestelltes Garancin, das man nach dem Waschen und Pressen in einem starken Kessel einer durch Dampf hervorgebrachten höhern Temperatur aussetzt. Die im Garancin befindliche Feuchtigkeit bildet Dampf, dessen Temperatur man bis auf 148° C. treiben kann. Man kann auch das Präparat in ein doppelwandiges Gefäß bringen und zwischen die beiden Wände Wasserdampf führen. Endlich lassen die Patentträger auch das Garancin auf einen in einem starken Kessel befindlichen Siebboden bringen, leiten Dampf ein, schließen nach einiger Zeit den Hahn für das Ausströmen des Dampfes, steigern seine Spannung bis auf etwa zwei Kilogramm pr. Quadracentimeter und lassen das Condensationswasser mehrere Male zwischen den beiden Boden ablaufen.

Die Dauer der Dämpfung kann je nach der zu erzielenden Güte des Products bis auf 14 Stunden gehen. Namentlich ist längere Dauer nöthig, wenn man das Product erhalten will, das in England und Schottland so großen Ruf erlangte wegen des klaren Lila, das es liefert.

Krappblumen, fleur de garance, madder-flower, heißt ein seit 1851 im Handel befindliches und zu großer Verbreitung gelangtes Product. Es wurde zuerst in Frankreich auf die Namen von Julian und Roquer in Sorgues (Baucluse) patentirt. Nach ihrem in etwas unbestimmten Ausdrücken gefaßten französischen Patente soll Krapp mit schwach angesäuertem (um den Kalk zu entfernen) Wasser angerührt, in einer Kufe 1 bis 6 Tage, je nach dem zu erzielenden Product und der Absicht Gährung einzuleiten oder nicht, stehen gelassen, die Flüssigkeit ablaufen gelassen und der feste Rückstand gepreßt und getrocknet werden. Hieraus geht weder hervor, ob die Krappblumen nur gewaschener Krapp sind, noch, falls eine Gährung zu Entfernung des Zuckers und dessen Umwandlung in Weingeist vorgehen soll, wie diese zu Stande zu bringen ist. Nicht bestimmter ist das englische Patent Julian's gefaßt. Aus letzterem geht nur hervor, daß auf 260 Pfund Krapp 1130 bis 1180 Pfund Wasser genommen werden sollen, das man aber bald nach der Mischung ablaufen läßt. Das ausgewaschene Pulver wird gepreßt und getrocknet, die Flüssigkeit kann für sich oder unter Zusatz von Hefe durch die passende Temperatur in Gährung versetzt werden.

Es scheint, daß das vollkommenste Verfahren dasjenige ist, bei welchem man den Krapp zuerst mit etwa dem doppelten Gewicht Wasser anrührt und dies ablaufen läßt. Säuert man dasselbe schwach an, so hat man den Vortheil, daß der Kalk entfernt wird und daß mit dem Wasser kein Farbstoff entzogen wird. Diese erste Flüssigkeit kann dann in Gährung versetzt werden, sie enthält den größten Theil des im Krapp enthaltenen Zuckers. Den feuchten Rückstand übergießt man aufs Neue mit Wasser und versetzt das Ganze in Gährung. Kurz, der sich auch ein Verfahren in England patentiren ließ, wendet auf 3 Centner einmal gewaschenen Krapps 1000 Pfund Wasser an, das mit 20 Pfund geschroteneu

Malze und 45 Pfund Kleie gekocht, filtrirt und auf 1700 Pfund verdünnt worden. Mit dieser Flüssigkeit läßt er den Krapp einige Tage zusammen, bis die Gährung beendigt ist. Gese würde wohl denselben Dienst thun. Der Rest der Arbeit ist Abtropfenlassen, Pressen und Trocknen. Es werden zu den letzteren Operationen zweckmäßig Centrifugalmaschinen angewendet. Es werden vom Krappgewicht 30 bis 40 Procent Krappblumen erhalten. Ihre Färbekraft wird aber auf das Doppelte des Krapps geschätzt, sie liefern reineres Violet als Krapp. Die Farbe schlägt nicht so leicht in die ungebeizten Stellen der Stücke, es soll für Roth und Rosa an Beize gepart werden, und lassen sich mehr Stücke in demselben Kessel färben als bei Anwendung des Krapps.

Die Krappblumen lassen sich übrigens so wenig wie Krapp beim Färben vollständig erschöpfen, sie halten beträchtliche Mengen des Farbstoffs zurück.

Es sind ferner hier zu nennen die Extracte nach dem Verfahren von E. Kopp. Das grüne Alizarin und das Purpurin des Handels, welche sich von sämtlichen vorigen dadurch namentlich unterscheiden, daß 1) die beiden Pigmente geschieden sind, während alle die vorher genannten Präparate sie noch zusammen enthalten; daß 2) daraus nicht nur die in Wasser löslichen und die durch die Behandlung in Wasser löslich gewordenen Bestandtheile entfernt sind, sondern auch daß sie von Holzfaser frei, überhaupt als in der Hauptsache aus den beiden Pigmenten bestehend zu betrachten sind. Dies ergibt sich daraus schon, daß das grüne Alizarin die 18- bis 20fache Färbekraft des Krapps, das Purpurin die 50- bis 55fache Färbekraft des Krapps besitzt. Ueber die Darstellung dieser Präparate ist oben das Nöthige berichtet.

Ueber die Prüfung des Krapps und der Krapppräparate wird unten am Schlusse des Abschnittes über die Farbstoffe gehandelt werden.

## D. Violette Farbstoffe.

**28 Flechtenfarbstoffe.** Aus sehr verschiedenen Flechtenarten wurden in ältester Zeit und werden heute noch violette, theils teigförmige, theils pulverige Färbematerialien in den Handel gebracht, die den Namen Orseille tragen, wenn sie Teigform haben, und Persio oder Cudbear heißen, wenn sie als trocknes Pulver in den Handel kommen.

Weder der naturhistorische noch der chemische Theil der Studien über diese Färbematerialien ist vollständig befriedigend.

In der Nomenclatur der Rohmaterialien findet sich sehr vieles Schwankende. Was wesentlich ist und sicherer bekannt, ist, daß aus der Classe der Lichenen vorzugsweise die Gattungen Rocella, Evernia, Usnea, Parmelia und Cladonia zur Orseilfabrikation dienen.

In neuerer Zeit werden vorzugsweise einige Arten der Gattung Rocella, die aus Südamerika, Ostindien und Afrika eingeführt werden, als die ausgiebigeren Rohstoffe verwendet, während man früher mehr europäische Sorten, Flechten der Mittelmeerländer, oder von den canarischen Inseln verwendete.



Es sind nach D. Hesse vorzugsweise zwei Arten von *Rocella* (Decand.) oder Klippflechte, die nach Europa behufs der Drseillefabrikation eingeführt werden. Alles, was unter dem Namen der Fundorte oder Hafenplätze, die es exportiren, als Lima, Angola, Mozambique, Zanzibar und Ceylon, im Handel vorkommt, gehört zu *Rocella fuciformis* (Achar), der tangähnlichen Klippflechte, während die Flechte vom grünen Vorgebirge, im Handel gewöhnlich als *cap vert* bezeichnet, *Rocella tinctoria*, sogenannte echte Rocella, färbende Klippflechte ist.

Die *Rocella fuciformis* (Achar) hat einen bandartigen, ziemlich verästelten bis fußlangen Thallus und seitlich gestellte Fröckhtchen.

Die *Rocella tinctoria* hat einen stielrunden, pfriemensförmigen, weniger verzweigten Thallus und trägt seltener Fröckhtchen als die vorige.

Von der Gattung *Evernia* ist es besonders *Evernia prunastri*, die chemisch untersucht ist und zur Farbenfabrikation dient.

Aus der Gattung *Usnea* ist die *Usnea florida*, aus der Gattung *Parmelia* die *Parmelia tartarea* oder *Lecanora tartarea*, die weinsteinartige Schüsselflechte, in Anwendung. D. Hesse bemerkte übrigens, daß Flechten, die ihm als *Lecanora tartarea* geliefert worden, nur verflümmerte Arten von *Rocella fuciformis* waren. Es sind ferner *Cladonia rangiferina* und *Ramalina calicaris* chemischer Untersuchung unterlegen und zur Drseillefabrikation brauchbar gefunden worden. Mit diesen hier aufgeführten Arten oder Species ist aber keineswegs die Reihe der zur Drseillefabrikation dienlichen Flechten erschöpft, sondern es dienen dazu wohl auch andere noch minder genau bekannte.

Zahlreiche und langwierige Untersuchungen, an welchen sich die ausgezeichnetsten Chemiker, Robiquet, Kane, Heeren, Stenhouse, Schunk, Laurent und Gerhard, Rochleder und Feldt, Strecker, D. Hesse und Andere, theiligten, haben festgestellt, daß in den verschiedenen Flechten verschiedene Körper präexistirend vorkommen, unter welchen die bestbekanntesten die *Evernia*säure, das *Erythrin* oder *Erythrin*säure, die *Lecanorsäure* und die *Usninsäure* sind, welche sofort einzeln betrachtet werden sollen, und die trotz der Unmöglichkeit, bis jetzt einen bestimmten Zusammenhang unter denselben aus ihrer Zusammensetzung herauszulesen, doch das Gemeinschaftliche haben, daß sie durch gewisse Einwirkungen zu einem und demselben Producte, dem *Drcein*, führen, welches ein unmittelbares Chromogen ist, und an dessen Vorhandensein beziehungsweise Entstehung sich die Möglichkeit der Drseillefarbbildung knüpft.

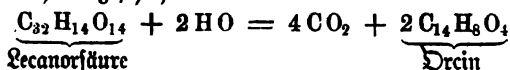
Zumeist der unklaren Nomenclatur oder der Unsicherheit in der Bestimmung der Species und Arten der verarbeiteten Flechten mag es zuzuschreiben sein, was öfter vorkam, daß der eine der genannten Chemiker eines der obengenannten (mittelbaren) präexistirenden Chromogene als den charakteristischen Bestandtheil einer Flechte angiebt, in welcher ein anderer Chemiker nicht diesen, sondern einen der übrigen Körper fand. Durch D. Hesse, der die botanischen Kennzeichen näher zu Rathe zog und eine größere Reihe der unter allerlei verwirrenden Namen vorkommenden Flechten untersuchte, scheint eine wichtige Aufklärung in die Sache gebracht zu sein, indem er mit großer Bestimmtheit hinsichtlich der *Rocella*flechten auspricht, daß in der Art *fuciformis* nur das *Erythrin*, in der *Rocella tinctoria* stets die *Lecanorsäure* als das Chromogen vorkomme.

Die präexistirenden (mittelbaren) Chromogene der genannten Flechten sind:

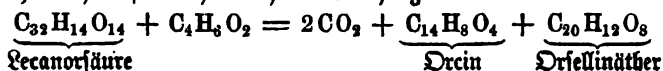
1) Lecanorsäure, Lecanorin. Schunk ist der Entdecker dieses Körpers, den er Lecanorin nannte. Er giebt an, ihn in verschiedenen Lecanora- und Variolaria-Arten gefunden zu haben. Die Variolaria-Flechten scheinen aber oft verknümmerte Individuen anderer Arten zu sein. Kochleder und Heldt wollen die gleiche aber von ihnen Lecanorsäure benannte Substanz in *Evernia prunastri* beobachtet haben. Stenhouse glaubt, es beruhe diese Angabe auf ungenauer Speciesbestimmung, auch D. Hesse fand in eigentlicher *Evernia prunastri* nicht Lecanorsäure, sondern stets Everssäure, während die Lecanorsäure der *Rocella tinctoria*, z. B. Cap-vort-Flechte, eigenthümlich ist.

Die Darstellung der Lecanorsäure erfolgt nach D. Hesse am besten nach dem von ihm etwas modificirten Verfahren von E. Schunk. Man digerirt die zerschnittene Flechte mit Aether, gießt, nachdem die Einwirkung hinlänglich stattgefunden, ab, destillirt den Aether ab, es bleibt ein ziemlich reichlicher weißgrüner krystallisirter Rückstand (E. Schunk wäscht diesen mit kaltem Aether ab, kocht ihn mit Wasser, wodurch er fast farblos wird, nimmt den Rückstand in heißem Alkohol auf und läßt aus diesem krystallisiren), den D. Hesse in verdünnter Ralkmilch aufnimmt, wodurch eine Lösung erhalten wird, die nach dem Filtriren und Versetzen mit Schwefelsäure die Lecanorsäure ausfallen läßt. Der Niederschlag wird mit Wasser abgewaschen, in heißem Alkohol gelöst und daraus durch Erkalten auskrystallisirt. Würde die Säure nach dieser Behandlung nicht vollkommen weiß, so hätte man sie mit einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge Aether zu behandeln, der die färbende Beimengung als schwerer löslich zurückläßt. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung, Wiederaufnehmen des Niederschlages in Alkohol und Krystallisiren wird die Lecanorsäure rein erhalten. Sie bildet weiße, seidenglanzende, sternförmig gruppirte Krystallnadeln ohne Geschmack und Geruch. In kaltem Wasser ist sie beinahe unlöslich, und bedarf selbst von heißem 2500 Theile zu ihrer Lösung, sie löst sich bei 15,5° C. in 150 Theilen 80procentigen Alkohols, und in 15 Theilen siedenden Alkohols dieser Stärke. Zur Lösung in Aether bedarf sie nach E. Schunk bei 15,5° C. 80 Theile, nach D. Hesse aber bei 20° C. nur 24 Theile. Die Lösungen der Lecanorsäure röthten Lackmus. Dieselbe schmilzt nach D. Hesse bei 153° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, die aber unter Kohlensäureentwicklung bald zerfällt wird. Wird Lecanorsäure in Barytwasser gelöst und durch die Lösung unmittelbar Kohlensäure geleitet, so erhält man eine neutrale Lösung ihres Barytsalzes unter Abscheidung des überschüssigen Baryts in Form des kohlen sauren Baryts. Die Lecanorsäure ist daher nicht durch Kohlensäure aus dem Barytsalze auszutreiben (Unterschied von Erythrin). Wird aber die Barytlösung mit überschüssigem Barytwasser gekocht, bis in derselben durch Salzsäure kein Niederschlag mehr erfolgt, so bildet sich in derselben durch Zersetzung der Lecanorsäure einerseits kohlen saurer Baryt, andererseits Orsellinsäure, die beim Erkalten der Flüssigkeit auskrystallisirt. Die Zusammensetzung der Lecanorsäure ist von Schunk und D. Hesse mit den gleichen Resultaten bestimmt. Schunk schreibt derselben zwei Atome basischen Wassers zu, die sie auch bei längerem Verweilen in einer Temperatur von 100° C. nicht verliert. D. Hesse aber fand, daß diese zwei Wasseratome bei 100° C. sich leicht entfernen lassen.

Die Schunk'sche Formel ist von Laurent und Gerhardt und Strecker etwas abgeändert worden. Letztere Chemiker schreiben den Körper  $C_{32}H_{16}O_{16}$ . Die bei  $100^{\circ}C$ . getrocknete Säure hat nach Hesse die Zusammensetzung  $C_{32}H_{14}O_{14}$ . Das Äquivalentgewicht derselben konnte theils aus der Menge der Kohlensäure, die sie bei der Orcinbildung (siehe unten) an Baryt abgiebt, bestimmt werden, was nach dem Schema geschieht:



theils ließ sich durch Einführung von Brom das Äquivalent bestimmen. Wird nämlich ätherische Lecanorsäurelösung in kleinen Portionen mit ätherischer Bromlösung versetzt, bis letztere nicht mehr aufgenommen wird und verdunstet, so erhält man kleine weiße, in Wasser unlösliche Krystalle, die bei  $100^{\circ}C$ . getrocknet einen Bromgehalt zeigen, der der Formel  $C_{32}H_{12}Br_2O_{14}$  entspricht, also Dibromlecanorsäure ist. Auch eine Tetrabromlecanorsäure hat Hesse durch Eintröpfeln von Brom in eine ätherische Lecanorsäurelösung als gelben krystallinischen, bei  $157^{\circ}C$ . schmelzenden Körper erhalten, dessen Zusammensetzung  $C_{32}H_{10}Br_4O_{14}$  ist. Wird Lecanorsäure mit Alkohol gekocht, so entsteht neben Kohlensäure und Orcin der Hauptsache nach Orsellinäther nach der Gleichung:



Diese Substanz  $C_{20}H_{12}O_8 = C_{16}H_7(C_4H_5)O_8$  ist früher schon von Schunk als eine Aethylverbindung, aber als Lecanorsäureäther angesehen worden; Seeren schon hatte sie beobachtet und Pseudoerythrin genannt.

Mit Amylalkohol gekocht liefert die Lecanorsäure die dem Orsellinäther analoge Verbindung, das orsellinsäure Amyl.

Die Bildung der Orsellinsäure aus der Lecanorsäure wird demnach auf verschiedenen Wegen erreicht. Diese Säure ist als Mittelglied der Orcin- und Farbstoffbildung wichtig. Da sie aber auch aus Erythrin auf ganz ähnlichem Wege gebildet wird, wollen wir vor ihr diesen Körper näher betrachten.

2) Erythrin, Erythrinaure. Dieselbe ist von Seeren entdeckt und von Schunk, Stenhouse und namentlich von D. Hesse näher untersucht. Auch hier wie bei Lecanorsäure bestehen Widersprüche hinsichtlich der Flechtenspecies, worin sich das Erythrin findet. Seeren giebt *Rocella tinctoria* und *Lecanora tartarea* (*Parmelia tartarea*) als das Material an, worin er Erythrin fand; Schunk nennt seine das Erythrin liefernde Flechte *Rocella tinctoria* var. *faciformis*. Stenhouse glaubt, dieselbe sei die sogenannte Angolaflechte, *Rocella Montagnei*. D. Hesse's Ansicht stimmt zu der von Stenhouse insofern, als er das Erythrin in *Rocella faciformis*, in *Rocella tinctoria* aber stets Lecanorsäure gefunden hat.

Schunk kocht zur Darstellung des Erythrins (von ihm Erythrinaure genannt) die zerschnittene Flechte mit Wasser aus, aus welchem nach dem Abfiltriren und Erkalten sich das Erythrin abscheidet. Dasselbe wird in heißem Weingeist aufgenommen und daraus umkrystallisirt. In der erkalteten wässrigen Lösung bleibt etwas Erythrinbitter (Pitroerythrin) und Orcin gelöst.

D. Hesse änderte das Verfahren der Darstellung in folgender Weise nach dem Vorgange von Stenhouse ab:

Man digerirt die zerschnittene Flechte nicht zu lange mit Kalkmilch, die Flüssigkeit wird colirt und zu dem klar gelblich abgelaufenen Theile derselben entweder Salzsäure zugefegt, wodurch ein weißer gallertartiger Niederschlag erfolgt, oder besser, es wird in diese Lösung Kohlensäure eingeleitet, wodurch kohlenaurer Kalk neben Erythrin niedersinken. Der Niederschlag wird mit Alkohol übergossen, damit rasch aber nicht zu hoch erwärmt, die Lösung mit Thierkohle verfest, rasch filtrirt und mit so viel heißem Wasser vermischt, bis eine bleibende Trübung erfolgt.

Beim Erkalten scheidet sich das Erythrin krystallinisch und ziemlich vollständig ab.

Die Abscheidung des Erythrins durch Kohlensäure ist nur dann nöthig, wenn man sich durch einen Vorversuch in kleinem Maßstabe überzeugt hat, daß in dem Kalkauszuge etwa noch ein anderer Körper vorhanden ist, der durch Kohlensäure nicht abgetrieben wird, aber durch Salzsäure oder Schwefelsäure. Dies könnte durch Beimengung anderer Flechtenarten möglich sein, und in einem solchen Falle sicherte die Anwendung der Kohlensäure das reinere Product.

Das Erythrin bildet weiße, aus kleinen krystallinischen, kugelförmig gruppirten Nadelchen bestehende Massen, ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether, bedarf 240 Theile kochenden Wassers zur Lösung, die Lösungen röthen Lackmus (Schunf). Die alkoholische reagirt neutral (D. Hesse). Es schmilzt bei 137° C. zur farblosen Flüssigkeit, ohne beim Erkalten wieder zu erstarren; die geschmolzene Masse fängt bei 200° C. an sich zu zersetzen. Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte Erythrin, Wasser scheidet es daraus wieder ab. In concentrirter, möglichst kalt gehaltener Salpetersäure löst es sich auch ohne Zersetzung, wobei sich eine gelbe, in Alkohol lösliche, mit Wasser fällbare Substanz erzeugt. Erwärmt sich die salpetersaure Lösung, so tritt unter Entwicklung von salpetriger Säure Zersetzung ein.

Die Zusammensetzung des Erythrins hatte D. Hesse früher durch die Formel  $C_{56}H_{30}O_{28} + 4HO$  ausgedrückt. Neuerdings trat er aber der Ansicht bei, daß ihm die Formel  $C_{40}H_{22}O_{20} + HO$ , wenn es bei 100° C. getrocknet worden, im lufttrocknen Zustande aber die Formel  $C_{40}H_{22}O_{20} + 3HO$  zukomme. Dies neuere Aequivalentgewicht stützt sich auf die Bestimmung der Kohlensäuremenge, beziehungsweise die des kohlenfauren Baryts, die das bei 100° C. getrocknete Erythrin beim Kochen mit einer concentrirten Lösung von Barytwasser im Ueberschusse liefert. Es bildet sich neben der Kohlensäure Orcin und ein später näher zu besprechender Körper, Erythroglycin, und zwar stellt Lamparter die Gleichung auf



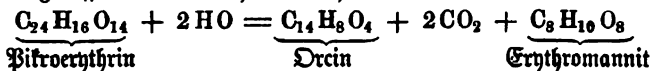
wonach 100 Theile Erythrin 93,3 Theile kohlenfauren Baryt liefern müßten, was nach den Versuchen von Hesse in sechs, mit sechs verschiedenen Flechtenarten vorgenommenen Bestimmungen mit großer Genauigkeit zutrifft.

Es verdient hier angeführt zu werden, daß D. Hesse den Umstand der

Kohlensäurebildung beim Zerlegen des Erythrins durch wässerigen Aetzbaryt benutzt, um die in einer Flechte enthaltene Erythrinmenge, d. h. also indirect ihren Farbstoffgehalt zu bestimmen. Man hat dieselbe nach oben angegebener Weise auszugiehen, den Extractrückstand mit überschüssigem Varytwasser zu kochen, den wiedergefallenen kohlensauren Varyt zu sammeln, durch Befeuchten mit Schwefelsäure in schwefelsauren Varyt zu verwandeln und dessen Menge zu bestimmen. 100 Theile Erythrin entsprechen 110,4 Theilen schwefelsauren Varyts. 2 bis 3 Gramm der fraglichen Flechte sollen hierzu hinreichen.

In einer Limasflechte wurde auf diesem Wege 7,8 Proc. Erythringehalt gefunden. Selbstverständlich darf es sich nur um eine Flechte handeln, die nur Erythrin und nicht daneben ein anderes Chromogen enthält; also taugen hierzu alle die Sorten, die *Rocella luciformis* sind (siehe oben).

Erythroglycin, Erythromannit, Phycit. Es wird dieser Körper am besten aus Pikroerythrin dargestellt, dem intermediären Spaltungsproducte des Erythrins, das unten näher besprochen werden wird. Dasselbe wird mit Varyt gekocht, von kohlensaurem Varyt abfiltrirt, das Filtrat verdampft, mit Aether geschüttelt, um das Orcin wegzunehmen, nach dem Entfernen der ätherischen Lösung der Rest mit Weingeist versetzt und krystallisiren gelassen. Der Erythromannit bildet quadratische durchsichtige Prismen, bei 120° C. schmelzend, süß von Geschmack, in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich. Seine Zusammensetzung ist =  $C_8H_{10}O_8$ . Die Bildung desselben kann nach dem Schema:



vor sich gehend gedacht werden.

Die erwähnte Zerlegung des Erythrins in Orcin und Erythroglycin mit Varyt liefert diese Körper als Endproducte. Es können aber auch andere Producte durch Einwirkung des Varyts, des Kalkes und der eigentlichen Alkalien erhalten werden, von welchen eines die oben bei Lecanorsäure schon erwähnte Orsellinsäure ist, während unter gewissen Umständen aus dem Erythrin sich ein Körper, der am besten den Namen Betaerythrin erhält, ferner das Pikroerythrin oder Erythrinbitter bilden können.

Das Betaerythrin erhielt D. Hesse durch Erhitzen einer Lösung von Erythrin in Kaltwasser bis zu einer Temperatur von 80° C., und so lange bis der eine Theil des sich bildenden Kaltcarbonats sich abgeschieden hatte und Versetzen mit Salzsäure. Auch erhält man sie beim Lösen feuchten Erythrins in wenig warmer Aetzatronlauge und halbiges Versetzen mit Salzsäure. Endlich wird dasselbe erhalten, wenn man Erythrin aus kochender Salzsäure krystallisirt. Diese Substanz gleicht vollkommen dem Erythrin, sie schmilzt bei 137° C., zerfällt sich aber auch schon bei dieser Temperatur unter heftiger Kohlensäureentwicklung. Später fand D. Hesse, „daß geringe Beimengungen, die das Erythrin enthält, dies abnorme Verhalten bedingen und sogar veranlassen können, daß das Erythrin bei viel niedrigerer Temperatur schmelze.“

Betaerythrin wurde auch von Lamparter eine Substanz genannt, die er aus einer Balparaisoflechte, die H. v. Mohl als eine verkümmerte *Rocella luci-*



säure, Aufnehmen des Niederschlages mit kochendem verdünnten Alkohol, oder Trocknen desselben und Ausziehen mit Aether, Verdunsten der alkoholischen oder ätherischen Lösung, Wiederaufnehmen in warmem Alkohol, Behandeln mit Thierkohle, um zu entfärben, Filtriren und Verdunsten.

Die Evernsäure bildet kugelig aggregirte krystallinische Massen, die bei 164° C. schmelzen.

Sie hat die von Stenhouse und D. Hesse übereinstimmend angegebene Zusammensetzung  $C_{34}H_{16}O_{14}$ .

Beim Kochen mit absolutem Alkohol liefert sie den Aether der Evernsäure, beim Kochen mit Baryt das Barytsalz dieser Säure, Veränderungen, die mit den bei Pecanorsäure und bei Erythrin betrachteten analog sind. Bei der trocknen Destillation liefert sie neben anderen Zersetzungproducten Orcin.

Evernsäure. D. Hesse stellte diese Säure direct aus der Flechte dar durch Kochen mit Wasser, Abdampfen auf kleines Volumen, Abfiltriren von einer braunen abgeschiedenen Substanz, Versetzen mit Salzsäure, Sammeln des krystallinischen Niederschlages, Aufnehmen in Alkohol und Krystallisiren daraus, Lösen in Ammoniak, Entfärben mit Thierkohle und Abscheiden der Säure aus der Lösung durch Salzsäure. Nur wenn die Flechte etwas reicher an Evernsäure ist, gelingt die Darstellung auf diesem Wege.

Stenhouse kocht Evernsäure mit Barytwasser im Ueberschusse; es bildet sich kohlen-saurer Baryt, während evernsaurer Baryt in der Lösung abfiltrirt und mit Essigsäure versetzt wird, wodurch die Säure ausfällt und durch Auflösen in Alkohol, Behandeln mit Thierkohle, Filtriren und Krystallisiren rein erhalten wird.

Die Evernsäure bildet Krystalle, die der Benzoesäure im Aussehen ähnlich sind, bei 157° C. schmelzen und bei höherer Temperatur ein farbloses Sublimat liefern. Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem sowie in Alkohol und Aether leicht löslich, die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt, die ammoniakalische wird durch Luftberührung roth. Ihre Zusammensetzung ist  $C_{18}H_{10}O_8$ , bei 100° C. getrocknet. Die Bildung derselben mit der Evernsäure kann durch die Gleichung



versinnlicht werden.

Der Evernsäureäther, bei dessen Bildung auch Orcin entsteht, krystallisirt in langen farblosen Prismen, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser unlöslich sind und bei 56° C. schmelzen.

D. Hesse beobachtete, daß bei Einwirkung warmer concentrirter Salpetersäure auf die Evernsäure eine neue Säure neben Oxalsäure gebildet wird, die er Evernitinsäure nannte und deren Zusammensetzung, soweit sie bis jetzt ermittelt werden konnte,  $C_{18}H_8(NO_4)_2O_8 + 3HO$  oder  $C_{18}H_8(NO_4)_2O_4 + HO$  ist. Sie hat Aehnlichkeit mit der Styphninsäure, bildet gelbe oder braungelbe, beim Erhitzen heftig explodirende Salze.

4) Usninsäure ist in verschiedenen Flechten beobachtet worden. Es haben sich vornämlich Knop, Stenhouse, Kochleber und Helbt mit dem

Gegenstände beschäftigt. D. Hesse unterscheidet eine Alpha- und eine Betausninsäure.

Alphausninsäure wurde von D. Hesse aus *Ramalina calicaris* durch Einweichen in Wasser, Behandeln mit verdünnter Kaltmilch, Filtriren, Ueberfättigen mit Salzsäure, Kochen, Abfiltriren des krystallisirten Niederschlages, Auskochen desselben mit Alkohol, der braune verunreinigende Substanzen entzog, Lösen des Rückstandes in kochender Essigsäure, Behandeln der Lösung mit Thierkohle, Filtriren und Erkaltenlassen dargestellt.

Die Krystalle der Alphausninsäure sind schwefelgelb, schmelzen bei  $203^{\circ}\text{C}$ . und besitzen überhaupt die Eigenschaften, die  $\text{Knoy}$  von der Usninsäure angiebt. Sie löst sich nicht in heißem gewöhnlichen Alkohol, leicht in kochendem Aether, bei starkem Erhitzen liefert sie unter den Destillationsproducten Betaorcin.

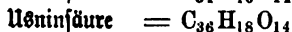
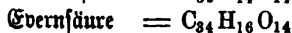
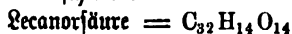
Die Zusammensetzung derselben entspricht nach D. Hesse im lufttrocknen Zustande der Formel  $\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{O}_{14}$  (Kalifalz =  $\text{C}_{36}\text{H}_{17}\text{KO}_{14}$ ).

Betausninsäure hat Stenhouse aus *Cladonia rangifera* dargestellt. Die Darstellung gelingt leichter durch Ausziehen mit Natronlauge als mit Kaltmilch. Die alkalische Lösung ist mit Salzsäure zu versetzen, der Niederschlag mit kaltem Wasser zu decantiren, auf einem Leintuche zu sammeln, in gelinder Wärme zu trocknen, zu zerreiben, mit Aether zu extrahiren, der Rückstand, der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt, mit Alkohol zu behandeln, der einen harzigen Körper aufnimmt und die Säure zurückläßt. Gereinigt wird sie durch Aufnehmen in heißem Alkohol, Behandeln mit Thierkohle, Filtriren und Abdampfen.

Die Betausninsäure ist der Alphausninsäure sehr ähnlich, schmilzt aber bei  $175^{\circ}\text{C}$ ., sie enthält kein Krystallwasser, die bei  $100^{\circ}\text{C}$ . getrocknete Substanz hat die Zusammensetzung der Alphausninsäure.

Die alkalischen Lösungen der Usninsäuren, welche überschüssiges Alkali enthalten, werden an der Luft bald roth, zuletzt schwarz unter Bildung von Betaorcin.

Es verdient zum Schlusse der Betrachtung dieser präexistirenden Flechtchromogene bemerkt zu werden, daß Lecanorsäure, Everssäure und Usninsäure sich durch  $\text{C}_2\text{H}_2$  von einander unterscheiden.



Als Anhang zu den Chromogenen der violette Farbstoffe liefernden Flechten ist eine ebenfalls präexistirende Säure anzuführen, die nicht ein Chromogen ist, die Rocellsäure.

Seeren hat dieselbe entdeckt, mehrere andere Chemiker, zuletzt D. Hesse, haben sich mit ihrer Zusammensetzung näher befaßt. Da sie mit der Eigenschaft der Flechten, Farbstoffe zu liefern, nicht in Zusammenhang steht, mag genügen zu bemerken, daß sie von D. Hesse aus *Rocella luciformis* neben Erythrin dargestellt wurde, daß sie ein blendend weißer krystallisirter, in kaltem und heißem Wasser unlöslicher, in kaltem verdünnten Weingeist schwer, in heißem Weingeist oder kaltem absoluten Alkohol und Aether aber leicht löslicher, bei  $132^{\circ}\text{C}$ . schmelzender Körper von der Zusammensetzung  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_8$  ist und zu den zweibasischen Säuren (Barfalsz =  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{Ba}_2\text{O}_8$ ) gehört.



**Orsellinsäure.** Es ist oben an mehreren Stellen angeführt worden, daß sowohl die Pecanorsäure als das Erythrin auf zwei verschiedenen Wegen Orsellinsäure bilden können.

Aus Erythrin wird dieselbe nach D. Hesse am zweckmäßigsten in folgender Weise dargestellt.

Die blassche Lösung des Erythrins in Barytwasser wird auf dem Wasserbade allmählig so weit erwärmt, daß sich kohlenaurer Baryt abscheidet. Man zieht von nun an alle zwei Minuten eine Probe der Lösung aus und setzt ihr Salzsäure zu. Sobald der Punkt erreicht ist, daß kein flockiger oder gallertartiger Niederschlag mehr erfolgt, wird die ganze Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt, es scheidet sich beim ruhigen Stehenlassen und Erkalten die Orsellinsäure ab und kann aus Alkohol oder Essigsäure umkrystallisirt werden.

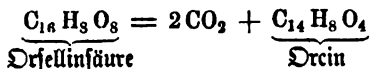
Ganz ähnlich kann mit einer neutralen Lösung der Pecanorsäure in Kaltwasser verfahren werden, nur muß auch hier längere Erhitzung vermieden werden, da sonst weitere Zersetzung der Orsellinsäure erfolgt.

Die Bildung der Orsellinsäure resp. des Orsellinsäureäthers geht auch vor sich, wenn Erythrin oder Pecanorsäure mit Alkohol oder Amylalkohol längere Zeit gekocht werden; von der Bildung dieser Aether wird unten nähere Rede sein.

Die Orsellinsäure, aus Alkohol sich ausscheidend, bildet krystallinische farblose Massen, aus Essigsäure sternförmig gruppirte Nadeln. Sie löst sich in Wasser leichter als Erythrin und Pecanorsäure; sie bedarf bei 20° C. nur 4,5 Theile Aether zu ihrer Lösung. Sie schmilzt bei 176° C. und zerfällt sich hierbei in Kohlenäure und Orcin. Dasselbe geschieht, wenn sie mit Wasser oder absolutem Alkohol längere Zeit gekocht wird.

Die lufttrockne Substanz entspricht der Zusammensetzung  $C_{16}H_8O_8 + 2H_2O$ , die bei 100° C. getrocknete der Zusammensetzung  $C_{16}H_8O_8$ .

Das Zerfallen derselben in Orcin und Kohlenäure erläutert sich durch das Schema:



Die Salze der Orsellinsäure, nach der Formel  $C_{16}H_7MO_8$  zusammengesetzt, zerfallen sich in höherer Temperatur unter ähnlichen Verhältnissen wie die freie Säure. Die Orsellinsäure bildet mit Aethyl einen

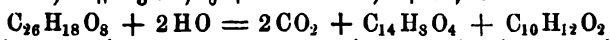
**Orsellinsäureäther.** Wird Erythrin mit der zehnfachen Menge Alkohols mehrere Stunden lang und mit der Vorsicht, daß der verdampfende Alkohol zurückfließen kann, gekocht, dann der größere Theil des Alkohols abdestillirt, filtrirt, weil einige Unreinigkeiten gewöhnlich vorhanden sind, dann mit dreifachem Volumen kochenden Wassers vermischt, so erstarrt die ganze Flüssigkeit nach dem Erkalten zur krystallinischen Masse, die auf einem Filter gesammelt, etwas gepreßt und in Aether aufgenommen wird. Nach Verdunsten des Aethers, Zusatz von Wasser und Erkalten, scheidet sich der Orsellinäther in kleinen Krystallblättchen ab, die, wenn noch grünlich gefärbt, in heißem Alkohol oder Essigsäure aufgenommen und mit Thierkohle behandelt werden. Aus dieser Lösung scheiden sich sodann die Krystalle rein ab.

Der Orsellinsäureäther bildet Säulchen oder dünne Blättchen, löst sich leicht in heißer Essigsäure, kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei 132° C. zu einer farblosen, bei 127,5° C. erstarrenden Flüssigkeit. Zusammensetzung  $C_{20}H_{12}O_8 = C_{16}H_7(C_4H_5)O_8$ .

In ähnlicher Weise wird durch Einwirkung von Holzgeist der Methyläther gebildet, der ebenfalls ein krystallisirter Körper ist und in Wasser sich leichter löst als der Aethyläther.

Der Orsellinsäureamyläther,  $C_{26}H_{18}O_8 = C_{18}H_7(C_{10}H_{11})O_8$ , wird nach D. Hesse ebenfalls neben Pikroerythrin aus Erythrin und Amylalkohol leicht erzeugt. Die oben bei Pikroerythrin erwähnten klartigen, auf ein Filter zu bringenden Tropfen erstarren bald, werden zwischen Filzpapier gepreßt, in Aether gelöst, die ätherische Lösung mit Sobalösung geschüttelt, von dieser wieder abgegossen, mit Thierohle behandelt, filtrirt und verdunstet. Es scheiden sich Krystalle des Amyläthers ab, die weiß, seidglänzend sind, sich in Aether und Alkohol leicht, in kaltem Wasser nicht, in heißem nur spurweise lösen.

Mit Barytwasser gekocht zerfällt er in Kohlensäure, Orcin und Amylalkohol:



Orsellinamyläther

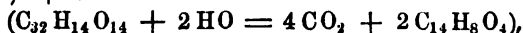
Orcin Amylalkohol

Er schmilzt bei 76° C. zur öligen, bei 68° C. wieder erstarrenden Flüssigkeit. Bei höherer Erhitzung destillirt er unverändert über.

Die Orsellinsäure nimmt Brom auf und bildet, wenn dies in ätherischer Lösung portionenweise zugesetzt wird, die Dibromorsellinsäure  $C_{16}H_6Br_2O_8$ , welche technisch nicht weiteres Interesse hat.

Orcin ist das unmittelbare Chromogen der Orseilleflechten, d. h. derjenige nicht gefärbte Körper, aus welchem ohne weitere Zwischenproducte die gefärbte Substanz sich bildet. Es scheint, daß es in mehreren der genannten Flechten ebenfalls, wenn auch nur in untergeordnetem Verhältnisse, präexistirend vorkomme. Die Leichtzerseßbarkeit der beschriebenen präexistirenden Körper, unter deren schließlichen Zerseßungsproducten sich stets das Orcin findet, läßt eben sowohl die Ausnahme zu, daß dasselbe aus jenen Körpern sich theilweise in der Pflanze selbst bilde, daß es aber auch während der Darstellung in den angewandten Lösungsmitteln sich erzeugt. Gewiß ist, daß sowohl Erythrin als Lecanorsäure, Evernia-säure und Usninsäure auf verschiedenen oben angedeuteten Wegen Orcin liefern können.

Wir haben gesehen, daß Lecanorsäure, mit überschüssigem Baryt gekocht, Orcin und Kohlensäure



daß sie beim Kochen mit Alkohol Orcin, Kohlensäure und Orsellinäther liefert, daß Erythrin beim Behandeln mit kochendem Barytwasser in Erythroglycin, Orcin und Kohlensäure, daß das Pikroerythrin unter ähnlichen Umständen in Erythromannit, Kohlensäure und Orcin zerfällt, daß sich aus Evernia-säure durch Kochen mit Barytwasser Evernia-säure, Orcin und Kohlensäure erzeugen, daß die Usninsäuren zur Bildung von (Beta-) Orcin auf verschiedenen Wegen theils in alkalischer Lösung, theils durch trockne Destillation dienen, daß endlich die Orsellinsäure.

durch Kochen mit Wasser oder absolutem Alkohol in Kohlensäure und Orcin umgewandelt wird.

Stenhouse verfährt zur Darstellung des Orcins auf folgende Art: Eine Rocellaflechte (am besten *Rocella tinctoria* Cap verte) wird mit Kalkmilch macerirt, die Flüssigkeit colirt, sodann mehrere Stunden lang gekocht. Hierbei geht die Lecanorsäure in Kohlensäure (an Kalk gebunden niederfallend) und Orcin über. In die Lösung wird Kohlensäure geleitet, um den Kalk zu entfernen, filtrirt und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit kochendem Weingeist extrahirt, der Auszug stehen gelassen, wobei sich nach einiger Zeit das Orcin daraus ausscheidet. Dasselbe wird auf Filzpapier gesammelt, gepreßt, etwas getrocknet, in absolutem Aether aufgenommen und die Lösung unter der Luftpumpe zum Verdunsten gebracht.

Reines Orcin ist farblos, häufig findet es sich schwach röthlich oder gelblich gefärbt, es krystallisirt in rhombischen oder sechsseitigen Prismen, schmilzt bei  $58^{\circ}$  C. und verliert dabei sein Krystallwasser. Bei  $290^{\circ}$  C. läßt sich das wasserfreie Orcin in syrupdicken Tropfen krystallisiren, die durch Feuchtigkeitsaufnahme zu wasserhaltigem Orcin krystallisiren. Es löst sich sowohl in Wasser als in Alkohol und Aether. In der wässrigen Lösung wird durch Eisenchlorid ein dunkelrother Niederschlag erzeugt. Es wird an feuchter Luft, namentlich im directen Sonnenlichte, bald röthlich.

In wasserfreie Schwefelsäure eingetragen wird es zum Theil verkohlt, zum Theil aber von dieser unter Bildung einer gepaarten Säure aufgenommen. Diese Säure, Bisulforcinsäure,  $C_{12}H_6S_4O_{16}$ , ist ohne technisches Interesse.

Es lassen sich Substitutionsproducte des Orcins mit Chlor und mit Brom herstellen. Berthelot hat eine Verbindung (?) desselben mit Stearinsäure durch Zusammenschmelzen und mehrstündiges Erhitzen bei  $250^{\circ}$  C. erzeugt.

Unter den Zersezungen, die das Orcin erfährt, ist die technisch allein wichtige die Bildung des Orceins. Die Zusammensetzung des Orceins, bei  $100^{\circ}$  C. getrocknet, ist  $C_{14}H_8O_4$ , des lufttrocknen  $C_{14}H_8O_4 + 2HO$ .

Betaorcin nannte Stenhouse das oben erwähnte, durch Destillation der Lössensäuren entstehende Product. Es unterscheidet sich vom Orcin durch seine geringere Löslichkeit in Wasser und den höhern, über  $109^{\circ}$  C. liegenden Schmelzpunkt. Andere Unterschiede sind minder charakteristisch. Es hat die Zusammensetzung  $C_{16}H_{10}O_4$ , wäre also von dem eigentlichen Orcin um  $C_2H_2$  unterschieden. Die ammoniakalische Lösung dieses Körpers wird wie die des Orcins an der Luft bald roth.

Orcin heißt der Körper, welcher bei gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff auf feuchtes oder gelöstes Orcin entsteht. Es ist von Robiquet zuerst beobachtet, von ihm, Seereu, Dumas und Kane näher untersucht worden.

Man kann das Orcin sehr leicht erhalten, indem man zerriebenes, nicht ganz trocknes Orcin in einem Schälchen unter eine Glasglocke stellt, worunter gleichzeitig ein Gefäß mit starker Ammoniaklösung sich befindet; man nimmt es weg, sobald es ganz braun geworden, läßt es etwas an der Luft stehen, löst es dann in

Wasser unter Zufügung einiger Tropfen Ammoniak und fällt es aus der Lösung mit Essigsäure.

Auch aus künstlicher Orseille (s. unten) kann es durch Versetzen mit Salzsäure, Abdampfen zur Trodne, Auskochen des Rückstandes mit Weingeist, Wiedereindampfen zur Trodne, Waschen mit Wasser zuerst und dann mit Aether als ein carmoisinrothes Pulver erhalten werden.

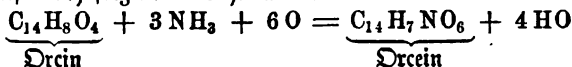
Es stellt ein unkrystallinisches rothbraunes Pulver dar, das sich in Wasser sehr wenig, in Weingeist aber mit scharlachrother Farbe löst, woraus es durch Wasser wieder abscheidbar ist. Von Aether wird es sehr wenig, in alkalischen Lösungen aber leicht und mit purpurrother Farbe gelöst. Kochsalz fällt aus diesen Lösungen wieder das Orcein mit Alkali in Verbindung. Säuren fällen es aus den alkalischen Lösungen unverändert. Mehrere lösliche Salze von Erden oder schweren Metallen fällen das Orcein in Gestalt rother oder brauner unlöslicher Verbindungen.

Mit nascirendem Wasserstoff liefert es einen farblosen, nur in Verbindung mit Basen bekannten Körper, dem man den Namen Leuorcein gegeben hat. Die Verbindungen dieses Körpers werden durch Sauerstoffaufnahme leicht wieder geröthet. Ihre Zusammensetzung ist dieser Veränderlichkeit wegen schwer zu ermitteln.

Auch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium entfärben die Orceinlösungen. Orceinbleioxyd (aus Orceinalkali mit Bleizucker erhalten), in Wasser vertheilt und einem Schwefelwasserstoffströme ausgesetzt, liefert einerseits orceinhaltiges Schwefelblei, andererseits eine farblose Lösung, worin wahrscheinlich Orcein an Schwefelwasserstoff gebunden sich findet. Zusatz von Alkohol zu dem orceinhaltigen Schwefelblei liefert eine gelbliche Lösung, die durch Ammoniak schnell violett gefärbt wird.

Mit Chlor bildet es einen gelbbraunen Körper, Chlororcein, dessen Zusammensetzung nicht bekannt ist, in dem aber wahrscheinlich ein Theil des Wasserstoffs durch Chlor vertreten ist.

Die Zusammensetzung des Orceins ist, obwohl von mehreren Chemikern studirt, doch noch nicht völlig festgestellt. Für die wahrscheinlichste Formel wird die von Laurent und Gerhardt aufgestellte  $C_{14}H_7NO_6$  gehalten und seine Bildungsweise nach folgendem Schema erklärt:



Es ist nicht aufgeklärt, ob man es als ein Amid zu betrachten habe.

Die technischen, in Färberei und Zeugdruck dienenden Präparate aus den Orseillesflechten.

Das Färben mit Flechten war schon Griechen und Römern im Alterthum bekannt. Die Darstellung einer aus den Flechten ausgezogenen Farbe soll aber in Europa und zwar in Italien erst im 14. Jahrhundert aufgefunden sein.

Es waren früher besonders zwei Präparate bekannt, die dem Färber aus chemischen Fabriken geliefert wurden: 1) ein pastenförmiges, Orseille, und 2) ein pulveriges, Persio genannt. Zuweilen wurde aus beiden ein Extract dargestellt, der sogenannte Orseillecarmin, im flüssigen Zustande im Handel befindlich. In

neuerer Zeit sind noch zwei andere hinzugekommen: die sogenannte echte Orseille und der französische Purpur. Bei allen diesen Präparaten, älteren wie neueren, handelt es sich um Erzeugung von Orcein oder Orceinverbindungen aus den Chromogenen der Flechten. Die erzeugten Pigmente bleiben in den einen gemengt mit der übrigen Pflanzensubstanz, woraus die Flechte besteht, sind aber in anderen davon getrennt.

1) Orseille, Archyl, Oricello (ital.), Orquilla (span.). Die Mittheilungen über Orseilfabrikation stimmen darin überein, daß in den älteren Methoden man sich in der Regel des gesauften Urins zur Hervorbringung des Pigments bediente, der nur wirksam sein kann, weil sich aus dem Harnstoff bei der Fäulniß kohlen-saures Ammoniumoxyd bildet, daß man aber in neuerer Zeit den rationelleren Weg der Anwendung verdünnten wässerigen Ammoniak einschlägt. Es waltet indeß auch heute noch vorwiegend Empirie in den Verfahrensarten der Orseil-bereitung, was sich übrigens aus den Umständen erklärt. Die Ungleichheit der Art und Menge der Chromogene in den Farbflechten, der Einfluß der Temperatur und andere Umstände erschweren die Auffindung einer exacteren Methode, deren Fehlen indeß deshalb nicht allzu schwer vermisst wird, da, wie wir gesehen haben, in die Orceinbildung alle Zersetzen auslaufen, welche die Chromogene der Flechten in Gegenwart von Feuchtigkeit, fixen Alkalien, oder alkalischen Erden, Luft und Ammoniak erfahren.

Ein älteres Verfahren wird in folgender Weise beschrieben: Die Flechte wird durch Sieben und durch Waschen von anhängendem Sand, Erde, Holztheilchen u. befreit, sodann unter Mühlensteinen, gewöhnlich unter Wasserzusatz, feingerieben. Der Teig wird in Holzkästen von Muldenform, d. h. länglich und oben weiter als unten, gebracht. Man giebt folgende Größenverhältnisse an: Länge 2 Meter, Tiefe 0,8 Meter, Weite unten 0,4 Meter, oben 0,6 Meter. Ein solcher Kasten, der mit einem gut schließenden Deckel zu versehen ist, soll 100 Kilogramm Flechte und 120 Kilogramm Urin fassen. Man rührt die Masse oft um und setzt nach mehreren Tagen (wenn die Fäulniß des Harns resp. die Bildung des Ammonium-carbonates vollendet ist) 5 Kilogramm Kalk zu (theils um Ammoniak frei zu machen, theils weil Kalk ein Extractionsmittel der Chromogene und ein Spaltungs-mittel derselben in Orcein ist). Der empfohlene Zusatz von  $\frac{1}{8}$  Kilogramm Arsen und  $\frac{1}{8}$  Kilogramm Alaun kann wohl nur den Sinn einer Mäßigung der Gährung haben. Es muß, sobald die Reactionen lebhafter eintreten, alle halbe Stunde oder Stunde umgerührt werden. Sobald sie sich dem Ende nähert, wird alle 6 oder 12 Stunden gerührt, die ganze Teigmasse aber mehrere Wochen lang noch in der Mulde gelassen. Die pastenförmige Masse wird nach dieser Zeit ausgeschöpft und als solche in den Handel gegeben.

Thillaye verbessert das Verfahren 1) hinsichtlich des Apparats, indem er vorschlägt, einen hermetisch schließenden, cylindrischen Kasten anzuwenden, der mit einer liegenden Ase versehen ist, an der sich ein Rührapparat befindet, an dem eine Thür zum Eintragen der Orseille und Herausnehmen derselben angebracht ist, und der ferner mit einer Ausmündungsröhre für entweichendes Ammoniak, das in Wasser aufgefangen werden kann, und mit einer zweiten Röhre versehen ist, durch welche Luft mittelst eines Ventilators oder einer Pumpe eingeführt

werden kann, der endlich so eingerichtet ist, daß er durch Dampf von außen etwas erwärmt werden kann. Genauere Angaben über die Construction sind nicht gemacht, diese läßt sich indeß in verschiedener Weise denken, so daß allen den Zwecken entsprochen werden kann. Er giebt 2) hinsichtlich des Verfahrens folgende Vorschriften: 150 Kilogramme gemahlene Orseilleflechte werden mit 150 Kilogrammen Wasser vorher gelocht oder zwei Tage lang macerirt. Zu der feuchten, in den obigen Apparat gebrachten Masse werden zunächst 10 Kilogramme Ammoniallösung von 22° Bé. (ungefähr 20 Proc. Ammonialgehalt) zugegeben und die Rührvorrichtung sechs Stunden lang in Bewegung gesetzt und an den ersten beiden Tagen weder Luft zugeführt noch erwärmt. Vom dritten Tage an wird alle vier Stunden umgerührt und mit jedem Rühren zwei Stunden fortgefahren, neue 10 Kilogramme Ammonial von gleicher Stärke zugegeben, Luft eingeblasen und zeitweise mäßig durch einen Dampfmantel erwärmt. Während der Erwärmung muß stets umgerührt werden. So wird bis zum achten Tage fortgefahren, nun werden nochmals 10 Kilogramme Ammonial wie oben zugegeben und am neunten und zehnten Tage die Bewegung der Masse und die Luftzufuhr fortgesetzt. Die Erwärmung wird nun bis auf 30° C. getrieben und nicht zu lange auf dieser Temperatur erhalten, und endlich, wenn die Orseille für Färberei bestimmt ist, werden etwa 3 Proc. gebrannten Kaltes oder, wenn sie in der Druckerei dienen soll, 1/2 bis 1 Proc. Sodasalz zugesetzt und gut gemischt. Vom zehnten bis fünfzehnten Tage wird noch mit der zeitweisen Bewegung des Rührapparates fortgefahren, nach dieser Zeit ist die Orseille verkaufsfertig.

Die Verhältnisse der Zusätze sowie die Häufigkeit der Bewegungen des Rührapparates und die Temperaturen sind übrigens nicht ganz constante, sie müssen sich nach der Beschaffenheit der Flechte richten.

In einigen Fabriken wird die gemahlene Flechte zu Anfang der Operationen mit einer Sodablösung befeuchtet, in der etwa zwei Tausendtheile vom Gewicht der Flechte an Soda gelöst sind. Nachdem sie zwölf Stunden hiermit benetzt gelegen, wird erst gelocht und dann mit der Einwirkung von Luft und Ammonial begonnen.

In Frankreich unterscheidet man diese Orseille en pâte in Orseille de mer (Orseille des canaries oder des îles) und in die aus einheimischen Flechten gemachte Orseille de terre (Orseille d'Auvergne oder de Lyon). Die erste wird vorgezogen. Die pastensförmige Orseille kommt in mehr blauvioletten oder mehr rothvioletten Nuancen vor, was jedenfalls nur durch größern oder geringern Zusatz von Alkalien oder Kalk bedingt wird.

2) *Perfio*, *Cubbear*, ist nichts Anderes als das gleiche eben besprochene Präparat, das nur in gelinder Wärme getrocknet, gemahlen und gebeutelt worden ist. Der Name soll von Euthbert Gordon abgeleitet sein, dem Vornamen des Mannes, welcher in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts die Fabrication des Products in England oder Schottland in Aufnahme gebracht haben soll (?).

3) Der *Orseillearmin* oder *Orseilleextract*. Dieses Präparat wurde früher immer aus der teigförmigen Orseille durch wässrigen Auszug derselben und Eindampfen bei möglichst niedriger Temperatur, wozu zuweilen sogenannte *Vacuumpfannen*, wie sie in der Zuckersiederei dienen, angewandt werden sollen,

bereitet. Hinsichtlich seiner Färbekraft wird angenommen, daß 2 Pfund Orseillepaste 1 Pfund Extract entsprechen.

Es gehören aber hierher auch die neueren Vorschläge der Flechtenfarbstoff-fabrikation, die auf vorangehendes Extrahiren der Chromogene und nachfolgendes Umwandeln in Orcin und Orcein hinauslaufen.

Chaudois und Martin empfehlen das Ausziehen der gemahlten Flechte mit Wasser. Letzterer kocht sie mit der flüssigen Wassermenge 4 bis 5 Stunden lang, seigt die festen Theile von der Flüssigkeit ab, und kocht nochmals und so lange aus, bis die Flechten erschöpft sind, filtrirt dann und concentrirt die vereinigten Lösungen auf 10 bis 15° B $\acute{e}$ . Der Lösung werden 15 Proc. Ammoniakflüssigkeit von etwa 20 Proc. Ammoniakgehalt zugefetzt und die Mischung sodann der Luft ausgesetzt. Am besten bringt man sie in ein offenes Faß und läßt sie aus dem Hahn desselben, der einer Brause ähnlich gestaltet ist, täglich drei Mal auslaufen und pumpt sie in das Faß zurück. Die Entwicklung des Farbstoffs beginnt am zweiten oder dritten Tage und schreitet bis zum vierzigsten oder fünfzigsten Tage fort. Durch Zusatz von etwas Soda wird die Lösung blauer, durch wenig Säure ins Rothe nancirt.

Diesem Verfahren kann der Vorwurf gemacht werden, daß die präexistirenden Chromogene in Wasser sehr wenig löslich sind und nur kräftigere Lösungen erzielt werden können, nachdem diese Körper theilweise zersetzt wurden. Gautier de Claubry schlägt darum die Anwendung des Stenhouse'schen Extractionsverfahrens im größern Maßstabe vor. Die zerschnittene Orseillesflechte soll mit der sechsfachen Wassermenge, worin 5 Proc. Aetzkalk gelöst sind, nur kurze Zeit, höchstens eine Stunde lang, digerirt, die Flüssigkeit abgossen und mit Salzsäure versetzt werden, wodurch ein Niederschlag entsteht (rothe Lecanorsäure, oder Erythrin, oder Everssäure, Usninsäure), der gesammelt und feucht mit Ammoniak in Orcein umgewandelt werden soll. Der Vorschlag enthält nichts Neues, namentlich bedurfte es nicht der Versuche, um zu zeigen, daß längere Einwirkung der Kalkmilch oder Erwärmung den Erfolg haben, daß nach Zusatz der Säure das Chromogen mehr in Lösung bleibt als niederfällt.

Wenn übrigens der Ausführung des Vorschlages in der Praxis nicht technische oder ökonomische Hindernisse in den Weg treten, so kann unzweifelhaft auf diese Weise ein sehr concentrirtes und verhältnißmäßig reines Product erzielt werden.

De Luynes nähert sich den im Laboratorium üblichen Wegen noch mehr dadurch, daß er Orcin im Großen bereitet und dieses erst in Orcein überführt.

Er giebt an, daß durch Kalk aus der Flechte neben dem Chromogen ein gelblicher Körper ausgezogen werde, der dem Orcein beigemengt bleibe, und daß sich das letztere in Gegenwart von Kalk und Luft leicht in eine braune harzartige Masse verwandle. Er schreibt daher vor: die Flechten eine Stunde lang mit Wasser zu maceriren, dann mit einer kleinen Menge gelblichten Kalkes zu bestreuen, durchzurühren, nach einer Viertelstunde zu decantiren und den Rückstand auszu-pressen, und dies Alles ein zweites Mal zu wiederholen. Die Flüssigkeiten sollen rasch filtrirt und mit Salzsäure versetzt werden, die die Chromogene fällt. Diese werden auf einem Tuchfilter ausgewaschen und an der Luft getrocknet, bis die Paste Sprünge zeigt. Nun wird sie mit nicht zu viel gelblichem Kalk in einen Dampf-

tessel gebracht und darin bis 150° C. während zwei Stunden erwärmt. Die Flüssigkeit, worin kohlensaures Kalk suspendirt ist, soll man ausfließen lassen und letztere durch heiße Filtration trennen. Die erkaltende Flüssigkeit setzt bald lange, fast farblose Drceintrystalle ab. Die Umwandlung derselben in Drcein ist oben bei letzterm Körper angegeben.

Das letztere Verfahren mag für Vieferung von Drcein und Drcein in Sammlungen und zu chemischen Untersuchungen ganz geeignet sein, dagegen kaum zu industriellen Zwecken.

4) **Echte Drceille** nennt man ein Präparat, das Helaine sich im Jahre 1867 in Frankreich patentiren ließ und das immer noch mannigfache Anwendung in der Färberei findet.

Man rührt 1 Theil künstliche Drceille in einer Rufe mit dem zwanzigfachen Gewicht kochenden Wassers an. Der heißen Lösung wird 1 Theil einer Lösung von zinnsaurem Ammoniak zugesetzt. (Dies wird nach der Patentbeschreibung erhalten durch Füllen von Zinnchlorid mit Aezammoniak, Sammeln des Niederschlags auf einem Filter, Abtropfenlassen und Lösen in concentrirtem Aezammoniak.) Man rührt gut durch, bis die Flüssigkeit nur noch 60° C. zeigt und decantirt. Den Niederschlag preßt man aus, bringt ihn mit zehnfachem Gewicht heißen Wassers zusammen, decantirt und setzt die Flüssigkeit zur ersten \*). Es setzt sich aus den decantirten Flüssigkeiten ein Niederschlag ab, dieser ist die echte Drceille. Er wird in der Seidefärberei mit schwacher Salzsäure, in der Wollefärberei mit Weinsäure gelöst. Die Farben auf Seide widerstehen einer Schönung mit Salzsäure von 1 bis 4° B., sind daher echt. Aus der Flüssigkeit können durch Zusatz von noch mehr zinnsaurem Ammoniak und einem Baryt- oder Magnesiakalze Lack erzeugt werden, die zum Drucken für Rosenroth dienen sollen.

5) **Französischer Purpur, Pourpre français.** Guinon zieht die Flechten kalt mit Ammoniakflüssigkeit aus. Nachdem sie damit einige Minuten in Berührung waren, wird abgeseiht und die Lösung mit Salzsäure versetzt. Der Niederschlag wird gesammelt und aufs Neue in Ammoniak gelöst. Man setzt die Flüssigkeit in flachen Gefäßen der Luft aus; sobald sie kirschroth geworden ist, erwärmt man auf 70 bis 75° C., bis Purpurfarbe eintritt.

Aus dieser Flüssigkeit kann nun durch verdünnte Schwefelsäure oder Weinsäure der Farbstoff gefällt werden; dies ist der eigentliche französische Purpur. Die Farbe desselben ist nicht ganz satt violett. Bei Anwendung in der Färberei wird nur in Ammoniak gelöst, die Farben sind mehr amaranth als lila.

Ein anderes Verfahren aber ist folgendes: die purpurrothe ammoniakalische Lösung mit Chlorcalcium zu versetzen und einen Kalklact zu erzeugen, der gesammelt und getrocknet als schön violette feste Masse in den Handel kommt. Beim Färben wird der Lack in Wasser vertheilt, etwas Oxalsäure oder Schwefelsäure zur Fällung des Kalkes zugesetzt, der Farbstoff aber durch Ammoniakzusatz in Lösung

\*) So drückt sich die Patentbeschreibung und ein Bericht von Gaultier de Claubry aus. Besser wäre wohl, ein Drceilleextract zuerst zu machen und dies mit zinnsaurem Ammoniak zu versetzen, da in der beschriebenen Weise stets etwas von der feinen Suspension des Zinnlacks auf die Flechtensfasern des Unzelösten niederfallen wird.



gebracht. Auch kann man den Kalklact mit kohlensaurem Ammoniumoxyd behandeln und in dieser Lösung färben.

**Alkanna.** Unter diesem Namen kommen zwei ganz verschiedene Drogen vor. Man bezeichnet damit:

1) Die jetzt als Färbemittel in Europa obsolet gewordene Wurzel der in Nordafrika, in Ostindien und dem Orient wild wachsenden weißen Lawsonie (*Lawsonia alba* Lam. oder *Lawsonia inermis* Linn.), die man wohl auch zum Unterschiede von der nachfolgenden, echte Alkanna genannt hat.

2) Die Wurzel der färbenden Alkanna (*Alkanna tinctoria* Tausch. oder *Anchusa tinctoria* Linn.), die auch unter dem Namen Pseudoalkanna, falsche Alkanna, Ochsenzungenwurzel, Schminkewurzel, Orcanette vorkommt. Sie wird aus dem Peloponnes, Cypern, Italien, Ungarn, Spanien und dem südlichen Frankreich in den Handel gebracht, ist oft fingerdick, oft aber viel dünner, hat eine Länge von 1 bis 6 Zoll, ist fast geruchlos, von saßem, wenig zusammenziehendem Geschmack und dient, obwohl nicht in ausgedehntem Maße, in der Baumwoll- und Seidenfärberei für Herstellung von Violett und Grau.

Mit der Darstellung des Alkannafarbstoffes haben sich zuerst John und Pelletier abgegeben. Die von John sowohl als Pelletier gegebenen Vorschriften des violetten Farbstoffes laufen auf das vorgängige Auswaschen mit Wasser, Behandeln der Wurzel mit Potaschelösung und Fällung mit Säuren, oder Ausziehen mit Alkohol, Eindampfen und Aufnehmen des Rückstandes in Aether hinaus.

Ausführlicher beschrieben und ein reines Product liefernd ist das Verfahren von Volley und Wydler.

Die Wurzel wird zerschnitten und in einem Verdrängungsapparate so lange mit kaltem Wasser ausgezogen, als dieses sich noch färbt. Man trocknet nun die Wurzeln und zieht sie mit Weingeist aus, bis dieser nicht mehr stark gefärbt abläuft. Das Extract wird mit etwas Salzsäure versetzt und nun der Weingeist abdestillirt. Ohne Zusatz von Salzsäure verändert sich der Farbstoff leicht in Grünbraun. Ist der Rückstand in der Retorte nur noch gering an Menge und in Consistenz eine dickliche Flüssigkeit, so wird Aether auf denselben gegossen und damit geschüttelt. Der Aether nimmt den Farbstoff auf. Zur Entfernung der Säure schüttelt man jetzt die ätherische Lösung mit Wasser und hebt die oben schwimmende ätherische Farbstofflösung ab. Diese wird zur Trockne verdampft, der Rückstand nochmals in Aether gelöst, filtrirt, mit Wasser versetzt und das Oben schwimmende aufs Neue verdampft, bis eine trockne, harte, spröde, harzartig glänzende, amorphe, dunkelrothe Masse bleibt. In der Wärme erweicht das Alkannaroth. Es ist in Wasser nicht, dagegen in Weingeist mit carmoisinrother Farbe löslich. Aether, fette und ätherische Oele lösen es, Alkalien lösen es mit blaurother Farbe, die genau gesättigten Lösungen des Farbstoffs mit Alkali sind in Aether leichter löslich als in Wasser, durch Säurezusatz werden die alkalischen Lösungen roth.

Zinnchlorid bringt in der weingeistigen Lösung einen carmoisinrothen, Bleiessig einen blauen, Eisensalze dunkelviolette, Quecksilberchlorid einen fleischfarbigen Niederschlag hervor. Bleizucker und Zinnchlorid fällen den Farbstoff nicht. Die erzeugten Lacke haben keine constante Zusammensetzung.

Wird die weingeistige Lösung des Mannaroths oder Anchusins längere Zeit gekocht, so erzeugt sich ein schwarzgrüner, in Weingeist schwerer löslicher Körper, der aber in Aether ziemlich löslich ist. Dieser Körper, den man Mannagrün benannt hat, erzeugt sich unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure. Es wurde beobachtet, daß das Grünwerden vorzugsweise leicht in den weingeistigen Lösungen der Wurzel, die noch nicht mit Wasser behandelt war, erfolgt, und darum einem durch Wasser ausziehbaren stickstoffhaltigen braunen Körper zugeschrieben, der sich in geringer Menge auch in den weingeistigen Lösungen der vorher mit Wasser behandelten Wurzeln findet. Der oben angegebene Zusatz von Salzsäure vor der Destillation zum Behufe der Wiedergewinnung des Weingeistes scheint dadurch zu wirken, daß er den schädlichen Einfluß jenes stickstoffhaltigen Körpers, der vielleicht ein Amid, vielleicht eine Ammoniumverbindung ist, aufhebt.

Die Zusammensetzung des Mannaroths, Anchusins (der Anchusäure von Pelletier), ist gefunden worden von Pelletier zu

$$C = 71,178$$

$$H = 6,826$$

$$O = 21,996$$

von Volley und Wybler im Mittel von drei Analysen zu

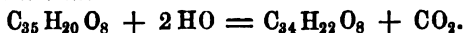
$$C = 71,33$$

$$H = 7,00$$

$$O = 21,67$$

Pelletier leitet daraus die Formel  $C_{17}H_{10}O_4$  ab. Volley und Wybler wegen des bei einzelnen Verbrennungen etwas höher gefundenen Kohlenstoffgehalts diejenige  $C_{35}H_{20}O_8$ . Beide müßten wegen der unpaarigen Zahl der Kohlenstoffatome nach den heutigen Anschauungen verdoppelt werden, was aber, da sie nicht das Aequivalent des Körpers auszudrücken vermögen, sñglich unterbleiben kann.

Das Mannagrün ist auch von Volley und Wybler analysirt worden. Das Mittel von zwei Analysen ist  $C = 70,08$  Proc. und  $H = 7,60$  Proc., und die darauf gestützte Formel =  $C_{34}H_{22}O_8$ . Da sich bei Erzeugung des Grüns aus dem Roth auch Kohlensäure bildet, kann der Vorgang in folgender Weise verstanlicht werden:



Auf den sehr lange aufbewahrten, rothen spröden Stücken des Anchusins wurde die Bildung ganz feiner, fleischrother Nädelchen, mit welchen sie sich ganz überzogen hatten, beobachtet, die wahrscheinlich die gleiche Zusammensetzung wie die amorphe Masse haben, aber in zu geringer Menge sich bilden, um eine Analyse damit vorzunehmen. Es ist indessen aus ihrer Bildung auf die Möglichkeit, das Anchusin im krystallisirten Zustande erhalten zu können, hingewiesen, womit ein wesentlicher Schritt zur Erkenntniß, ob man mit reiner Substanz zu thun hatte, gemacht wäre.

## E. Blaue Farbstoffe.

**30** Blauholz oder Campechholz, Bois de Campêche, Logwood, ist das blutrothe Kernholz von *Hæmatoxylon campechianum*, eines in Centralamerika

und Westindien heimischen Baumes aus der Familie der Casalpiniaceen. Dasselbe ist von Rinde und Splint gänzlich befreit und kommt in größeren oder kleineren Klößen im europäischen Handel vor. Man unterscheidet 1) das eigentliche Campecheholz, das aus der Campechebai geliefert wird und in ziemlich langen Scheiten 4 bis 8 Fuß lang) unter sehr verschiedenem Durchmesser vorkommt, schwer, hart, innen lebhaft roth, außen schwarzblau gefärbt ist und als die beste Sorte gilt. 2) Honduras, das etwas kürzer und dünner, oft dunkler von Farbe als das Campecheholz, aber doch weniger gut ist. 3) Domingo gilt als eine noch geringere Sorte, ist knorriger als die vorigen, nicht immer splintfrei, durchlöchert, nicht so hart und schwer. Länge und Dicke der Stücke ist sehr verschieden. 4) Jamaica soll die geringste Sorte sein, ähnelt zuweilen mehr dem Domingo, zuweilen mehr dem Campecheholz.

Im geraspelten Zustande ist das Blauholz gewöhnlich braunroth, nur das länger liegende wird dunkelblau, es hat in dieser feinern Vertheilung einen eigenthümlich süßen Geruch.

Der im Blauholz vorkommende Farbstoff ist von Chevreul, später von D. L. Erdmann und von D. Hesse untersucht worden. Aus allen drei Untersuchungen geht hervor, daß der im Holze unmittelbar vorkommende Körper nicht gefärbt ist, sondern durch Einwirkung von Luft und Alkalien erst blauroth wird.

Chevreul nannte den präexistirenden Körper seiner Zeit Hämatin, Hämatine, ein Name, der Verwechslung mit dem Blutfarbstoffe veranlassen konnte und daher von D. L. Erdmann in Hämatoxilin abgeändert wurde, während der daraus entstehende gefärbte Körper den Namen Hämatein erhielt.

Das Hämatoxilin wird dargestellt: a) nach Chevreul, indem man geraspeltetes gutes Blauholz bei 50 bis 55° C. mit (alkalfreiem, am besten destillirtem) Wasser auszieht, den Auszug zur Trockne verdampft und den Rückstand mit starkem Alkohol behandelt, der das Hämatoxilin mit Zurücklassung eines braunen Rückstandes löst. Aus der weingeistigen Lösung wird der größte Theil des Alkohols durch Destillation wiedergewonnen, das zurückbleibende dickliche Extract wird mit etwas Wasser versetzt und allmählicher Verdunstung überlassen, wobei das Hämatoxilin in Krystallen anschießt.

b) D. L. Erdmann hat das Verfahren zweckmäßig dahin abgeändert, daß er sich des käuflichen Blauholzextracts (das zur Zeit, da sich Chevreul mit dem Körper beschäftigte, noch nicht fabrikmäßig dargestellt wurde) bedient. Er mengt das gepulverte feste Extract mit Glaspulver oder Glasand, damit es nicht zusammenklebe, und übergießt es in verschließbarer Flasche mit seinem fünf- bis sechsfachen Gewicht Aether, womit es mehrere Tage zusammen stehen gelassen und öfter geschüttelt wird. Der ätherische Auszug wird filtrirt, durch Destillation der größte Theil des Aethers entfernt, der Rückstand mit etwas Wasser vermischt und in lose bedeckter Schale stehen gelassen. Die nach einigen Tagen angeschossenen Krystalle werden mit kaltem Wasser etwas abgewaschen und durch Pressen zwischen Fließpapier von der braunen Mutterlauge befreit. Aus 1 Pfund Extract soll mit 5 Pfund Aether 1½ bis 2 Unzen Hämatoxilin gewonnen werden können.

D. Hesse bemerkt zu der Erdmann'schen Darstellungsmethode, daß roher, etwas wasserhaltiger Aether das Hämatoxilin besser ausziehe als wasserfreier,

und daß dasselbe, falls es bei der ersten Krystallisation nicht schön farblos gewonnen würde, durch Auflösen in heißem Wasser unter Zusatz von saurem schwefligsaurem Ammoniumoxyd oder Natron in ganz weißen Krystallen erhalten werden könne.

c) In den Lagerfässern der Farbholzertractfabriken für wässriges Farbholzertract bleibt häufig am Boden ein harter bräunlicher, weinsteinähnlicher Niederschlag, der rohes Hämatorylin ist und in der eben beschriebenen Weise, die D. Hesse angiebt, durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann.

Das Hämatorylin bildet zweierlei Krystallformen je nach dem Wassergehalte. Die Verhältnisse, unter welchen die eine oder andere Form sich bildet, sind noch nicht sicher erkannt. Die einen dieser Krystalle sind weiße glänzende, dünne Nadeln, wahrscheinlich dem zwei- und eingliedrigen Systeme angehörig, sie sind die wasserreichern (siehe unten); die anderen sind körnig hellgelb, zuweilen ziemlich groß, mit nicht selten gekrümmten Flächen, und werden von Naumann als dem hemidrisch-rhombischen Systeme angehörig betrachtet, sie enthalten weniger Wasser.

D. L. Erdmann fand die von Wasser befreiten Krystalle, im Mittel zusammengesetzt, aus . . . . . 63,47 Proc. C und 4,67 Proc. H  
D. Hesse's Resultat der Analyse ist . . 63,21 " " " 4,68 " "  
und beide berechnen nach dem Vorschlage von Gerhard daraus die Formel  $C_{32}H_{14}O_{12}$ , während früher D. L. Erdmann  $C_{40}H_{17}O_{15}$  angenommen hatte. Der beim Trocknen der Krystalle bemerkte Wasserverlust führt zur Formel  $C_{32}H_{14}O_{12} + 6HO$ , während den anderen Krystallen die Zusammensetzung  $C_{32}H_{14}O_{12} + 2HO$  zukommt.

Das Hämatorylin hat einen stark süßen, süßholzartigen Geschmack. Von kaltem Wasser wird es nur allmähig und in geringer Menge gelöst; es ist in siedendem Wasser dagegen reichlich löslich und scheidet sich daraus je nach dem Concentrationsgrade der Lösung mit zwei oder sechs Aequivalenten Krystallwasser ab. Es ist in Alkohol und Aether, in erstem jedoch besser löslich. Durch Lichteinfluß, auch bei Ausschluß der Luft wird es roth, ohne daß mit dieser Farbenänderung eine Aenderung der Zusammensetzung verbunden wäre. Die Hämatorylinlösungen färben sich durch Zusatz geringer Säuremengen gelblich. Es scheint mit Säuren keine constante Verbindungen einzugehen. Salzsäure z. B. löst es mit rother Farbe, beim Abdampfen aber scheidet sich unverändertes Hämatorylin aus. Mit mehreren Basen dagegen verbindet es sich, die Verbindungen verändern sich jedoch bald durch Zutritt der Luft, indem die anfangs bei Luftausschluß gebildeten, fast ungefärbten Verbindungen bald roth und blau werden, und häufig, wenn auch nicht immer den Farbstoff in eine braune moderähnliche Substanz verwandeln. Dieses letztere Verhalten hindert die Darstellung constanter Verbindungen und die Bestimmung des Atomgewichts des Hämatorylins.

Unter dem Einflusse des Ammoniacs und dem gleichzeitig erfolgenden Zutritte des Luftsauerstoffs verändert sich das Hämatorylin in eigenthümlicher Weise.

D. Hesse stellt den aus dem Hämatorylin unter den angeführten Umständen entstehenden Körper, den D. L. Erdmann Hämatein benannte, nach einem Verfahren dar, welches nicht wesentlich von dem Erdmann'schen abweicht, aber etwas günstigere Ausbeute liefern soll. Er empfiehlt 10 bis 12 Gramme krystallisirtes

Hämatoxylin mit einer zur Hämateinammoniakbildung unzureichenden Menge Ammoniakflüssigkeit in einer Digerirflasche zusammenzubringen und durch Erwärmung zu lösen, heiß in eine flache Porcellanschale zu filtriren und diese an einem kühlen Orte, locker bedeckt, unter zeitweiligem Zusätze von Ammoniak stehen zu lassen, wobei, gewöhnlich nach zwei bis drei Tagen, die Verbindung sich ausscheidet. Man gieße die Flüssigkeit von den Krystallen ab, spüle diese etwas mit Wasser und presse sie schnell zwischen weißem Filzpapier. Umkrystallisiren läßt sich die Verbindung nicht ohne starke Verluste an Wasser und Ammoniak; im Exsiccator verliert sie ebenfalls namhaft an beiden, bei 100° C. noch mehr, und bei 130° C. tritt Constantbleiben des Gewichts ein, und das Ammoniak ist vollständig entfernt. Was zurückbleibt, ist ein schwarzviolettes Pulver von äußerst hygroskopischer Beschaffenheit und grünlichem Schimmer, es löst sich in wässerigem Ammoniak mit prachtvoller Purpurfarbe. Kocht man eine kleine Portion der Substanz mit Lösung von saurem schwefligsauren Ammoniak, so entsteht eine vollkommen klare Lösung, wenn dieselbe rein war. Die bei 130° C. zurückbleibende Substanz (Hämatein) enthielt nach D. Hesse 67,66 Proc. C und 3,50 Proc. H, keinen Stickstoff, was der Formel  $C_{32}H_{10}O_{10}$  entspräche. Die Analyse der im Exsiccator eine Stunde lang in Filzpapier eingehüllt gewesenen Ammoniakverbindung ergab in der Elementaranalyse 51,49 Proc. C, 5,92 Proc. H und 3,74 Proc. N, woraus die Formel  $C_{32}H_9(NH_4)O_{10} + 8HO$  abgeleitet werden kann. Die sechs Stunden lang neben Schwefelsäure unter dem Exsiccator gestandene Substanz war ziemlich ärmer an Wasser und Ammoniak, was daraus hervorgeht, daß erstere beim Trocknen in einer Temperatur von 130° C. 19,78 Proc. Wasser und 4,54 Proc. Ammoniak, letztere nur 13,49 Proc. Wasser und 4,34 Proc. Ammoniak verlor. Erdmann hatte früher ein Hämateinammoniak beschrieben, das sich durch größern Gehalt an Ammoniak sowohl als an Wasser von obigem unterschied; wie viel von beiden Körpern der Verbindung von D. Hesse oder der von D. L. Erdmann nur mechanisch anhing, läßt sich, wie aus dem Obigen ersichtlich ist, schwer bestimmen. Die beiden Verbindungen haben übrigens nach D. Hesse die gleichen Eigenschaften.

Die oben angeführte Einwirkung einer heißen Lösung von saurem schwefligsaurem Ammoniak auf das Hämatein ist nicht auf eine Wiederherstellung des Hämatoxylin zurückzuführen.

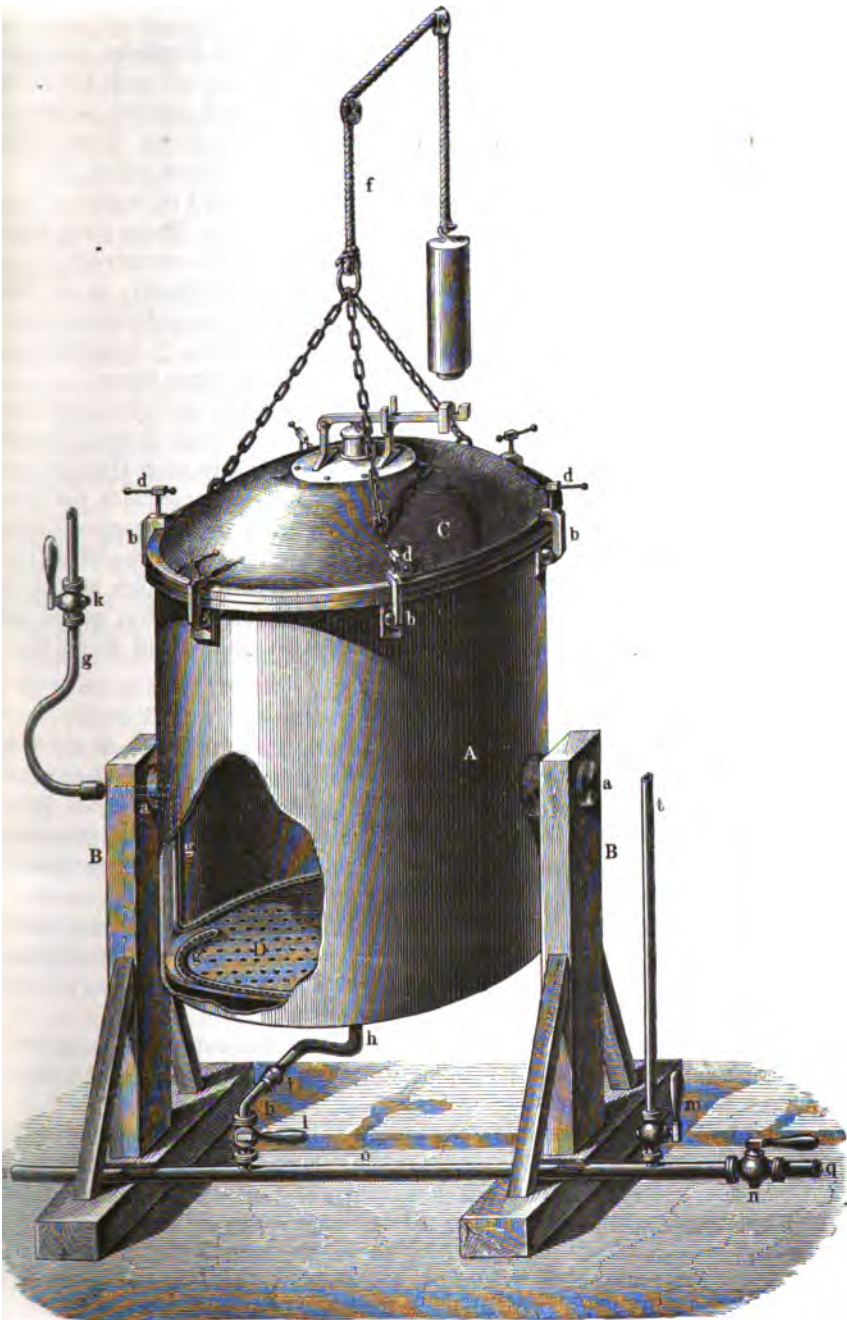
Man kann das Hämatein aus seiner Ammoniakverbindung durch Essigsäure fällen; es stellt sich so als ein brauner aufgequollener Niederschlag dar, der beim Trocknen metallisch-glänzend und grünlich-schimmernd wird; es ist in kaltem Wasser nur langsam, in heißem dagegen leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder daraus aus. Die Lösung ist gelbbraun. In Alkohol löst es sich leichter als in Aether, erstere Lösung ist rothbraun, letztere bernsteingelb. Die anfangs purpurrothe Lösung desselben in Kali wird unter Zersetzung des Hämatein bald braun. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit hellbrauner Farbe gelöst, aber durch Wasser als hellbraunes Pulver größtentheils wieder daraus gefällt. Durch Zink und Salzsäure scheint nach D. L. Erdmann Hämatoxylin daraus hergestellt zu werden. Zur Zeit läßt sich so wenig über das Hämatein als über das Hämatoxylin eine gut begründete Ansicht von deren Constitution aufstellen.

Das Hämatinammonial bildet kleine violett-schwarze Körner, die unter dem Mikroskop als durchsichtige violette, vierseitige Prismen erscheinen. Es löst sich in Wasser mit intensiver Purpurfarbe. Die Lösung liefert mit verschiedenen Metallsalzen Niederschläge, mit Bleizuckerlösung einen dunkelblauen, mit Kupfervitriol einen blauvioletten, mit Zinnchlorid einen violetten, mit Eisensalzen einen schwarzen. Die meisten derselben werden aber durch längeres Waschen mit Wasser wesentlich verändert.

Das Blauholzextract. Die Farbholzextracte werden sämmtlich in den gleichen Apparaten und mit wenig von einander abweichenden Processen dargestellt. Es dienen dazu Kupferkessel, in welchen die Hölzer durch Dampfcohung extrahirt werden. Die Kessel haben verschiedene Formen; es giebt bauchig birnförmige, die gebräuchlichsten sind jedoch cylindrisch, wie der in Fig. 40 dargestellte *A*. Derselbe hängt an zwei Zapfen *aa* in dem Gestell *B* und ist durch diese Art der Aufstellung zum Umkippen geeignet. Durch den Siebboden *D* ist er in zwei ungleiche Abtheilungen getheilt. Der Deckel *C* ist wie ein Dampfkessel mit innerm und äußerem Sicherheitsventile versehen und kann durch Umschlagklammern *b* und die Schrauben *d* dicht auf dem Rande von *A* befestigt werden; er läßt sich ferner, wenn die Schrauben gelöst sind, durch den Aufzug *f* soweit in die Höhe heben, daß der Kessel umgeklippt werden kann. *g* ist ein mit einem Hochdruckdampfkessel in Verbindung stehendes Kupferrohr, das in der Richtung der Ase des Kessels in diesen eingeführt, sich innen nach dem Siebboden wendet und dicht über diesem, der Kesselwanbung nach in Kreisform ausläuft. Der kreisförmige Theil des Rohres ist mit vielen kleinen Oeffnungen versehen, durch welche der Dampf auströmt. *h* *h* ist ein an der tiefsten Stelle des convergen Kesselbodens eingefügtes Kupferrohr zum Ablassen der Flüssigkeit, welches bei *i* in zwei Stücke zerlegt werden kann, die durch einen eingeschliffenen Konus und darüber geschobene Schraubenmutter dicht in einander gefügt und von einander gelöst werden können. Ist der Hahn *l* geöffnet, so läuft die Flüssigkeit im Rohre *o* gegen *m* oder *n* und von dort weiter, je nachdem *m* oder *n* geöffnet ist. In der Regel stehen zwei oder drei ganz gleich construirter Apparate neben einander und sind durch das Rohr *og* mit einander verbunden.

Der Kessel *A* faßt etwa 100 Kilogramme geraspelttes Farbholz, welches möglichst gleichmäßig auf dem Boden *D* ausgebreitet wird. Ist dies geschehen, so wird der Deckel *C* aufgelegt und festgeschraubt, sodann *k* geöffnet und durch das Rohr *g* Dampf von etwa drei Atmosphären Druck einströmen gelassen. Die Luft entweicht durch das Ventil, das man entlastet. Sind die Farbholzspäne vollkommen durchweicht, so läßt man von der Seite *s* des Rohres *o* durch Oeffnen des Hahnes *l* und des Rohres *h* Wasser in den Kessel *A* fließen, bis er etwa zu  $\frac{3}{4}$  seines Volums gefüllt ist, und fährt nun noch eine erfahrungsgemäß festgestellte Zeit hindurch fort Dampf einzuleiten, bis eine hinlänglich starke Farbebrähe erzeugt ist. Man öffnet sodann *l* und *m*, schließt aber *n* und läßt das Extract durch *t* in einen Abdampfkessel laufen, der entweder aus einem Holzbottich mit einer spiralförmigen Kupferrohre am Boden besteht, oder aus Kupfer mit Doppelwänden und Doppelboden hergestellt ist. In die Kupferrohre oder zwischen die Wände dieses Abdampfkessels läßt man Dampf strömen, um das Extract weiter

Fig. 40.



einzudampfen, was möglichst rasch geschehen soll, damit nicht zu starke Luftberührung stattfinden kann.

In den Kessel *A* zu dem ein erstes Mal extrahirten Farbholze läßt man aufs Neue Wasser eintreten, kocht nochmals mit Dampf aus und zapft das zweite weniger concentrirte Extract ab. Sind mehrere Kessel mit einander verbunden, so öffnet man *l* und *n* und schließt diesmal *m*. Das dünnere Extract läßt durch *q* in den zweiten Kessel, worin frisches Farbholz sich befindet anstatt Wasser, um sogleich eine concentrirtere Lösung in diesem zweiten Kessel zu erzeugen. Diese wird sodann in den gleichen Abdampfungsapparat geführt, der Raum genug haben soll, um das Product von zwei oder drei Extractionskesseln zu concentriren.

Nach dem zweiten Extrahiren wird der Deckel *C* losgeschraubt, in die Höhe gezogen, der Kessel *A* umgekippt und entleert. Aehnlich dem beschriebenen Apparate ist derjenige von *Amé Bohra* in London, den *Wedding* \*) beschrieben hat, der aber vor dem von uns mitgetheilten keine Vorzüge zu haben scheint.

Das Extract kommt zuweilen für kürzere Transporte in Gestalt eines dünnen Syrups in den Handel, gewöhnlich aber dampft man bis zu steiferer Syrupconsistenz ein, gießt die noch heiße Masse aus und läßt sie durch Erkalten starr werden. Das Blauholzertract im flüssigen Zustande hat gewöhnlich eine Concentration von 20 bis 25° Bé. und wird in zuweilen ziemlich großen Fässern verschickt. Das starre ist eine pechglänzende schwarze, amorphe spröde Masse, süßbitterlich, zuweilen etwas brenzlich schmeckend. Es kommt in Kisten vor, die es in ganz compacter Masse füllt, weil es heiß in dieselben gegossen worden und darin erstarrt ist. Die färbende Kraft des festen Extracts übertrifft die des Blauholzes um das Vier- bis Fünffache.

- 31** **Indigo.** Der Indig (Indigo, franz. u. engl.) des Handels ist der durch gewisse Operationen in den gefärbten und festen Zustand übergeführte Saft mehrerer Pflanzen, also weder ein Farbeextract im gewöhnlichen Sinne, noch ein Pflanzentheil, der Farbstoff enthält. Dieses seiner großen Beständigkeit wegen sehr geschätzte und in dieser Beziehung bis jetzt durch keinen andern blauen Farbstoff ersetzte Pigment ist in ziemlich vielen Pflanzenfamilien verbreitet, und vornämlich sind es die Blätter, worin es sich findet. Die Indigopflanzen sind meistens exotische, in heißen Klimaten vorkommende; namentlich in Indien werden deren mehrere angebaut, daher der Name. Doch trifft er sich auch in einigen einheimischen Pflanzen.

Die Gattung *Indigofera* (Familie der *Papilionaceen*) nimmt durch ihren Gehalt und ihre Benutzung auf Indigo die erste Stelle ein, die bekanntesten Indigo liefernden Specien sind:

*Indigofera tinctoria* Linn., der gemeine oder Färberindig, ist ein Halbstrauch, 2 bis 3 Fuß hoch, mit fünfsparrig gefiederten Blättern, der in Ostindien, Malabar, Madagaskar, auf St. Domingo, Isle de France und an anderen Orten Westindiens cultivirt wird.

\*) Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbleißes in Preußen, 1855, S. 113. Polyt. Centralblatt 1856, S. 288.



*Indigofera disperma* Linn., der zweifamige Indigo, ein krautartiges Gewächs mit sechs paarig gefiederten Blättern, kommt vielfach cultivirt vor in Ostindien, in Central- und in Südamerika; diese Pflanze soll den sehr geschätzten Guatimala-Indigo liefern.

*Indigofera Anil* Linn., der sichelförmige oder Anilindigo, ein Strauch mit fünf paarig gefiederten Blättern, kommt ebenfalls in Mittel- und Südamerika, in Ostindien und auf den Antillen vor und ist ebenfalls des vorzüglichen Productes wegen geschätzt. Der Name Anil stammt aus dem Indischen, *nila*, Blau, und hat für die Farbenchemie, wenn auch in einem dem Indigofarbstoffe sehr fremden Sinne eine große Rolle bekommen, indem der Name Anilin daraus entstanden ist.

*Indigofera argentea* Linn., der Silberblättrige Indigo, ein Strauch mit ein- bis zweipaarig gefiederten, glänzend behaarten Blättern. Diese Pflanze wird ebenfalls in Ost- und Westindien, aber vielfach auch in Aegypten angepflanzt. Dieselbe liefert wenig, aber vorzügliches Indigo.

Unter den übrigen *Indigofera*-Arten, die sämmtlich weniger verbreitet sind, sind anzuführen: *I. pseudotinctoria*, *glauca*, *coerulea*, *cineraria*, *erecta*, *hirsuta*, *glabra*, deren erste den schönsten Indigo liefern soll.

Diese Indigopflanzen sind sämmtlich perennirende; behufs der Gewinnung größerer Mengen Farbstoffs werden dieselben jedoch jährlich neu durch Samen gezogen. Die Zeit des Aufbrechens der Blüthenknospen ist die für die Indigoernte best geeignete. Die Ernte erfolgt durch Abschneiden nahe an der Wurzel, aus der neue, später wieder abzuschneidende Sprosse hervorkommen. Während in Ostindien drei bis vier Ernten auf diese Weise gemacht werden, beschränkt man sich in Amerika auf zwei.

Andere Pflanzengattungen, aus welchen Indigo gewonnen wird, sind:

1) *Isatis*. Die *Isatis tinctoria* Linn., aus der Familie der Cruciferen. Der Waid ist eine seit alten Zeiten in Europa angebaute Pflanze; namentlich in Schlesien und Thüringen betreibt man die Cultur derselben. Es werden davon durch Abschneiden ebenfalls mehrere Ernten gemacht. Die Blätter werden entweder sogleich getrocknet und ganz in den Handel gebracht, oder gemahlen, auf Haufen geworfen, zu Ballen geformt und getrocknet verkauft. Der Waid hat beim Indigoblaufärben neben Indigo heutzutage noch eine Rolle (siehe Waid-indigoküpe).

2) *Polygonum*, der Färbeknötiger, *Polygonum tinctorum*, ist eine Pflanze, die man vor einigen Jahrzehnten in Mitteleuropa in der Hoffnung anzubauen versuchte, daß dadurch der fremde Indigo werde verdrängt werden können. Diese Hoffnung hat sich aber nicht erfüllt.

3) *Nerium*arten: *Nerium tinctorum* (Familie der Apocynen).

4) Mehrere Orchideen, die in warmen Klimaten vorkommen, z. B. *Tankervillea cantonensis*, und endlich die Specien *Asclepias tingens*, *Galaga tinctoria*, *Spilanthus tinctoria*, *Marsdenia tinctoria* und wohl noch andere Pflanzen.

Die Gewinnung des Indigo aus den erstgenannten Specien der *Indigofera* in Ostindien und Amerika geschieht auf folgende, vielen Aufschluß über die Form des Vorkommens und das Verhalten des Farbstoffs gebende Weise.

Die Ernte der Indigpflanzen wird vorgenommen, sobald die Blüthenknospen aufzugehen beginnen, weil in dieser Periode der Entwicklung der Pflanze der Farbstoffgehalt am höchsten gestiegen ist. Es werden die Stengel nahe über dem Boden abgeschnitten und sammt Blättern in große Kufen gebracht, mit einigen Latten oder Brettern bedeckt und mit Steinen beschwert, damit sie in dem Wasser, was nun aufgegoßen wird, untergesenkt bleiben. Die Kufen werden nicht ganz bis zum Rande gefüllt, weil die nach kurzer Zeit eintretende Gährung ein Aufsteigen von Blasen und eine Schaumdecke verursacht, die sich nicht über den Rand des Gefäßes erheben soll. Die Blasen sind gelblich, werden bald grünlich und gehen zuletzt in Blau über, während die nicht mit der Luft in Berührung gekommenen Theile der Flüssigkeit gelb sind. Sobald man die Beendigung der Gährung bemerkt, was in 12 bis 15 Stunden eintritt, wird die Flüssigkeit in eine andere, tiefer stehende, oft aus Steinen und Mauerwerk hergestellte Kufe abgezapft. Diese hat eine länglich runde Form. Die darin befindliche gelbe Flüssigkeit wird nun mit einer Art Kubern, oder mittelst eines an einer Axe befestigten Schaufelrades, das in derselben hängt und von Arbeitern gedreht wird, mit der Luft in möglichst vielfache Berührung gebracht. Der Indigo befand sich im farblosen und löslichen Zustande in der Flüssigkeit; durch Luftberührung wird er oxydirt, färbt sich dadurch blau und wird unlöslich. Man erkennt dies daran, daß die Flüssigkeit ihre Farbe stark verändert und zuletzt blau erscheint. Ist die Arbeit richtig geführt worden, so setzt sich der Indigo als zarter blauer Schlamm am Boden des Gefäßes ab, sobald die Flüssigkeit der Ruhe überlassen wird. Die darüber stehende klare Flüssigkeit wird abgezapft. Man soll, wenn das Absetzen des blauen Pigments nicht leicht genug vor sich gehen will, durch Zusatz von etwas Kalkwasser dies bewirken. Vielleicht, daß eine im Wasser mittelste eiuweißartige Substanz oder der Indigleim sich mit dem Kalk verbindet, dadurch unlöslich wird, gerinnt und das feinvertheilte Blau mit niederreißt.

Der Indigbrei wird in kupferne Kessel geschöpft, mit Wasser übergossen und einige Stunden damit gekocht. Das Wasser nimmt einige demselben beigemengt gewesene Unreinigkeiten auf und wird nach beendigtem Kochen beseitigt. Der nun lebhafter blau gewordene und compactere Indigbrei wird in flache Kasten gefüllt, die einen doppelten Boden haben. Auf dem oberen siebartig durchlöchernten Boden und über die Ränder des Kastens ist ein Tuch ausgebreitet, durch welches das Wasser allmählig abfließt, während der Indigo ziemlich fest zurückbleibt. Von dem Reste des Wassers befreit man ihn durch Pressen in Preßtüchern. Er stellt nun eine feste, aber immer noch sich feucht anfühlende Masse dar, die mit Messingdrähten zuerst in Stangenform, dann in würfelförmige Stücke zerschnitten und endlich an der Luft getrocknet wird, wozu häufigeres Wenden der Stücke nothwendig ist. Es soll zuweilen das Ausstoßen des in den Schlagkufen erzeugten Indigbreies ganz unterlassen und dieser unmittelbar auf die Absiebkasten und von da zur Presse gebracht werden.

Viel seltener geschieht es, daß man die Pflanzen vor der Extraction trocknet. Es soll dies Verfahren namentlich an der Küste von Poromandel gebräuchlich sein und dort sich aus dem Umstande entwickelt haben, daß die daselbst einheimischen Indigpflanzen viele Extrativmaterie und Schleim enthalten, die auf die Abscheidung

des Pigments, wenn die Gährung mit der frischen Pflanze vorgenommen wird, nachtheilig einwirken. In welcher Weise diese Wirkung stattfindet, ist nicht näher erklärt. Das Trocknen muß rasch geschehen, weil sonst Zersetzung in der längere Zeit feuchtbleibenden Pflanze erfolgt. Durch Dreschen trennt man die Stengel von den Blättern, und nur letztere dienen zur Indiggewinnung. Sie werden zu diesem Behufe nochmals getrocknet, dann auf einer Mühle zerrieben und in Fässern magaziniert, bis sie zur Extraction kommen. In den Fässern geht schon eine Art Gährung vor, welche sich an der Entwicklung von Kohlensäure, an einer geringen Temperaturerhöhung und an einer deutlichen Farbveränderung erkennen läßt. Die Blätter werden nämlich graublau, und das Eintreten dieser Färbung bezeichnet den richtigen Augenblick zur Behandlung mit Wasser. Die Blätter werden in der Einweichkufe mit der vier- bis fünffachen Wassermenge zusammengebracht, damit zwei bis drei Stunden unter öfterm Umrühren macerirt und nach dieser Zeit von der Flüssigkeit durch Abseihen der letztern entfernt. Diese gelangt wie bei dem ersten Verfahren in die Schlagklüpe, wird dort, um sie mit Luft in Berührung zu bringen, heftig bewegt, was gewöhnlich unter Zusatz von wenig Kaltwasser geschehen soll, und läßt dadurch den Indigo ausfallen. Die Ausbeute betrage 1,75 bis 2 Proc. vom Gewicht der getrockneten Blätter.

Daß bei beiden Methoden der Abscheidung des Indigblaus Gährung im Spiele ist, geht aus vielen beobachteten Erscheinungen hervor. Ob diese den Abscheidungsproceß des blauen Pigments nur zufällig begleite, oder ob sie nothwendig, ob sie die Bedingung der Ausscheidung sei, naementlich aber, worin ihre Rolle bei der Indigblaubildung bestehe, ist nicht vollkommen festgestellt. Man nahm früher an, das Indigpigment finde sich als sogenanntes Indigweiß, als „reducirter Indigo“, wovon unten näher die Rede sein wird, in der Pflanze, es werde durch Wasser ausgezogen, die Gährung verhindere dessen plötzliche Oxydation und erst nach der Beendigung der Gährung und nach der Trennung der Flüssigkeit von der Pflanzensubstanz trete diese durch die beim Schlagen erzielte Sauerstoffaufnahme ein. Wir werden aber unten sehen, daß Untersuchungen von E. Schunt diese Ansicht als wahrscheinlich unrichtig erscheinen lassen.

Der Indigo stellt in allen den zahlreichen Varietäten, in welchen er auftritt, stets eine feste blaue Masse dar, worin der wirksame und seinen Werth bestimmende Bestandtheil des Indigblaus sich in wechselnden Mengen vorfindet. Neben dem Indigblau, „Indigotin“, enthält er einige andere Körper, die entweder nie, wie Indigleim und Indigbraun, oder selten wie Indigroth, „Indirubin“, darin fehlen; außerdem sind gewöhnlich Extractivstoffe anderer Art, zufällige erdige Beimengungen die Begleiter jener hauptsächlichsten Bestandtheile. Die hauptsächlichsten im Handel vorkommenden Indigsorten sind:

1) Bengal, aus dem britischen Ostindien stammend, wird in Kisten von mehreren (2 bis 3) Centnern Gewicht über Calcutta meist nach London versandt, wo sich für diesen Indigo der Hauptmarkt und jährlich zwei Auctionen finden. Es giebt eine ziemlich große Reihe von Varietäten dieser Indigsorte, die sehr verschiedene Bezeichnungen tragen, wie Feinviolett, Feinpurpur, Feinblau, Gut-, Mittel- und Ordinairviolett u. s. w., welche sämmtlich nach dem Ansehen, der Feinheit, dem Strich, der Farbennüance gebildet werden, aber viel Willkürliches

haben. Diese Indigosorten kommen gewöhnlich in regelmäßigen würfeligen Stücken ziemlich dicht, beim Strich von glänzender Kupferfarbe, sonst mattblau und von zartem Bruch vor. Er gilt als der beste Indigo.

2) Java wird aus verschiedenen Districten des Eilandes über Amsterdam, wo der Hauptkapelplatz für diese Indigosorte ist, ausgeführt. Man unterscheidet a) Java Japona, b) Java Jaava oder Cheribon und c) Java Jacatra, nach den drei Hauptbezirken der dortigen Indigoerzeugung; die letztere Sorte gilt als die beste. Der Javaindigo steht dem bengalischen wenig nach, hat ziemlich die gleiche Färbekraft wie dieser, ist etwas weniger dicht, hat in der Regel auch die Würfelform, oft sind die Stücke aber abgeplattet viereckig, der Bruch desselben ist rein, die Farbe feurig blau, matt, auf dem Strich glänzend kupferfarben. Verpackung in Kisten von etwa 1 bis 2 Centnern Gewicht.

3) Guatimala, aus dem Staate gleichen Namens in Centralamerika. Man unterscheidet drei Sorten, die beste: Flores, die mittlere: Sobre, die geringste: Cortes, die wieder in superior und courant zerfällt. Die Flores sind von dunkelblau feuriger Farbe und einem Strich von hohem Kupferglanz, locker, die Würfel häufig zerbröckelt; die Cortes, namentlich courant, sind geringe Qualitäten, dunkelblau, ohne Feuer, ohne glänzenden Strich, mit einem deutlichen Stich ins Graue. Die Guatimalaindigosorten kommen meist über London in Suronen von 150 bis 200 Pfund Inhalt in den Handel.

4) Caracas oder La Guayra, benannt nach der Küstenstadt oder dem Hafen in der südamerikanischen Republik Venezuela. Derselbe kommt dem Guatimala am nächsten, ist nur zuweilen durch kleine hohle Räume von ihm unterschieden, wird auch in die drei Qualitäten Flores, Sobre und Cortes eingetheilt, kommt oft sogar gemengt mit Guatimala vor. Er findet sich ebenfalls in Suronen verpackt im Handel.

5) Rurpah, aus den Südstaaten der nordamerikanischen Union, in Kisten versendet, kommt nicht häufig in den europäischen Handel, steht in seinen Eigenschaften dem Bengal ziemlich nahe.

6) Madras, diese ostindische Indigosorte kommt dem Bengal nicht gleich, erreicht höchstens in ihren besten Qualitäten die mittleren Bengalsorten. Der bessere Madras kommt in unregelmäßigen, selten würfeligen, ziemlich weichen Stücken vor, hat eine lebhaft blaue Farbe, während der geringere härter ist und mehr blaugraue Farbe hat.

7) Dube, ebenfalls aus Hindostan (der nördlichen Provinz Audd), eine sehr feste, harte, graublau, wenig glänzende und nicht zu den besseren Qualitäten gezählte Indigosorte, die dem Madras am nächsten steht.

Ähnlich verhält sich noch eine ostindische Sorte

8) Coromandel, von etwas rauhem, unreinem Bruch, sonst dem Madras und Dube ziemlich verwandt.

9) Manilla kommt etwas häufiger vor als die vorigen, steht in Qualität dem Madras am nächsten, hat reine Farbe und feinen Bruch, die Stücke sind länglich viereckig, findet sich wie die letztgenannten drei ostindischen Sorten in Kisten verpackt.

Von weiteren hier und da vorkommenden Indigosorten verdient der ägypt-

tische, namentlich der Deltaindigo, seines Farbenreichtthums und Feuers wegen erwähnt zu werden. Er kommt in neuerer Zeit mehr in Aufnahme und soll sehr reich an Indigroth sein.

Weniger Bedeutung sowohl nach Qualität als Quantität haben einige Indigosorten aus der nordamerikanischen Union, wie Carolina, Louisiana, auch einige westindische, wie St. Domingo, Martinique, und aus der ostafrikanischen Inselgruppe im indischen Ocean, wie Mauritius.

Der Indigo ist stets, wie dies aus seiner Darstellungsweise nicht anders zu erwarten ist, ein Gemenge verschiedener Pflanzensubstanzen und nicht frei von zufälligen mineralischen Beimengungen. Schon Bergmann und Chevreul weisen nach, daß Wasser, Alkohol und verdünnte Säuren verschiedene Substanzen daraus ausziehen, den blauen Farbstoff zurücklassend. Die Eigenschaften der ausgezogenen Materien wurden indeß nicht genauer festgestellt. Nur das durch Alkohol ausgezogene wurde als ein rothes Harz charakterisirt, während der feste Rückstand des wässerigen Auszugs wiederum als ein Gemenge von Gummi, Extractivstoff, einer grünen stickstoffhaltigen Substanz bezeichnet wurde, und in dem sauren Auszug Kalkerde, Thonerde, Eisenoxyd als Hauptbestandtheile angegeben werden. Berzelius stellte erst fest, welches die näheren Bestandtheile des Indigo seien. Er fand 1) einen dem Pflanzenleim in seinen Eigenschaften am nächsten kommenden Körper, den er Indigleim benannte; 2) einen braunen Stoff, das Indigbraun; 3) den rothen harzartigen Körper, den Bergmann und Chevreul schon erkannt hatten und der nun den Namen Indigroth erhielt, und 4) den eigentlichen blauen Farbstoff, das Indigblau. Neben diesen aber fehlen in keinem Indigo gewisse mineralische Bestandtheile: Kalk, Thon, Kieselsäure, und endlich bemerkt schon Berzelius, daß wohl außer den genannten vier organischen Stoffen noch andere in geringerer Menge vorhanden seien.

**Der Indigleim.** Sehr fein geriebener Indigo wird mit verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure unter öfterm Schütteln stehen gelassen, wodurch ein Theil des Indigleims und Kalkerde und Bittererde ausgezogen werden. Die saure Flüssigkeit wird abgossen, auf den Rückstand neues Wasser gebracht und damit gekocht und auf diese Art wenigstens zwei Mal verfahren. In dem heißen Wasser findet sich die größere Menge des Indigleims gelöst, weil er in starker saurer Flüssigkeit weniger löslich ist. Nach dem Sättigen und Eindunsten der sauren Lösung kann aus dem Rückstande durch Alkohol der Indigleim reiner ausgezogen und durch Abdampfen aus der alkoholischen Lösung erhalten werden. Am besten gelingt dies, wenn verdünnte Schwefelsäure angewendet und diese mit Marmor abgesättigt wurde. Er stellt gelbe, etwas bräunliche, spröde, glänzende durchscheinende, firnizartige Krusten dar, die sich in Wasser leicht lösen, in der Hitze schmelzen, bei Luftabschluß erhitzt unter Aufblähen ein brannes, thierisch brenzlich riechendes Del und ammoniakalisches Wasser liefern, und bei Luftzutritt unter Zurücklassung von wenig Asche verbrennen. Durch die Fällbarkeit der wässerigen Lösung mit Quecksilberchlorid, Ferrochantalium, Bleizucker, schwefelsaurem Eisenoxyd und Gerbsäure erweist sich dieser Körper als dem Pflanzenleim am ähnlichsten; er ist jedoch weit weniger klebrig als dieser, die Löslichkeit in Alkohol und die Nichtgerinnbarkeit der erhitzten wässerigen Lösung unterscheiden

ihn vom Pflanzenalbumin. Der Indiglein ist durch Alkohol nicht vollständig aus dem Indigo ausziehbar, durch Behandeln mit Alkalilösung wird derselbe aber gänzlich ausgezogen; diese Behandlung ist aber nöthig zur Gewinnung von Indigbraun. Die Ausziehung und Darstellung dieses von Berzelius entdeckten, im reinen Zustande aber noch nicht bekannten Stoffes wird nach diesem Chemiker in folgender Weise vorgenommen:

Der mit Säure behandelte und ausgewaschene Indigbrei wird mit concentrirter Kalilauge gelinde erwärmt, wodurch der Indigo durch Lösen des Indigbrauns stark aufschwillt. Man befreit den ungelösten Theil von der dicklichen dunkelbraunen Lösung durch Filtration, ohne vorher mit Wasser zu verdünnen, weil in diesem Falle nebst dem Indigbraun viel Indigblau, eine grünliche Flüssigkeit bildend, durch das Filter geht, aus der das Blau nur sehr schwer wieder getrennt werden kann. Die dunkelbraune alkalische Lösung läßt, wenn mit einer Säure, am besten mit Schwefelsäure, versetzt, das Indigbraun als aufgequollene, etwas gallertartige Masse fallen. Der Niederschlag wird auf ein Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen, mit Lösung von kohlensaurem Ammoniumoxyd gelöst und filtrirt; das Filtrat wird eingedunstet und der trockne Rückstand mit wenig Wasser behandelt, welches viel Indigbraun löst, einen Theil aber nebst Indigblau zurückläßt. Die Flüssigkeit, die beim Ausfällen des Indigbrauns aus der alkalischen Lösung durch Säure erhalten wurde, enthält noch Indiglein, der sich durch Absättigen mit Kreide, Eindampfen und Ausziehen mit Alkohol erhalten läßt.

Wird der mit Schwefelsäure hervorgebrachte noch feuchte Niederschlag mit Wasser, in welchem kohlenaurer Baryt vertheilt ist, geschüttelt, so verbindet sich ein Theil davon mit Baryt zu einem unlöslichen Körper, während ein anderer Theil sich in Wasser löst und nach dem Verdunsten desselben als brauner Firniß zurückbleibt. Die Lösung desselben reagirt weder alkalisch noch sauer, aus den Destillationsproducten der Substanz ist auf Stickstoffgehalt derselben zu schließen. Mit Säuren verbindet sich das Indigbraun leicht zu schwerlöslichen Verbindungen. Die Einwirkung der Essigsäure auf diesen Körper ist die, daß eine lösliche säurearme und eine säurereiche unlösliche entsteht. Alkalien gehen ebenfalls Verbindungen damit ein, dieselben sind in Wasser löslich, und wenn nicht zu viel Alkali hinzugekommen ist, ist die Reaction desselben auf geröthetes Lacinuspapier verschwunden. Die Reactionen der Indigbraunlösungen haben gar nichts gemein mit denjenigen des Pflanzenleims oder Pflanzeneiweißes, so daß es mit diesen Körpern nicht unter die gleiche Gruppe gestellt werden kann.

Das Indigroth (Indicubin). Kocht man den zuvor mit Säure und Alkali behandelten, d. h. von Indiglein und Indigbraun befreiten Indigo öfters mit frischen Aufgüssen von Weingeist von 0,83 specif. Gewicht, so färbt sich dieser stark dunkelroth durch aufgelöstes Indigroth. Da der Farbstoff nur in heißem Alkohol löslich ist, so ist heiß zu filtriren. Die letzten heißen Abkochungen sind nicht mehr roth, sondern blaßblau, indem Indigblau gelöst wurde. Dampft man den Alkohol ab, so bleibt ein Gemenge einer rothen Flüssigkeit und eines schwarzbraunen Körpers, den man durch Filtration trennt, während die rothe Flüssigkeit zur Trockne gebracht wird. Dieselbe hinterläßt eine Verbindung theils von Indigbraun, theils von Indigroth mit Alkali; wird dieselbe wieder in Wasser gelöst und

mit Essigsäure versetzt, so bleibt das Indigbraun meist in Lösung, während das Roth ausfällt und durch Auswaschen mit verdünnter Essigsäure von dem zurückgebliebenen Braun befreit werden kann. Das gefällte Indigroth liefert mit Alkohol eine schön rothe Lösung, woraus es sich beim Abdampfen als schwarzbrauner glänzender Firniß ausscheidet. Es ist in Wasser, in verdünnten Säuren und in ätzenden Alkalien unlöslich, von Alkohol wird es gelöst, besser noch von Aether. Die verdünnten Lösungen desselben sind schönroth, die concentrirten dunkelroth. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe, ohne daß durch Wasserzusatz etwas gefällt wird. Mit rauchender Salpetersäure wird es zu einer purpurrothen Flüssigkeit, die aber bald in Gelb übergeht. So lange sie noch roth ist, kann aus der salpetersauren Lösung ein rother, dem unveränderten Indigroth nahe kommender Körper ausgefällt werden, ist sie aber einmal gelb geworden, so fällt durch Wasser ein flockiger gelber Körper heraus.

E. Schunk fand, daß Indigroth mit Aetzalkalilösung und Traubenzucker zusammengebracht sich löse, aber durch Luftberührung wieder unlöslich werde. Seine Zusammensetzung fand derselbe Chemiker gleich derjenigen des Indigblaus, bei welchem das Nähere angegeben ist.

Wird Indigroth der Destillation unterworfen, so entweicht und verdichtet sich zuerst ein farbloser, krystallinischer Körper, später ein etwas bräunlicher und zuletzt eine rothe Substanz, die unverändertes Indigroth zu sein scheint; durch Weingeist kann aus dem Gemenge das Indigroth, das darin löslich ist als der farblose Körper, entfernt werden, so daß dieser rein zurückbleibt. Dieser Körper ist nach der Beschreibung von Berzelius ohne Geruch und Geschmack, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether mehr löslich, die Lösungen sind braungelb, was von anhängendem Indigroth herzurühren scheint, verdünnte Salpetersäure färbt den Körper augenblicklich roth, der roth gewordene Körper verhält sich wie Indigroth. Concentrirte Salpetersäure giebt damit eine purpurrothe Lösung. Kaustische Alkalien lösen es auch in ganz concentrirter Lösung nicht auf. Ob der Körper im Indigo präexistire oder sich erst bei der Destillation bilde, konnte nicht entschieden werden.

Ehe wir das Indigblau näher betrachten, haben wir einer andern in geringer Menge vorkommenden Substanz zu gedenken, die erst in jüngster Zeit beobachtet wurde.

Man erhält aus bengalischem Indigo, den man mit weingeistiger Aetznatronlauge behandelt hatte, durch Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern bei gelindem Erwärmen eine goldgelbe, in feinen langen Nadeln krystallisirte glänzende Substanz. Durch sorgfältig geleitete Sublimation des nicht mit Lauge und Weingeist ausgezogenen Indigos läßt sich dieselbe ebenfalls erhalten, jedoch gewöhnlich etwas verunreinigt mit einer braunen, öligen Substanz. Die Temperatur der Verflüchtigung liegt bei ungefähr 130° C. Der Körper ist in kaltem Wasser kaum, in kochendem etwas mehr löslich, ohne daß er dem Wasser eine saure oder alkalische Reaction ertheilte.

Die Lösung in starkem Weingeist enthält sehr wenig davon, ist grünlich gefärbt, wird entfärbt durch Natronlauge, nicht durch Ammoniak. In wässriger Natronlauge und in concentrirter Schwefelsäure löst er sich, Wasser

einzudampfen, was möglichst rasch geschehen soll, damit nicht zu starke Luftberührung stattfinden kann.

In den Kessel *A* zu dem ein erstes Mal extrahirten Farbholze läßt man aufs Neue Wasser eintreten, kocht nochmals mit Dampf aus und zapft das zweite weniger concentrirte Extract ab. Sind mehrere Kessel mit einander verbunden, so öffnet man *l* und *n* und schließt diesmal *m*. Das dünnere Extract läuft durch *g* in den zweiten Kessel, worin frisches Farbholz sich befindet anstatt Wassers, um sogleich eine concentrirtere Lösung in diesem zweiten Kessel zu erzeugen. Diese wird sodann in den gleichen Abdampfungsapparat geführt, der Raum genug haben soll, um das Product von zwei oder drei Extractionskesseln zu concentriren.

Nach dem zweiten Extrahiren wird der Deckel *C* losgeschraubt, in die Höhe gezogen, der Kessel *A* umgekippt und entleert. Aehnlich dem beschriebenen Apparate ist derjenige von Aimé Bohra in London, den Wedding \*) beschrieben hat, der aber vor dem von uns mitgetheilten keine Vorzüge zu haben scheint.

Das Extract kommt zuweilen für kürzere Transporte in Gestalt eines dünnen Syrups in den Handel, gewöhnlich aber dampft man bis zu steiferer Syrupconsistenz ein, gießt die noch heiße Masse aus und läßt sie durch Erkalten stark werden. Das Blauholzextract im flüssigen Zustande hat gewöhnlich eine Concentration von 20 bis 25° Bé. und wird in zuweilen ziemlich großen Fässern verschickt. Das starre ist eine pechglänzende schwarze, amorphe spröde Masse, süßbitterlich, zuweilen etwas brenzlich schmeckend. Es kommt in Risten vor, die es in ganz compacter Masse füllt, weil es heiß in dieselben gegossen worden und darin erstarrt ist. Die färbende Kraft des festen Extracts übertrifft die des Blauholzes um das Vier- bis Fünffache.

- 31** **Indigo.** Der Indig (Indigo, franz. u. engl.) des Handels ist der durch gewisse Operationen in den gefärbten und festen Zustand übergeführte Saft mehrerer Pflanzen, also weder ein Farbeextract im gewöhnlichen Sinne, noch ein Pflanzentheil, der Farbstoff enthält. Dieses seiner großen Beständigkeit wegen sehr geschätzte und in dieser Beziehung bis jetzt durch keinen andern blauen Farbstoff ersetzte Pigment ist in ziemlich vielen Pflanzenfamilien verbreitet, und vornämlich sind es die Blätter, worin es sich findet. Die Indigopflanzen sind meistens theils exotische, in heißen Klimaten vorkommende; namentlich in Indien werden deren mehrere angebaut, daher der Name. Doch trifft er sich auch in einigen einheimischen Pflanzen.

Die Gattung *Indigofera* (Familie der *Papilionaceen*) nimmt durch ihren Gehalt und ihre Benutzung auf Indigo die erste Stelle ein, die bekanntesten Indigo liefernden Specien sind:

*Indigofera tinctoria* Linn., der gemeine oder Färberindig, ist ein Halbstrauch, 2 bis 3 Fuß hoch, mit fünfpaarig gefiederten Blättern, der in Ostindien, Malabar, Madagaskar, auf St. Domingo, Isle de France und an anderen Orten Westindiens cultivirt wird.

\*) Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes in Preußen, 1855, S. 113. Polyt. Centralblatt 1856, S. 288.



*Indigofera disperma* Linn., der zweisamige Indigo, ein krautartiges Gewächs mit sechs paarig gefiederten Blättern, kommt vielfach cultivirt vor in Ostindien, in Central- und in Südamerika; diese Pflanze soll den sehr geschätzten Guatimala-Indigo liefern.

*Indigofera Anil* Linn., der sichelförmige oder Anilindigo, ein Strauch mit fünf paarig gefiederten Blättern, kommt ebenfalls in Mittel- und Südamerika, in Ostindien und auf den Antillen vor und ist ebenfalls des vorzüglichen Productes wegen geschätzt. Der Name Anil stammt aus dem Indischen, nila, Blau, und hat für die Farbenchemie, wenn auch in einem dem Indigofarbstoffe sehr fremden Sinne eine große Rolle bekommen, indem der Name Anilin daraus entstanden ist.

*Indigofera argentea* Linn., der silberblättrige Indigo, ein Strauch mit ein- bis zweipaarig gefiederten, glänzend behaarten Blättern. Diese Pflanze wird ebenfalls in Ost- und Westindien, aber vielfach auch in Aegypten angepflanzt. Dieselbe liefert wenig, aber vorzüglichen Indigo.

Unter den übrigen *Indigofera*-Arten, die sämmtlich weniger verbreitet sind, sind anzuführen: *I. pseudotinctoria*, *glauca*, *coerulea*, *cineraria*, *erecta*, *hirsuta*, *glabra*, deren erste den schönsten Indigo liefern soll.

Diese Indigopflanzen sind sämmtlich perennirende; behufs der Gewinnung größerer Mengen Farbstoffs werden dieselben jedoch jährlich neu durch Samen gezogen. Die Zeit des Aufbrechens der Blüthenknospen ist die für die Indigoernte best geeignete. Die Ernte erfolgt durch Abschneiden nahe an der Wurzel, aus der neue, später wieder abzuschneidende Schosse hervorkommen. Während in Ostindien drei bis vier Ernten auf diese Weise gemacht werden, beschränkt man sich in Amerika auf zwei.

Anderer Pflanzengattungen, aus welchen Indigo gewonnen wird, sind:

1) *Isatis*. Die *Isatis tinctoria* Linn., aus der Familie der Cruciferen. Der Waid ist eine seit alten Zeiten in Europa angebaute Pflanze; namentlich in Schlesien und Thüringen betreibt man die Cultur derselben. Es werden davon durch Abschneiden ebenfalls mehrere Ernten gemacht. Die Blätter werden entweder sogleich getrocknet und ganz in den Handel gebracht, oder gemahlen, auf Haufen geworfen, zu Ballen geformt und getrocknet verkauft. Der Waid hat beim Indigoblaufärben neben Indigo heutzutage noch eine Rolle (siehe Waid-indigoküpe).

2) *Polygonum*, der Färbeknöterig, *Polygonum tinctorum*, ist eine Pflanze, die man vor einigen Jahrzehnten in Mitteleuropa in der Hoffnung anzubauen versuchte, daß dadurch der fremde Indigo werde verdrängt werden können. Diese Hoffnung hat sich aber nicht erfüllt.

3) *Nerium*arten: *Nerium tinctorum* (Familie der Apocynen).

4) Mehrere Orchideen, die in warmen Klimaten vorkommen, z. B. *Tankervillea cantonensis*, und endlich die Specien *Asclepias tingens*, *Galega tinctoria*, *Spilanthus tinctoria*, *Marsdenia tinctoria* und wohl noch andere Pflanzen.

Die Gewinnung des Indigo aus den erstgenannten Specien der *Indigofera* in Ostindien und Amerika geschieht auf folgende, vielen Aufschluß über die Form des Vorkommens und das Verhalten des Farbstoffs gebende Weise.

Die Ernte der Indigopflanzen wird vorgenommen, sobald die Blüthenknospen aufzugehen beginnen, weil in dieser Periode der Entwicklung der Pflanze der Farbstoffgehalt am höchsten gestiegen ist. Es werden die Stengel nahe über dem Boden abgeschnitten und sammt Blättern in große Kufen gebracht, mit einigen Latten oder Brettern bedeckt und mit Steinen beschwert, damit sie in dem Wasser, was nun aufgegossen wird, untergesenkt bleiben. Die Kufen werden nicht ganz bis zum Rande gefüllt, weil die nach kurzer Zeit eintretende Gährung ein Aufsteigen von Blasen und eine Schaumdecke verursacht, die sich nicht über den Rand des Gefäßes erheben soll. Die Blasen sind gelblich, werden bald grünlich und gehen zuletzt in Blau über, während die nicht mit der Luft in Berührung gekommenen Theile der Flüssigkeit gelb sind. Sobald man die Beendigung der Gährung bemerkt, was in 12 bis 15 Stunden eintritt, wird die Flüssigkeit in eine andere, tiefer stehende, oft aus Steinen und Mauerwerk hergestellte Kufe abgezapft. Diese hat eine länglich runde Form. Die darin befindliche gelbe Flüssigkeit wird nun mit einer Art Rüberr, oder mittelst eines an einer Axt befestigten Schaufelrades, das in derselben hängt und von Arbeitern gedreht wird, mit der Luft in möglichst vielfache Berührung gebracht. Der Indigo befand sich im farblosen und löslichen Zustande in der Flüssigkeit; durch Luftberührung wird er oxydirt, färbt sich dadurch blau und wird unlöslich. Man erkennt dies daran, daß die Flüssigkeit ihre Farbe stark verändert und zuletzt blau erscheint. Ist die Arbeit richtig geführt worden, so setzt sich der Indigo als zarter blauer Schlamm am Boden des Gefäßes ab, sobald die Flüssigkeit der Ruhe überlassen wird. Die darüber stehende klare Flüssigkeit wird abgezapft. Man soll, wenn das Absetzen des blauen Pigments nicht leicht genug vor sich gehen will, durch Zusatz von etwas Kalkwasser dies bewirken. Vielleicht, daß eine im Wasser mitgelöste eiweißartige Substanz oder der Indigleim sich mit dem Kalk verbindet, dadurch unlöslich wird, gerinnt und das feinvertheilte Blau mit niederreißt.

Der Indigbrei wird in kupferne Kessel geschöpft, mit Wasser übergossen und einige Stunden damit gekocht. Das Wasser nimmt einige demselben beigemengt gewesene Unreinigkeiten auf und wird nach beendigtem Kochen beseitigt. Der nun lebhafter blau gewordene und compactere Indigbrei wird in flache Kasten gefüllt, die einen doppelten Boden haben. Auf dem oberen siebartig durchlöchertern Boden und über die Ränder des Kastens ist ein Tuch ausgebreitet, durch welches das Wasser allmählig absickert, während der Indigo ziemlich fest zurückbleibt. Von dem Reste des Wassers befreit man ihn durch Pressen in Preßtüchern. Er stellt nun eine feste, aber immer noch sich feucht anfühlende Masse dar, die mit Messingdrähten zuerst in Stangenform, dann in würfelförmige Stücke zerschnitten und endlich an der Luft getrocknet wird, wozu häufigeres Wenden der Stücke nothwendig ist. Es soll zuweilen das Auskochen des in den Schlagkufen erzeugten Indigbreies ganz unterlassen und dieser unmittelbar auf die Abseibekasten und von da zur Presse gebracht werden.

Viel seltener geschieht es, daß man die Pflanzen vor der Extraction trocknet. Es soll dies Verfahren namentlich an der Küste von Koromandel gebräuchlich sein und dort sich aus dem Umstande entwickelt haben, daß die daselbst einheimischen Indigopflanzen viele Extraktivmaterie und Schleim enthalten, die auf die Abscheidung

des Pigments, wenn die Gährung mit der frischen Pflanze vorgenommen wird, nachtheilig einwirken. In welcher Weise diese Wirkung stattfindet, ist nicht näher erklärt. Das Trocknen muß rasch geschehen, weil sonst Zersetzung in der längeren Zeit feuchtbleibenden Pflanze erfolgt. Durch Dreschen trennt man die Stengel von den Blättern, und nur letztere dienen zur Indiggewinnung. Sie werden zu diesem Behufe nochmals getrocknet, dann auf einer Mühle zerrieben und in Fässern magazinirt, bis sie zur Extraction kommen. In den Fässern geht schon eine Art Gährung vor, welche sich an der Entwicklung von Kohlensäure, an einer geringen Temperaturerhöhung und an einer deutlichen Farbenveränderung erkennen läßt. Die Blätter werden nämlich graublau, und das Eintreten dieser Färbung bezeichnet den richtigen Augenblick zur Behandlung mit Wasser. Die Blätter werden in der Einweichflufe mit der vier- bis fünffachen Wassermenge zusammengebracht, damit zwei bis drei Stunden unter öfterm Umrühren macerirt und nach dieser Zeit von der Flüssigkeit durch Absiehen der Lektorn entfernt. Diese gelangt wie bei dem ersten Verfahren in die Schlagklappe, wird dort, um sie mit Luft in Berührung zu bringen, heftig bewegt, was gewöhnlich unter Zusatz von wenig Kaltwasser geschehen soll, und läßt dadurch den Indigo ausfallen. Die Ausbeute betrage 1,75 bis 2 Proc. vom Gewicht der getrockneten Blätter.

Daß bei beiden Methoden der Abscheidung des Indigblaus Gährung im Spiele ist, geht aus vielen beobachteten Erscheinungen hervor. Ob diese den Abscheidungsproceß des blauen Pigments nur zufällig begleite, oder ob sie nothwendig, ob sie die Bedingung der Ausscheidung sei, namentlich aber, worin ihre Rolle bei der Indigblaubildung bestehe, ist nicht vollkommen festgestellt. Man nahm früher an, das Indigpigment finde sich als sogenanntes Indigweiß, als „reducirter Indigo“, wovon unten näher die Rede sein wird, in der Pflanze, es werde durch Wasser ausgezogen, die Gährung verhindere dessen plötzliche Oxydation und erst nach der Beendigung der Gährung und nach der Trennung der Flüssigkeit von der Pflanzensubstanz trete diese durch die beim Schlagen erzielte Sauerstoffaufnahme ein. Wir werden aber unten sehen, daß Untersuchungen von E. Schunk diese Ansicht als wahrscheinlich unrichtig erscheinen lassen.

Der Indigo stellt in allen den zahlreichen Varietäten, in welchen er auftritt, stets eine feste blaue Masse dar, worin der wirksame und seinen Werth bestimmende Bestandtheil des Indigblaus sich in wechselnden Mengen vorfindet. Neben dem Indigblau, „Indigotin“, enthält er einige andere Körper, die entweder nie, wie Indigleim und Indigbraun, oder selten wie Indigroth, „Indirubin“, darin fehlen; außerdem sind gewöhnlich Extractivstoffe anderer Art, zufällige erdige Beimengungen die Begleiter jener hauptsächlichsten Bestandtheile. Die hauptsächlichsten im Handel vorkommenden Indigsorten sind:

1) Bengal, aus dem britischen Ostindien stammend, wird in Kisten von mehreren (2 bis 3) Centnern Gewicht über Calcutta meist nach London versandt, wo sich für diesen Indigo der Hauptmarkt und jährlich zwei Auctionen finden. Es giebt eine ziemlich große Reihe von Varietäten dieser Indigsorte, die sehr verschiedene Bezeichnungen tragen, wie Feinviolett, Feinpurpur, Feinblau, Gut-, Mittel- und Ordinarviolett u. s. w., welche sämmtlich nach dem Ansehen, der Feinheit, dem Strich, der Farbennllance gebildet werden, aber viel Willkürliches

haben. Diese Indigosorten kommen gewöhnlich in regelmäßigen würfeligen Stücken ziemlich dicht, beim Strich von glänzender Kupferfarbe, sonst mattblau und von zartem Bruch vor. Er gilt als der beste Indigo.

2) Java wird aus verschiedenen Districten des Eilandes über Amsterdam, wo der Hauptstapelplatz für diese Indigosorte ist, ausgeführt. Man unterscheidet a) Java Japona, b) Java Jaava oder Cheribon und c) Java Jacatra, nach den drei Hauptbezirken der dortigen Indigoerzeugung; die letztere Sorte gilt als die beste. Der Javaindigo steht dem bengalischen wenig nach, hat ziemlich die gleiche Färbekraft wie dieser, ist etwas weniger dicht, hat in der Regel auch die Würfelform, oft sind die Stücke aber abgeplattet viereckig, der Bruch desselben ist rein, die Farbe feurig blau, matt, auf dem Strich glänzend kupferfarben. Verpackung in Kisten von etwa 1 bis 2 Centnern Gewicht.

3) Guatimala, aus dem Staate gleichen Namens in Centralamerika. Man unterscheidet drei Sorten, die beste: Flores, die mittlere: Sobre, die geringste: Cortes, die wieder in superior und courant zerfällt. Die Flores sind von dunkelblau feuriger Farbe und einem Strich von hohem Kupferglanz, locker, die Würfel häufig zerbrockelt; die Cortes, namentlich courant, sind geringe Qualitäten, dunkelblau, ohne Feuer, ohne glänzenden Strich, mit einem deutlichen Stich ins Graue. Die Guatimalaindigosorten kommen meist über London in Suronen von 150 bis 200 Pfund Inhalt in den Handel.

4) Caracas oder La Guayra, benannt nach der Küstenstadt oder dem Hafen in der südamerikanischen Republik Venezuela. Derselbe kommt dem Guatimala am nächsten, ist nur zuweilen durch kleine hohle Räume von ihm unterschieden, wird auch in die drei Qualitäten Flores, Sobre und Cortes eingetheilt, kommt oft sogar gemengt mit Guatimala vor. Er findet sich ebenfalls in Suronen verpackt im Handel.

5) Kurpah, aus den Südstaaten der nordamerikanischen Union, in Kisten versendet, kommt nicht häufig in den europäischen Handel, steht in seinen Eigenschaften dem Bengal ziemlich nahe.

6) Madras, diese ostindische Indigosorte kommt dem Bengal nicht gleich, erreicht höchstens in ihren besten Qualitäten die mittleren Bengalsorten. Der bessere Madras kommt in unregelmäßigen, selten würfeligen, ziemlich weichen Stücken vor; hat eine lebhaft blaue Farbe, während der geringere härter ist und mehr blaugraue Farbe hat.

7) Dube, ebenfalls aus Hindostan (der nördlichen Provinz Audeh), eine sehr feste, harte, graublau, wenig glänzende und nicht zu den besseren Qualitäten gezählte Indigosorte, die dem Madras am nächsten steht.

Ähnlich verhält sich noch eine ostindische Sorte

8) Coromandel, von etwas rauhem, unreinem Bruch, sonst dem Madras und Dube ziemlich verwandt.

9) Manilla kommt etwas häufiger vor als die vorigen, steht in Qualität dem Madras am nächsten, hat reine Farbe und feinen Bruch, die Stücke sind länglich viereckig, findet sich wie die letztgenannten drei ostindischen Sorten in Kisten verpackt.

Von weiteren hier und da vorkommenden Indigosorten verdient der ägypt-

tische, namentlich der Deltaindigo, seines Farbenreichtums und Feuers wegen erwähnt zu werden. Er kommt in neuerer Zeit mehr in Aufnahme und soll sehr reich an Indigroth sein.

Weniger Bedeutung sowohl nach Qualität als Quantität haben einige Indigosorten aus der nordamerikanischen Union, wie Karolina, Louisiana, auch einige westindische, wie St. Domingo, Martinique, und aus der ostafrikanischen Inselgruppe im indischen Ocean, wie Mauritius.

Der Indigo ist stets, wie dies aus seiner Darstellungsweise nicht anders zu erwarten ist, ein Gemenge verschiedener Pflanzensubstanzen und nicht frei von zufälligen mineralischen Beimengungen. Schon Bergmann und Chevreul weisen nach, daß Wasser, Alkohol und verdünnte Säuren verschiedene Substanzen daraus ausziehen, den blauen Farbstoff zurücklassend. Die Eigenschaften der ausgezogenen Materien wurden indeß nicht genauer festgestellt. Nur das durch Alkohol ausgezogene wurde als ein rothes Harz charakterisirt, während der feste Rückstand des wässerigen Auszugs wiederum als ein Gemenge von Gummi, Extractivstoff, einer grünen stickstoffhaltigen Substanz bezeichnet wurde, und in dem sauren Auszug Kalkerde, Thonerde, Eisenoxyd als Hauptbestandtheile angegeben werden. Berzelius stellte erst fest, welches die näheren Bestandtheile des Indigo seien. Er fand 1) einen dem Pflanzenleim in seinen Eigenschaften am nächsten kommenden Körper, den er Indigleim benannte; 2) einen braunen Stoff, das Indigbraun; 3) den rothen harzartigen Körper, den Bergmann und Chevreul schon erkannt hatten und der nun den Namen Indigroth erhielt, und 4) den eigentlichen blauen Farbstoff, das Indigblau. Neben diesen aber fehlen in keinem Indigo gewisse mineralische Bestandtheile: Kalk, Thon, Kieselsäure, und endlich bemerkt schon Berzelius, daß wohl außer den genannten vier organischen Stoffen noch andere in geringerer Menge vorhanden seien.

**Der Indigleim.** Sehr fein geriebener Indigo wird mit verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure unter öfterm Schütteln stehen gelassen, wodurch ein Theil des Indigleims und Kalkerde und Bittererde ausgezogen werden. Die saure Flüssigkeit wird abgeseigt, auf den Rückstand neues Wasser gebracht und damit gekocht und auf diese Art wenigstens zwei Mal verfahren. In dem heißen Wasser findet sich die größere Menge des Indigleims gelöst, weil er in starker saurer Flüssigkeit weniger löslich ist. Nach dem Sättigen und Eindunsten der sauren Lösung kann aus dem Rückstande durch Alkohol der Indigleim reiner ausgezogen und durch Abdampfen aus der alkoholischen Lösung erhalten werden. Am besten gelingt dies, wenn verdünnte Schwefelsäure angewendet und diese mit Marmor abgeseigt wurde. Er stellt gelbe, etwas bräunliche, spröde, glänzende durchscheinende, firniskartige Krusten dar, die sich in Wasser leicht lösen, in der Hitze schmelzen, bei Luftabschluß erhitzt unter Aufblähen ein braunes, thierisch brenzlich riechendes Del und ammoniakalisches Wasser liefern, und bei Luftzutritt unter Zurücklassung von wenig Asche verbrennen. Durch die Fällbarkeit der wässerigen Lösung mit Quecksilberchlorid, Ferrocyankalium, Bleizucker, schwefelsaurem Eisenoxyd und Gerbsäure erweist sich dieser Körper als dem Pflanzenleim am ähnlichsten; er ist jedoch weit weniger klebrig als dieser, die Löslichkeit in Alkohol und die Nichtgerinnbarkeit der erhitzten wässerigen Lösung unterscheiden

ihn vom Pflanzenalbumin. Der Indigleim ist durch Alkohol nicht vollständig aus dem Indigo ausziehbar, durch Behandeln mit Aetkalllösung wird derselbe aber gänzlich ausgezogen; diese Behandlung ist aber nöthig zur Gewinnung von Indigbraun. Die Ausziehung und Darstellung dieses von Berzelius entdeckten, im reinen Zustande aber noch nicht bekannten Stoffes wird nach diesem Chemiker in folgender Weise vorgenommen:

Der mit Säure behandelte und ausgewaschene Indigbrei wird mit concentrirter Kalilauge gelinde erwärmt, wodurch der Indigo durch Lösen des Indigbrauns stark aufschwillt. Man befreit den ungelösten Theil von der dicklichen dunkelbraunen Lösung durch Filtration, ohne vorher mit Wasser zu verdünnen, weil in diesem Falle nebst dem Indigbraun viel Indigblau, eine grünliche Flüssigkeit bildend, durch das Filter geht, aus der das Blau nur sehr schwer wieder getrennt werden kann. Die dunkelbraune alkalische Lösung läßt, wenn mit einer Säure, am besten mit Schwefelsäure, versetzt, das Indigbraun als aufgequollene, etwas gallertartige Masse fallen. Der Niederschlag wird auf ein Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen, mit Lösung von kohlen-saurem Ammoniumoxyd gelöst und filtrirt; das Filtrat wird eingedunstet und der trockne Rückstand mit wenig Wasser behandelt, welches viel Indigbraun löst, einen Theil aber nebst Indigblau zurückläßt. Die Flüssigkeit, die beim Ausfällen des Indigbrauns aus der alkalischen Lösung durch Säure erhalten wurde, enthält noch Indigleim, der sich durch Abfätigen mit Kreide, Eindampfen und Ausziehen mit Alkohol erhalten läßt.

Wird der mit Schwefelsäure hervorgebrachte noch feuchte Niederschlag mit Wasser, in welchem kohlen-saurer Baryt vertheilt ist, geschüttelt, so verbindet sich ein Theil davon mit Baryt zu einem unlöslichen Körper, während ein anderer Theil sich in Wasser löst und nach dem Verdunsten desselben als brauner Firniß zurückbleibt. Die Lösung desselben reagirt weder alkalisch noch sauer, aus den Destillationsproducten der Substanz ist auf Stickstoffgehalt derselben zu schließen. Mit Säuren verbindet sich das Indigbraun leicht zu schwerlöslichen Verbindungen. Die Einwirkung der Essigsäure auf diesen Körper ist die, daß eine lösliche säure-arme und eine säurereichere unlösliche entsteht. Alkalien gehen ebenfalls Verbindungen damit ein, dieselben sind in Wasser löslich, und wenn nicht zu viel Alkali hinzugekommen ist, ist die Reaction desselben auf geröthetes Lacinuspapier verschwunden. Die Reactionen der Indigbraunlösungen haben gar nichts gemein mit denjenigen des Pflanzenleims oder Pflanzeneiweißes, so daß es mit diesen Körpern nicht unter die gleiche Gruppe gestellt werden kann.

Das Indigroth (Indirubin). Kocht man den zuvor mit Säure und Alkali behandelten, d. h. von Indigleim und Indigbraun befreiten Indigo öfters mit frischen Aufgüssen von Weingeist von 0,83 specif. Gewicht, so färbt sich dieser stark dunkelroth durch aufgelöstes Indigroth. Da der Farbstoff nur in heißem Alkohol löslich ist, so ist heiß zu filtriren. Die letzten heißen Abkochungen sind nicht mehr roth, sondern bläßblau, indem Indigblau gelöst wurde. Dampft man den Alkohol ab, so bleibt ein Gemenge einer rothen Flüssigkeit und eines schwarz-braunen Körpers, den man durch Filtration trennt, während die rothe Flüssigkeit zur Trockne gebracht wird. Dieselbe hinterläßt eine Verbindung theils von Indigbraun, theils von Indigroth mit Alkali; wird dieselbe wieder in Wasser gelöst und

mit Essigsäure versetzt, so bleibt das Indigbraun meist in Lösung, während das Roth ausfällt und durch Auswaschen mit verdünnter Essigsäure von dem zurückgebliebenen Braun befreit werden kann. Das gefällte Indigroth liefert mit Alkohol eine schön rothe Lösung, woraus es sich beim Abdampfen als schwarzbrauner glänzender Firniß ausscheidet. Es ist in Wasser, in verdünnten Säuren und in ägenden Alkalien unlöslich, von Alkohol wird es gelöst, besser noch von Aether. Die verdünnten Lösungen desselben sind schönroth, die concentrirten dunkelroth. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe, ohne daß durch Wasserzusatz etwas gefällt wird. Mit rauchender Salpetersäure wird es zu einer purpurrothen Flüssigkeit, die aber bald in Gelb übergeht. So lange sie noch roth ist, kann aus der salpetersauren Lösung ein rother, dem unveränderten Indigroth nahe kommender Körper ausgefällt werden, ist sie aber einmal gelb geworden, so fällt durch Wasser ein flockiger gelber Körper heraus.

E. Schunk fand, daß Indigroth mit Aetzkalklösung und Traubenzucker zusammengebracht sich löse, aber durch Luftberührung wieder unlöslich werde. Seine Zusammensetzung fand derselbe Chemiker gleich derjenigen des Indigblaus, bei welchem das Nähere angegeben ist.

Wird Indigroth der Destillation unterworfen, so entweicht und verdichtet sich zuerst ein farbloser, krystallinischer Körper, später ein etwas bräunlicher und zuletzt eine rothe Substanz, die unverändertes Indigroth zu sein scheint; durch Weingeist kann aus dem Gemenge das Indigroth, das darin löslicher ist als der farblose Körper, entfernt werden, so daß dieser rein zurückbleibt. Dieser Körper ist nach der Beschreibung von Berzelius ohne Geruch und Geschmack, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether mehr löslich, die Lösungen sind braungelb, was von anhängendem Indigroth herzurühren scheint, verdünnte Salpetersäure färbt den Körper augenblicklich roth, der roth gewordene Körper verhält sich wie Indigroth. Concentrirte Salpetersäure giebt damit eine purpurrothe Lösung. Kaustische Alkalien lösen es auch in ganz concentrirter Lösung nicht auf. Ob der Körper im Indigo präexistire oder sich erst bei der Destillation bilde, konnte nicht entschieden werden.

Ehe wir das Indigblau näher betrachten, haben wir einer andern in geringer Menge vorkommenden Substanz zu gedenken, die erst in jüngster Zeit beobachtet wurde.

Man erhält aus bengalischem Indigo, den man mit weingeistiger Aetznatronlauge behandelt hatte, durch Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern bei gelindem Erwärmen eine goldgelbe, in feinen langen Nadeln krystallisirte glänzende Substanz. Durch sorgfältig geleitete Sublimation des nicht mit Lauge und Weingeist ausgezogenen Indigos läßt sich dieselbe ebenfalls erhalten, jedoch gewöhnlich etwas verunreinigt mit einer braunen, öligen Substanz. Die Temperatur der Verflüchtigung liegt bei ungefähr 130° C. Der Körper ist in kaltem Wasser kaum, in kochendem etwas mehr löslich, ohne daß er dem Wasser eine saure oder alkalische Reaction ertheilte.

Die Lösung in starkem Weingeist enthält sehr wenig davon, ist grünlich gefärbt, wird entfärbt durch Natronlauge, nicht durch Ammoniak. In wässriger Natronlauge und in concentrirter Schwefelsäure löst er sich, Wasser

fällt nicht die schwefelsaure Lösung, doppelt chromsaures Kali und Salpetersäure verändern diese nicht. In Salpetersäure löst sich die Substanz mit hellgelber Farbe. Dieselbe enthält keinen Stickstoff. Daß dieser Körper nicht derselbe sei wie der vorher beschriebene, den Berzelius beobachtete, geht aus der Form und Farbe, namentlich aber aus dem Verhalten gegen Salpetersäure und Natronlauge hervor.

Das Indigblau (Indigotin). Nach der Behandlung des Indigos mit Säure, mit Kalilauge und Alkohol bleibt noch der blaue Farbstoff zurück. Derselbe ist aber keineswegs rein, sondern enthält, wie soeben durch Aufzählung des gelben krystallinischen Sublimats dargethan wurde, noch andere Stoffe, namentlich mineralische, in Säure unlösliche Beimengungen und Reste des Koths, des Leims und des Indigbrauns, deren vollständige Entfernung sehr schwer vor sich geht. Zur Reindarstellung des Indigblaus dienen zwei Wege. Der erste derselben ist die Reduction desselben zu Indigweiß, welches löslich ist, und Wiederoxydation und Unlöslichwerden desselben in der von dem übrigen Ungelöstgebliebenen getrennten Flüssigkeit. Der andere Weg ist die Sublimation des Indigblaus, und dieser liefert dasselbe am reinsten.

Wenn man Indigblau mit einer alkalischen Lösung und gleichzeitig mit gewissen, den Sauerstoff begierig anziehenden Körpern zusammenbringt, so wird dasselbe in Indigweiß umgewandelt und dieses in der alkalischen Flüssigkeit aufgelöst. Den innern Vorgang werden wir bei Besprechung des Indigweißes und Anwendungen von diesem Verfahren im Großen, in der Färberpraxis bei den Indigoküpen kennen lernen.

Berzelius beschreibt eines der leicht zum Ziele führenden Verfahren folgenderweise: Mischen des entweder noch feuchten oder getrockneten und wieder zu zartem Pulver zerriebenen, rohen Indigblaus mit dem doppelten Gewichte angewandten Indigos an gebranntem und kurz vorher gelöschtem Kalk. Eintragen der Mischung in eine verkorkbare Flasche, die etwa das 150fache Gewicht des Indigos an Wasser faßt, und Uebergießen mit kochend heißem Wasser und Schütteln. Nun wird  $\frac{2}{3}$  vom Gewichte des gebrannten Kalkes an Eisenvitriol zugesetzt, den man am besten vorher pulvert und in wenig kochendem Wasser gelöst hat. Nach dem Verpfropfen der Flasche wird sie gut geschüttelt und an einen mäßig warmen Ort gestellt. Nach einiger Zeit verändert sich die Farbe der Flüssigkeit in ein schmutziges Grün, unter gleichzeitiger Bildung eines gelbbraunen Niederschlags. Dieser besteht theils aus ungelöstem Kalkhydrate, da die Wassermenge nicht hinreicht, allen Kalk zu lösen, theils aus Gyps, der sich aus der Schwefelsäure des Eisenvitriols mit der Kalkerde bildete, und endlich aus Eisenoxydhydrat, das durch Aufnahme von Sauerstoff aus dem Indigblau oder aus dem Wasser (s. unten) entstand. Die Flüssigkeit enthält den an Kalk gebundenen reducirten Farbstoff, eine Verbindung von Indigweiß und Kalkerde, die, abgehoben und mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung gebracht, das Indigblau ausfallen läßt.

Man kann anstatt des gebrannten Kalkes auch Aetkali oder Aetznatron zu diesem Vorgange nehmen. Endlich kann man auch anstatt des Eisenvitriols, als reducirender Substanz, Traubenzucker wählen.

Frische empfiehlt folgendes Verfahren: In einer Flasche, die sechs Liter



Wasser sagt, werden 125 Gramm Indigo mit einer heißen Lösung von 125 Gramm Traubenzucker in 75procentigem Alkohol übergossen, 180 Gramm sehr concentrirter Natronlauge in heißem Alkohol zugesetzt und mit heißem Alkohol aufgefüllt. Nachdem etwas geschüttelt worden, läßt man ruhig stehen, die braunroth gewordene Flüssigkeit wird dann mit einem Heber vom Bodensatz abgenommen. Beim Ausfließen in ein offenes Gefäß färbt sie sich grünlich violett und blau unter Abscheidung festen feinpulverigen Indigblaus, das auf einem Filter gesammelt, zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser, bis dieses farblos abläuft, abgewaschen wird. Handelt es sich nicht sowohl um die Zerlegung des Indigos in die oben beschriebenen, von Berzelius unterschiedenen näheren Bestandtheile, als um Darstellung des blauen Farbstoffes, so ist das Verfahren von Friszsche, als das viel kürzere, vorzuziehen. Es ist ferner leicht einzusehen, daß dasselbe auch zur vollständigen Reinigung des nach der Berzelius'schen Methode gewonnenen Indigoblaus dienen kann.

Auf dem von Berzelius angegebenen Wege erhält man indessen das Indigblau nicht vollkommen rein, es enthält vielmehr, wie mehrere Schriftsteller angegeben, noch etwas Indigroth und nicht selten Schwefelcalcium, welches, wenn die Lösung des reducirten Indigos in Salzsäure gegossen wurde, zur Abscheidung von etwas Schwefel Veranlassung giebt, der durch Behandeln mit Alkohol und hierauf mit Schwefelkohlenstoff entfernt werden muß. Das Präparat von Friszsche dürfte reiner dargestellt werden können, weil Indigbraun, Indigleim und Indigroth durch das Alkali und den Weingeist in Lösung gehen, durch Luftberührung aber nicht gefällt werden. Immerhin ist auch dies Präparat namentlich auf Gehalt von alkalischen Salzen, die ihm leicht adhären können, zu untersuchen.

Die Beobachtung, daß man kein vollkommen sicheres Mittel der Reindarstellung des Indigblaus durch Fällung besitzt, führte zu den Versuchen weiterer Reinigung desselben durch Sublimation. Das Indigblau auf ein heißes Silberblech geworfen, verflüchtigt sich unter Bildung violetter Dämpfe vollständig. Schwerer ist es, das Indigblau in verschlossenen Gefäßen zu sublimiren, was selten ohne Zerlegungsproducte gelingt, die einerseits aus einer lockern, oder, wenn stark erhitzt worden, aus einer glänzenden porösen geschmolzenen Kohle, andererseits aus blartigen Tröpfchen, die dem Sublimat anhängen, bestehen.

W. Crum giebt die Temperatur, bei welcher das Indigblau sich verflüchtigt, zu 290° C. an.

Dumas empfiehlt, um größere Mengen des Sublimats, z. B. zur Vornahme von Elementaranalysen, zu erhalten, das Indigblau in kleinen Schalen mäßiger Hitze einer Weingeistflamme auszusetzen, wobei sich das Pulver rasch mit kleinen Krystallen überzieht, diese mit einer Pincette sorgfältig wegzunehmen und durch nochmalige Erhitzung die Sublimation aufs Neue zu beginnen.

Laurent bedient sich zur Darstellung sublimirten Indigblaus einer Glasretorte von Eigroße, deren oberer Theil nach beendigter Operation abgesprengt wird, um das daran hängende Sublimat leichter entfernen zu können. Die Krystalle sollen mit Aether gewaschen werden, um die übrigen Theile davon zu entfernen und etwa anhängendes Anilin auszuwaschen. Zwischen zwei Platindeckeln

oder zwei Uhrgläsern, die auf einem mit schwacher Flamme geheizten Sandbade stehen, läßt es sich ebenfalls ganz gut sublimiren.

Das Indigblau ist geruch- und geschmacklos, reagirt weder sauer noch alkalisch, giebt erhitzt purpurrothe Dämpfe, die condensirbar sind, schmilzt in stärkerer Hitze und zersetzt sich unter Zurücklassung von Kohle. Das sublimirte Indigblau bildet nach Le Royer und Dumas kleine Prismen mit rechteckiger Basis, nach Laurent sechsseitige Prismen, die aber wahrscheinlich auf ein rhombisches Prisma mit zwei Combinationsflächen, Abstumpfungen der scharfen Kanten, zurückführbar sind. Die Winkel des rhombischen Prismas sollen  $32^\circ$  und  $148^\circ$  betragen. Das Ende der Säulen ist durch zwei unter stumpfem Winkel sich schneidende Flächen gebildet. Es geht aus der Beschreibung nicht hervor, ob der Körper dem orthorhombischen oder klinorhombischen Systeme angehöre. Das krystallisirte Indigblau hat einen eigenthümlichen Glanz und Purpurfarbe, das niedergeschlagene ist matt, wird aber glänzend durch Druck.

Das specifische Gewicht der Indigblaukrystalle soll nach W. Crum 1,35 sein.

In kaltem wie in heißem Wasser ist das Indigblau unlöslich, auch in Alkohol und Aether. Kochender Alkohol färbt sich vorübergehend blau damit, wird aber sehr bald wieder farblos, ebenso verhalten sich nach W. Crum Uviden- und Terpentinöl. Auch verdünnte Säuren und Alkalien vermögen es nicht zu lösen. Sein eigentliches Lösungsmittel ist concentrirte Schwefelsäure, über deren Verbindungen mit Indigblau unten ausführlicher zu sprechen sein wird. Salpetersäure und Chlor zerstören es; die durch Einwirkung der erstern entstehenden Producte bedürfen ebenfalls unten näherer Besprechung. Wegen dieser Zerstorbarkeit durch Chlor und Salpetersäure dient das Indigblau (in schwefelsaurer Lösung) zur Nachweisung dieser beiden Körper.

Wird Indigblau mit einem Alkali und zugleich mit einem Körper zusammengebracht, welcher den Sauerstoff begierig anzieht, so wird es unter Entfärbung reducirt (siehe Indigweiß).

Die Zusammensetzung des Indigblaus ist der Gegenstand der Untersuchungen verschiedener Chemiker gewesen. Es theiligten sich daran außer Berzelius, dem wir das Meiste des bisher über den Indigofarbstoff Mitgetheilten zu verdanken haben, Dumas, W. Crum, D. L. Erdmann, Marchand und Laurent.

Widersprüche, die sich zuerst in den Resultaten von Dumas selbst, dann in den feinigen und denjenigen von D. L. Erdmann und Marchand zeigten, haben später ihre Lösung dadurch gefunden, daß D. L. Erdmann sich mit den letzten Resultaten, die Dumas fand, einiggehend erklärte, und daß dieselben auch von W. Crum, von Laurent und von E. Schunk bestätigt wurden.

Bei dieser Sachlage bedarf es nicht der Wiedergabe der unmittelbaren Resultate der zahlreichen Analysen, zumal da auch ziemlich sichere Anhaltspunkte zur Feststellung des Äquivalentgewichtes vorhanden sind.

Man betrachtet das Indigblau jetzt allgemein als  $C_{16}H_5NO_2$ .

Indigweiß ist diejenige Substanz, die, wie schon bemerkt, entsteht, wenn Substanzen, die Sauerstoff begierig aufnehmen, in alkalischer Lösung mit Indigblau zusammenkommen. Es heißt deshalb auch häufig: reducirtes Indigo.

Wie die Eisenoxydulsalze und der Traubenzucker in den oben beschriebenen Verfahren von Berzelius und Frigische, so wirken eine Menge anorganischer und organischer Substanzen, z. B. Schwefelalkalien, schweflige Säure und phosphorige Säure, Zinnoxydulsalze, metallisches Zink, Eisen und Zinn u. a. m., sämmtlich jedoch nur in Gegenwart von Alkalien oder löslichen Erdsalzen, da diese das Lösungsmittel des reducirten Indigos sind. Wenn somit die Reduction des Indigblaus leicht vor sich geht, so ist dennoch die Reinigung des festen Indigweißes daraus mit großen Schwierigkeiten verbunden, weil dasselbe so leicht Sauerstoff aufnimmt und in Indigblau zurückverwandelt wird.

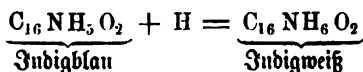
Man kann sich gegen die Oxydation der Indigweißlösung nur sicherstellen, wenn man die Flüssigkeit in Flaschen überzieht, die mit Kohlensäure gefüllt sind, und sich dazu eines Hebers bedient, der mit ausgekochtem Wasser gefüllt ist. In die nicht ganz mit der alkalischen Flüssigkeit gefüllten Flaschen gießt man Salzsäure, wodurch das Indigweiß in Gestalt schmutzigweißer Flocken gefällt wird. Die Flaschen werden gut verstopft und unter Wasser einige Tage stehen gelassen, wodurch erreicht wird, daß das anfangs fein vertheilte flümmrige Indigweiß sich mehr zusammenballt und dadurch für Sauerstoffaufnahme weniger empfänglich wird. Wenn sich der reducirte Indigo nicht mehr dichter zusammensetzt, gießt man die Flüssigkeit ab und bringt den Niederschlag ohne Verzug auf Filter, die man am besten sofort unter Glasglocken stellt, welche mit Kohlensäure gefüllt sind. Das Auswaschen hat mit ausgekochtem und in vollgefüllten wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrtm Wasser zu geschehen und wird fortgesetzt, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Der noch feuchte Niederschlag wird auf einer Glasplatte ausgebreitet und möglichst schnell unter den Recipienten der Luftpumpe gebracht. Ist er in Folge der Wasseranziehung der gleichfalls unter der Glocke stehenden Schwefelsäure trocken, so wird aus einem Gefäße, womit man den Recipienten vorher verbunden hat, Kohlensäure zuströmen gelassen. Der Körper ist blaß grünlich blau oder graulich weiß, zeigt gewöhnlich krystallinische Structur und einigen Seidenglanz. Man hat anzunehmen, daß er, wenn jeder Sauerstoffzutritt bei seiner Ausscheidung und Trocknung abgehalten werden könnte, ganz weiß sein würde, obschon man ihn von dieser Farbe wohl nie gesehen hat. Er hat weder Geschmack noch Geruch, reagirt nicht sauer und nicht alkalisch, ist in heißem und kaltem Wasser unlöslich, wird aber sowohl von Alkohol als von Aether mit gelblicher Farbe gelöst. Beim Verdampfen des Lösungsmittels scheidet sich Indigblau aus.

Das Indigweiß kann weder feucht noch trocken längere Zeit aufbewahrt werden, selbst festgestampft in zugeschmolzenen Glasröhren bläut es sich stark, doch geht die Oxydation des trocknen Körpers viel langsamer vor sich als die des feuchten. Wenn er im feuchten Zustande sich oxydirt, nimmt er Purpurfarbe an, während das vorher getrocknete Indigweiß tief gefärbt, aber nicht purpurn, sondern mattblau wird. Wird der reducirte Indigo unter Luftzutritt allmählig erhitzt, so tritt plötzliche Bläuung der ganzen Masse ein, eine Art Verbrennungsercheinung. Bei zunehmender Hitze bilden sich die purpurnen Dämpfe von Indigblau, von welchen wiederholt gesprochen wurde. Im luftleeren Raume erhitzt, bildet sich zuerst wenig Wasserdampf, dann sublimirtes Indigblau unter Zurücklassung von Kohle.

Zu Säuren hat das Indigweiß wenig Verwandtschaft, concentrirte Schwefelsäure jedoch löst dasselbe mit dunkelpurpurrother Farbe, und die Lösung geht als Ganzes, nicht unter Ausscheidung von Indigblau oder Indigweiß, Verbindungen mit Basen ein.

Mit den erbigten Alkalien, Baryt, Kalk und Strontian, sowie mit ägendem und kohlenstoffreichem Kali und Natron verbindet sich das Indigweiß sehr begierig. Die Lösungen sind gelb, werden aber unter Luftberührung grün und zuletzt unter Indigblauausscheidung blau. Diese Verbindungen lassen sich nicht im trocknen Zustande darstellen, da sie selbst unter der Luftpumpe sich bläuen.

Von praktischer Bedeutung ist die Beobachtung von Berzelius, daß zwei Verbindungen des Indigweiß mit Kalkerde existiren. Die eine derselben ist diejenige, welche sich bei gerade hinreichender Kalkmenge bildet; sie ist in Wasser löslich und diejenige Verbindung, die sich bei dem beschriebenen Reductionsverfahren mit Kalkerde und Eisenvitriol bildet. Die andere enthält einen Ueberschuß an Kalkerde und bildet sich, wenn bei der Reduction des Indigblaus Kalkerde im Ueberschuß vorhanden ist; sie ist citronengelb von Farbe, im Wasser unlöslich oder nur wenig löslich, fällt aus dem Gemisch von Kalk, Eisenvitriol, Indigblau und Wasser am leichtesten nieder, da sie schwerer und compacter ist, als das Eisenoxydhydrat und der Gyps. Eine ähnliche Verbindung geht das Indigweiß mit Magnesia ein. Gebildet wird diese, wenn in die lösliche Indigweißkalkerde Krystalle von Bittersalz gelegt werden. In ähnlicher Weise gehen andere Basen mit dem Indigweiß Verbindungen ein, die jedoch sämmtlich kein Interesse haben, theoretisch nicht, da sie zu wenig studirt sind, und praktisch deshalb nicht, weil sie sich allzu rasch unter Sauerstoffaufnahme verändern und Anwendungen davon in der Färberei nicht gemacht werden können. Die Zusammensetzung des Indigweißes ist nach übereinstimmenden Analysen von Dumas =  $C_{16}H_6NO_2$ , es unterscheidet sich also von dem Indigblau durch das Hinzutreten von 1 Aeq. Wasserstoff. Ueber den theoretischen Zusammenhang zwischen diesen beiden Körpern weichen die Ansichten der Chemiker von einander ab. Dumas ist geneigt, dasselbe als die Wasserstoffverbindung (das Hydrir) des Indigblaus zu betrachten,



und sucht für diese Betrachtungsweise eine Analogie in dem Benzoyl und Bittermandelöl oder in deren Polymeren, dem Benzil und Benzoin; dieser Ansicht huldigen auch Chevreul und Döbereiner.

Diebig dagegen nimmt ein Radical  $C_{16}NH_5$  (Inden) an, hiervon wäre das Indigblau das höhere Oxyd:  $C_{16}NH_5 + O_2$ , während das Indigweiß sich als das Oxydulhydrat desselben darstellte:  $C_{16}NH_5 + O + HO = C_{16}NH_6O_2$ .

Es wäre dann der Uebergang des Indigweißes in Indigblau dem Vorgang zu vergleichen, den wir beim Manganoxydulhydrat bemerken, das unter Verlust seines Wassers in die höhere Oxydationsstufe übergeht.

Endlich hat Berzelius noch eine andere Meinung aufgestellt; das Indigweiß sei zurückzuführen auf ein neues Radical, das Inden:  $C_{16}NH_6$ , welches sich auch in dem Inden ( $C_{16}NH_6 + O_4$ ) und der Indensäure ( $C_{16}NH_6 + O_5 + HO$ )

finde, daher  $C_{16}N_8H_8 + O_2$  zu schreiben. Die beiden Radicale sowohl Inden als Indaten sind indessen hypothetische.

Ob das blaue Pigment in der Pflanze präexistire, und wenn nicht, in welchem Zustande es sich darin finde, und welches seine Entstehungsweise sei, diese Fragen waren der Gegenstand vielfacher älterer und neuerer Untersuchungen. Die Thatsache, daß kein Theil der Pflanzen, aus welchen Indigo gewonnen wird, blaue Färbung im frischen oder getrockneten Zustande besitzt, schließt die Annahme eines fertig gebildeten blauen Farbstoffes aus. Die saure Reaction des Pflanzensaftes läßt auch der Annahme nicht Raum, es sei das Indigweiß in der Pflanze enthalten, und dies gehe durch Luftberührung in Blau über, weil das Indigweiß in verdünnten Säuren nicht löslich ist. Einen hohen Grad von Pflausibilität hat diesen älteren Ansichten gegenüber diejenige von E. Schunk, der für den hinsichtlich seiner Beständigkeit den Krappfarbstoffen so nahe stehenden blauen Indigo-farbstoff eine ähnliche Entstehungsweise als von vornherein wahrscheinlich erklärt und diese Annahme durch einige sichere Beobachtungen stützt. Es kommt nach E. Schunk in der Indigpflanze ein Körper vor, den er Indican nennt, dieser ist ein sogenanntes Chromogen und zerfällt unter Einfluß von Säuren, von Alkalien oder durch Gährung der Flüssigkeit, die dasselbe gelöst enthält, einerseits in gefärbte Körper, andererseits in eine Zuckerart.

Für die Darstellung des Indicans verfuhr Schunk in folgender Weise. Er zog getrocknete und gepulverte Weidblätter in einem Verdrängungsapparat mit kaltem Alkohol aus, setzte dem weingeistigen Auszuge etwas Wasser zu und dampfte die Flüssigkeit rasch ein, was in gewöhnlicher Temperatur und unter Anwendung eines trockenen, über die Flüssigkeit hinweggeleiteten Luftstromes zu geschehen hatte, da sowohl durch Erwärmung als bei längerem Stehen das Indican sich theilweise zerlegt. Die nach einigen Stunden hellbraun gewordene Flüssigkeit wurde von einem grünen fettigen Körper, der sich darin ausgeschieden hatte, durch Filtration getrennt, sodann mit frisch gefülltem Kupferoxyd geschüttelt, vom überschüssigen Kupferoxyd abfiltrirt, mit einem Strome Schwefelwasserstoffgas behandelt und nun weiter eingedampft, was in demselben Apparate wie vorher geschah. Es blieb ein brauner Syrup, der mit kaltem Alkohol digerirt wurde, welcher eine braune zähe Masse zurückließ, während er das Indican, wenn auch nicht in ganz reinem Zustande, aufnahm. Es wurde etwas Aether zugesetzt, dadurch noch etwas jener braunen Substanz, etwas Zucker und nach einiger Zeit ein anderes Zerlegungsproduct des Indicans in krystallinischem Zustande ausgeschieden. Die alkoholisch-ätherische Lösung wurde wie vorher eingedampft und ließ das Indican als hellbraunen Syrup zurück. Es ist von schwach bitterem, ekelregendem Geschmack, reagirt etwas sauer, liefert, mit Aetkali gelocht, Ammoniak. Zur Feststellung seiner Zusammensetzung wurde die alkoholische Lösung desselben mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung versetzt, um eine Bleiverbindung zu erhalten, die gesammelt, mit Alkohol abgewaschen und getrocknet zur Analyse verwendet wurde. Was bei Zusatz von Bleizuckerlösung zuerst gefällt wurde, war schmutzig gelb und wurde beseitigt, das nachfolgend Niederschlagende war rein gelb, und nach Abscheidung dieses Niederschlages ergab sich durch Ammoniakzusatz in der Flüssigkeit ein zweites, der ebenfalls gesammelt und analysirt wurde. Die Formel, für den ersten Niederschlag sich ergebend, ist

$C_{52}NH_{31}O_{24}$ , für den zweiten  $C_{52}NH_{33}O_{26}$ . Schunk hält erstere für die richtige.

Das Indican erleidet durch beinahe alle, auch die schwächeren Säuren, eigenthümliche nicht ganz einfach verlaufende Zersetzung. Die Zersetzungsproducte sind theils löslich, theils unlöslich. Schunk unterscheidet folgende:

1) Indihumin findet sich im unlöslichen Theil der Zersetzungsproducte und wird gewonnen durch Lösen dieses Theiles mit verdünnter Natronlauge, Zersetzen mit Salzsäure, Auswaschen des braunen Niederschlages und Kochen mit alkoholischer Ammoniaklösung, die es ungelöst läßt — sepia Braun, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Alkalien, Zusammensetzung ausdrückbar durch  $C_{20}NH_9O_6$ .

2) Indifuscin aus der alkoholischen Ammoniaklösung, die das Indihumin zurückließ, durch Essigsäure fällbar. Ist dem Indihumin ähnlich, unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in alkoholischer Ammoniaklösung — Zusammensetzung sehr wenig aufgeklärt.

3) Indiretin aus der alkoholischen Ammoniaklösung, woraus Indifuscin durch Essigsäure ausgefällt worden, durch Abdampfung erhalten — dunkelbraun, glänzend harzähnlich, zusammengesetzt nach der Kohlenformel  $C_{25}NH_{17}O_{10}$ .

4) Indifulvin. Was sich beim Abscheiden der drei vorhergehenden Stoffe in Aegnatron nicht löste, war Blau. Durch Kochen in Alkohol und heißes Filtriren erlangt man eine bräunlich purpurfarbene Lösung. Mit Ammoniak und alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt, entsteht ein brauner Bleiniederschlag, Indifuscin enthaltend. Das Filtrat wird mit überschlüssiger Essigsäure versetzt, eingedampft, mit Wasser vermischt. Die dadurch sich abscheidenden Flocken werden gesammelt, mit Wasser und verdünnter Natronlauge gewaschen, dann mit kaltem Alkohol behandelt. Er löst Indifulvin und läßt Indirubin zurück. Ersteres ist ein röthlich gelbes, durchscheinendes Harz, schmilzt beim Erhitzen, ist in ägenden Alkalien unlöslich, von nicht genau genug festgestellter Zusammensetzung.

5) Das Indirubin ist zuweilen dunkelbraun amorph, zuweilen roth krystallisiert, in Alkohol löslich mit rother Farbe, unlöslich in Alkalien, mit Alkalien und einer reducirenden Substanz löslich, aber bei Luftberührung wieder abscheidbar, mit purpurrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure löslich, sublimirbar, isomer mit Indigblau. Die Menge des Indirubins, die Schunk erhielt, war sehr klein, am größten bei Behandlung der Blätter von *Indigofera tinctoria*.

6) Indigblau ist der Körper, welcher übrig bleibt in dem unlöslichen Theil der Zersetzungsproducte, nachdem die vorhergehenden Körper theils mit Natronlauge, theils mit Alkohol ausgezogen sind. Es hat alle Eigenschaften, die von diesem Körper oben angegeben sind.

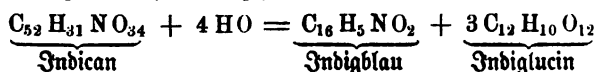
Ehe wir den in Wasser löslichen Theil der Zersetzungsproducte des Indicans betrachten, wollen wir bemerken, daß wir in der Schunk'schen Untersuchung mehreren Körpern begegnen, die wir auch im künstlichen Indigo finden, dem Indigbraun, das mit dem Indihumin die größte Aehnlichkeit hat, dem Indigroth und dem Indigblau.

Die in Wasser löslichen Zersetzungsproducte des Indicans werden erhalten nach dem Einwirken verdünnter Schwefelsäure auf das Indican durch Filtriren;

Abscheiden der Schwefelsäure durch kohlensaures Bleiorz, Filtriren, Einleiten von Schwefelwasserstoff, Filtriren, Abdampfen in gelinder Temperatur unter Anwendung eines raschen Luftstromes, Lösen des Rückstandes in Alkohol und Zersetzen der alkoholischen Lösung mit doppeltem Volum Aether. Es scheidet sich zuerst ein Syrup aus, der gesammelt wird, später erfolgt Ausscheidung einer krystallinischen Substanz, die Schunk als Leuzin erkannte.

Der Syrup enthält das Indigluclin, eine schwach säßlich schmeckende, farblose oder schwach gefärbte syrupöse Masse, beim Erhitzen aufschwellend und den Geruch gebrannten Zuckers verbreitend, mit weinsaueren Kupferoxydnatron gekocht Kupferoxydul ausscheidend. Die wässrige Lösung giebt mit Bleizucker und Ammoniak einen Niederschlag, aus welchem die Zusammensetzung ermittelt wurde. Diese ist  $C_{12}H_{10}O_{12}$ .

Für die Spaltung des Indicans hat E. Schunk, soweit es das Indigblau betrifft, das folgende Schema aufgestellt:



Da das Indirubin isomer mit Indigblau ist, gilt dasselbe auch für die Bildung dieses rothen Pigmentes. Ähnliche Schemate sind von ihm gegeben worden, vermittelt deren die Bildung der anderen bei der Spaltung auftretenden Körper erklärt werden soll.

Die Verbindungen, welche durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Indigblau entstehen, bieten unter dem Gesichtspunkt der Praxis großes Interesse. Sie sind besonders von Berzelius, W. Crum und Dumas studirt worden.

Wird Indigblau mit rauchender Schwefelsäure übergossen, so löst es sich unter Erwärmung mit tiefblauer Farbe auf, ohne daß die Entwicklung von schwefliger Säure bemerkt würde. Es bedarf von der Säure um so weniger, je reicher sie an wasserfreier Säure ist. Auch englische Schwefelsäure, von der aber etwa anderthalbmal soviel nöthig ist, als von rauchender, löst das Indigblau auf. Man darf nach Berzelius die Lösung auf  $100^{\circ}$  C. erwärmen, ohne daß Gefahr vor Zersetzung entstände, Wärme befördere die Lösung des blauen Farbstoffes sogar etwas; Dumas dagegen warnt davor, höher als auf 50 bis  $60^{\circ}$  C. zu erwärmen, da über dieser Temperatur unter Entwicklung von schwefliger Säure Zersetzung des Blaus stattfindet.

Es bilden sich verschiedene Producte aus der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf das Indigblau. Wir beschreiben zuerst den allgemeinen Gang zu ihrer Darstellung, wie ihn Berzelius empfiehlt, sodann die daran angebrachten Modificationen von Dumas, ehe wir zur Beschreibung der Producte selbst gehen.

Wenn man ungefähr 6 bis 8 Gewichtstheile concentrirter englischer Schwefelsäure mit 1 Gewichtstheil feingeriebenen Indigblaus zusammenbringt, gut durchschüttelt und etwa 6 Stunden beisammen läßt, dann in die ungefähr vierzigfache Gewichtsmenge Wasser gießt, so bleibt ein großer Theil ungelöster Substanz, während ein anderer Theil sich mit blauer Farbe löst. Bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure ist die Einwirkung derselben nach kürzerer Zeit durch Ein-

gießen in das Wasser zu unterbrechen. Bringt man die verdünnte Mischung auf ein Filter, so bleibt ein mehr oder minder violetter Brei auf demselben zurück. Dieser ist der sogenannte Indigpurpur oder die Purpurschwefelsäure, welche in der sauren Flüssigkeit unlöslich ist, aber in dem Grade löslicher wird, in welchem die Schwefelsäure durch Auswaschen sich entfernt. Deshalb ist es gut, wenn man den Niederschlag frei von dem blauen löslichen Producte haben will, ihn mit etwas verdünnter Salzsäure anstatt mit Wasser auszuwaschen, in welchem Falle man das Auswaschen bis zum Farbloswerden der Waschlöslichkeit fortsetzen kann.

Das Verhältniß der Menge dieses Productes und des löslichen durch das Filter gehenden blauen Körpers ist wechselnd; von dem in saurer Lösung sich nicht lösenden wird aber stets mehr erhalten, wenn die Einwirkung der Säure abgeklirrt worden und die Säuremenge nicht groß war. Zu wenig Säure und allzu kurze Einwirkung bringen die Gefahr, daß das Indigblau ganz unverändert bleibt.

Werden auf 1 Theil Indigblau etwa 15 Theile concentrirter englischer oder 8 Theile rauchender Schwefelsäure in einer Flasche zusammengebracht, öfter geschüttelt und damit etwa dreimal 24 Stunden bei einer Temperatur von 50 bis 60° C. digerirt, so wird der größte Theil des Indigblaus nach dem Verdünnen mit der 30- bis 50fachen Wassermenge eine tiefblaue Lösung bilden, die durch das Filter geht, während die Menge des hierbei sich ergebenden Indigpurpurs gering ist. Die Lösung enthält in der Hauptsache die Indigblauschwefelsäure oder Ädrulinschwefelsäure nebst freier Schwefelsäure und Wasser, daneben aber eine Verbindung des Indigblaus mit Unterschwefelsäure, deren Trennung von der Indigblauschwefelsäure nach Berzelius in nachfolgender Weise bewerkstelligt werden kann.

Man trägt in die verdünnte und filtrirte Lösung gut gewaschene Wolle (Garn oder Flockwolle) ein, welche sich darin blau färbt, wenn man sie damit in mäßiger Temperatur einige Zeit lang stehen läßt, während die Flüssigkeit sich bis zum Blauwerden entfärbt und fast nur die freie Schwefelsäure noch enthält. Man nimmt die Wolle heraus, wringt sie in Wasser aus und bringt sie dann in eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Ammoniumoxyd, mit welcher man sie mehrere Stunden unter häufigerem Herumbewegen digerirt. Die Flüssigkeit färbt sich blau, die Wolle wird fast gänzlich entfärbt. Die Flüssigkeit wird auf einem Dampfbade bis zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit Alkohol von 0,833 specif. Gewicht in einer Flasche geschüttelt, wodurch ein Theil desselben in Lösung geht, während der andere ungelöst bleibt. Was ungelöst bleibt, ist nach Berzelius das indigblauschwefelsaure Ammoniumoxyd, das gelöste ist indigblauunterschwefelsaures Ammoniumoxyd.

Die Befreiung der Säuren von dem Ammoniumoxyd geschieht bei beiden auf gleiche Weise. Die Lösungen ihrer Ammoniumsalze werden mit Bleizuckerlösung gefällt. In der alkoholischen Lösung des indigblauunterschwefelsauren Ammoniumoxyds erfolgt die Fällung mit weingeistiger Bleizuckerlösung nur vollständig, wenn etwas Ammonial zugegeben wurde, aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes kann die Indigunterschwefelsäure durch Zusatz von Bleiessiglösung, deren Ueberschuß aber vermieden werden muß, ausgeschieden werden. Die beiden Bleisalze werden in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt, wobei



sich farblose oder gelbliche Flüssigkeiten bilden, die beim Abdampfen an der Luft blau werden und die beiden Säuren, im einen Falle die Indigblauschwefelsäure, im anderen die Indigblauunterschwefelsäure zurücklassen. -

Auffallen muß es, daß die Angaben von Dumas, welcher die Zusammensetzung der Purpur- und Indigblauschwefelsäure festzustellen suchte, gar nichts darüber enthalten, daß sich neben ihr die Unterschwefelsäureverbindung bildet, und daß auf deren Vorhandensein bei der Analyse keine Rücksicht genommen wird, es scheint deshalb das Entstehen der Indigblauunterschwefelsäure nicht eine nothwendig begleitende Erscheinung bei der Darstellung der Indigblauschwefelsäure zu sein.

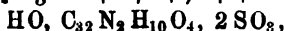
Dumas weicht indeß auch etwas von Berzelius ab in der Darstellung der Indigblauschwefelsäure. Anstatt der Behandlung der blauen filtrirten verdünnten Lösung mit Wollseife verfestet er dieselbe mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kali, wodurch ein Niederschlag entsteht, der theils aus schwefelsaurem, theils aus indigblauschwefelsaurem Kali besteht. Man breitet einen Bogen Fließpapier auf einem gespannten Stück Leinwand aus, wirft den Niederschlag darauf und läßt abtropfen. Die Flüssigkeit soll klar und fast farblos ablaufen. Den Niederschlag digerirt man nochmals mit einer Lösung von essigsaurem Kali und filtrirt aufs Neue, auf diese Weise wird beinahe alles schwefelsaure Kali gelöst und entfernt, wäre noch schwefelsaures Salz nachweisbar, so müßte die Operation wiederholt werden. Die Abscheidung anhängenden essigsauren Kalis geschieht durch Mischen des Niederschlags mit gewöhnlichem Weingeist, worin das essigsaure Kali, nicht aber das indigblauschwefelsaure löslich ist, durch Filtriren, Trocknen, Zerreiben und nochmaliges Behandeln mit Alkohol erreicht man die Entfernung des essigsauren Kalis ganz vollkommen.

Die Trennung der Indigblauschwefelsäure von dem Kali kann in derselben Weise mit Bleizucker und Schwefelwasserstoff vorgenommen werden, wie oben beim Ammoniumsalz angegeben wurde.

Die Eigenschaften der drei gepaarten Schwefelsäuren und ihrer namhaftesten Verbindungen sind folgende.

**Purpurschwefelsäure, Indigpurpur (acide sulfopurpurique), Phönizinschwefelsäure** ist eine amorphe, dunkelpurpurfarbene Substanz, unlöslich in säurehaltigem Wasser, wie aus ihrer Darstellungsweise hervorgeht, dagegen löslich sowohl in Alkohol als in Wasser, ihre Salze dagegen sind in Wasser meist schwer, in Weingeist aber etwas leichter löslich, und die Lösungen sämmtlich blau.

Die Zusammensetzung der Purpurschwefelsäure ist nach Dumas:



das ist das doppelte Atom des Indigblaus an 2 Atome Schwefelsäure und 1 Atom Wasser gebunden, während das andere Wasseratom des Schwefelsäurehydrats abgetrennt wurde. In den Salzen der Purpurschwefelsäure ist das Wasseratom durch 1 Atom Basis vertreten.

Purpurschwefelsaures Kali,  $\text{KO, C}_{32}\text{N}_2\text{H}_{10}\text{O}_4, 2\text{SO}_3$ , wird erhalten durch Mischen der wässrigen Lösung der Purpurschwefelsäure mit einer Lösung von essigsaurem Kali, wobei das Salz sich abscheidet. Man wäscht dasselbe zuerst mit einer Lösung von essigsaurem Kali, danu mit Alkohol aus. Es löst sich in 100 Thln. Wasser. Ähnlich wie das Kalisalz lassen sich das Ammonium-

und Natronsalz der Purpurschwefelsäure erhalten. Sie lösen sich in etwa 80 Thln. Wasser. Die löslichen Alaunerde- und Kalksalze geben mit Purpurschwefelsäurelösung noch bei 8000facher, die Eisenoxydsalze noch bei 3000facher, die Zinnoxyd-, Kupferoxyd- und Magnesiumsalze noch bei 2000facher Verdünnung Niederschläge. Ihre Lösungen werden durch reducirende Substanzen, z. B. Schwefelwasserstoff oder Eisenvitriol, in der Wärme reducirt und entfärbt, bei Luftzutritt aber wieder blau. Die Schwefelsäure wird durch den Reductionsproceß nicht von dem Farbstoff getrennt, sie scheint mit dem reducirten Körper verbunden zu bleiben.

Indigblauschwefelsäure, Cörolinschwefelsäure, Sulfindylsäure, Sulfindigsäure ist eine blaue amorphe Masse, die aus der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht und in Wasser sowie in Weingeist löslich ist; ihr Geschmack ist säuerlich, eigenthümlich zusammenziehend, ihr Geruch nicht unangenehm. Beim Erhitzen wird sie zersetzt in sich verflüchtigendes schwefelsaures und schwefligsaures Ammoniak, ziemlich viel Wasser, ein eigenthümliches Del und etwas schwer verbrennliche Kohle.

Durch verschiedene reducirende Substanzen, welche man mit der Lösung der Indigblauschwefelsäure zusammenbringt, wird sie entfärbt, so durch Zinnchlorür oder durch metallisches Zink oder Eisen, in diesen beiden Fällen jedoch nur nach Zusatz freier Schwefelsäure, auch durch Schwefelwasserstoff, wenn nicht freie Schwefelsäure vorhanden ist und man auf etwa 50° C. erwärmt. Alle diese Lösungen färben sich aber bei Luftzutritt wieder blau und die Indigblauschwefelsäure stellt sich darin wieder her, so daß aus diesem Verhalten die Nothwendigkeit der Annahme einer Verbindung des Indigweißes mit Schwefelsäure hervorgeht.

Die Zusammensetzung der Indigblauschwefelsäure ist  $\text{HO}, \text{C}_{16}\text{NH}_4\text{O}, 2\text{SO}_2$ , also zwei Schwefelsäure mit einem Indigblau verbunden unter Austritt des Wassers des Schwefelsäurehydrates.

Die Indigblauschwefelsäure geht wie die Purpurschwefelsäure mit Basen mehrere Verbindungen zu Salzen ein.

Das indigblauschwefelsaure Kali, dessen Darstellung nach dem Verfahren von Dumas und W. Crum oben angegeben wurde, kann man aber auch nach Berzelius erhalten durch Ausziehen der blauen Wolle, die man in die verdünnte Lösung des Indigos in Schwefelsäure eingelegt und in Wasser ausgewaschen hat, mit etwas kohlensaurem Kali, Verdunsten, Aufnehmen des unterschwefelsauren Salzes in Weingeist, Ausziehen überschüssigen kohlensauren Kalis durch Essigsäure und Weingeist. Es ist im trocknen Zustande kupferglänzend, löst sich in siedendheißem Wasser leicht und fällt beim Erkalten aus concentrirten Lösungen theilweise in Flocken heraus. Von kaltem Wasser bedarf es 140 Theile zur Lösung, und diese ist so tiefblau gefärbt, daß sie undurchsichtig erscheint. Das frischgefällte noch feuchte Salz hat ein beträchtliches Volum, schrumpft aber beim Trocknen sehr stark ein. Die Analyse, welche Dumas mit diesem Salze vornahm, ergab die Zusammensetzung  $\text{C}_{16}\text{NH}_4\text{OSO}_2, \text{SO}_2 \text{KO}$ . Das indigblauschwefelsaure Natron und das Ammoniumsalz der Indigblauschwefelsäure gleichen dem Kalisalze in allen Beziehungen, werden aber weniger leicht gefällt als dieses. Das Ammoniumsalz ist das löslichste der drei Alkalisalze.

Der indigischwefelsaure Baryt ist von Dumas dargestellt und untersucht worden. Er fügt zum Behufe der Darstellung desselben einen Ueberschuß von Chlorbarium zu der siedendheißen Lösung indigblauschwefelsauren Kalis, filtrirt siedend und wäscht mit siedendem Wasser nach. Da das Barytsalz in siedendem Wasser leicht, in kaltem aber sehr wenig löslich ist, so scheidet sich dasselbe beim Erkalten der Flüssigkeit in Gallerteform aus und kann durch Filtration und Auswaschen mit kaltem Wasser getrennt werden. Es hat nach Dumas die Formel  $C_{16}H_4NO_2SO_3, SO_3BaO$ , hat also eine dem Kalisalze entsprechende Zusammensetzung.

Die Indigblauunterschwefelsäure, die man nach Berzelius in oben angegebener Weise erhält, wird beim Verdunsten der Lösung derselben nur am Rande, nicht im Innern trocken und zieht leicht Feuchtigkeit an. Aus nicht ganz reinem Indigblau bereitet, hat sie gewöhnlich einen grünlichen Stich. Die Salze der Indigblauunterschwefelsäure mit alkalischen Basen gleichen denjenigen der Indigblauschwefelsäure sehr, und unterscheiden sich von jenen wesentlich nur dadurch, daß sie in Alkohol löslich sind. Analysen sind, wie es scheint, nicht gemacht worden. Auch die indigblauunterschwefelsauren Salze anderer Basen, z. B. des Baryts, der Kalkerde, des Bleioxyds, der Talkerde, unterscheiden sich von den entsprechenden indigblauschwefelsauren Salzen durch ihre Löslichkeit in Alkohol.

Durch Einwirkung ätzenden Kalis oder Kalkes theils auf die Indigblauschwefelsäure, theils auf die Indigblauunterschwefelsäure oder deren Salze entstehen eine Reihe von Berzelius beobachteter, aber noch nicht genauer studirter Verbindungen, die sämmtlich das gemein haben, daß sie unter Zugrundegehen der blauen Farbe sich bilden. Die Zusammensetzung dieser unter ziemlich ähnlichen Verhältnissen sich bildenden Körper ist nicht bekannt, daher auch nicht der genetische Zusammenhang, in welchem sie zu den gepaarten Schwefelsäuren des Indigos und unter sich stehen. Berzelius unterscheidet sechs verschiedene derartige Körper.

1) Viridinschwefelsäure, entstehend durch Abdampfen einer Lösung von indigblauunterschwefelsaurer Baryterde zur Trockne, wobei diese grün und in Wasser weit löslicher wird, Fällen des wieder gelösten Barytsalzes durch Bleiessig, Zerlegen des entstehenden Bleiniederschlags durch Schwefelwasserstoff, wobei die neue Säure sich, in Wasser löslich, vom Blei trennt. Dieselbe stellt nach dem Trocknen eine grünliche, harte, amorphe, in wasserfreiem Alkohol lösliche Substanz dar, deren Lösungen im auffallenden Lichte grün, im durchfallenden aber roth erscheinen.

2) Purpurinschwefelsäure, die beim weitem Einwirken starker Alkalien auf die vorige Säure zu entstehen scheint, und von Berzelius dargestellt wird durch Zusammenbringen von 1 Thl. indigblauschwefelsaurem Kali mit 50 Thln. Kaltwasser, Kochen in bedecktem Gefäße, bis die rothgewordene Flüssigkeit beim Erkalten nicht mehr grün wird. Der überschüssige Kalk wird aus der erkalteten Flüssigkeit durch Kohlenensäure gefällt, filtrirt, das zur Trockne verdampfte Filtrat mit Weingeist behandelt, der etwas Flavinschwefelsäure auszieht. Das Ungelöste in Wasser aufgenommen, mit Bleizucker versetzt, der Niederschlag in Wasser zertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, liefert die Purpurschwefelsäure in Lösung. Nach dem Abdampfen derselben bleibt eine amorphe, harte, braune Masse, in

Wasser mit dunkelpurpurrother Farbe löslich, mit gleicher Farbe löst sich das Kalisalz dieser Säure.

3) Flavinschwefelsäure bildet sich unter ähnlichen Umständen, wie die vorige, indem man das Verfahren nur dahin abändert, daß man unter Luftzutritt kocht. Aus dem Rückstande der vorher vom Kalk befreiten Flüssigkeit wird, wie bei Purpurinschwefelsäure angegeben ist, mit Weingeist die Flavinschwefelsäure ausgezogen, und aus der weingeistigen Lösung rein dargestellt durch Fällen mit Bleizucker und Zerlegen des Bleilades mit Schwefelwasserstoff. Sie stellt gelbe Dendriten dar, ist stark sauer und sowohl in Wasser als Weingeist löslich.

Zugleich mit ihr entstehen

4) und 5) Fulvin- und Kufinschwefelsäure. Sie finden sich in dem Rückstande, aus welchem die Flavinschwefelsäure durch Weingeist ausgezogen wurde. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, die Lösung mit Bleiesig zerlegt, der Bleiniederschlag in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die saure Lösung eingedampft, wobei ein Gemisch beider Säuren zurückbleibt, von welchem die Fulvinschwefelsäure in Weingeist löslich, die Kufinschwefelsäure unlöslich ist. Erstere ist gelb, die zweite roth von Farbe.

6) Indiggelb erhält Berzelius durch Erhitzen des indigblauunterschwefelsauren Kalis mit Kaltwasser unter Luftzutritt, bis die Flüssigkeit gelb geworden ist, Fällen des Kaltes durch Keesäure, Versetzen der filtrirten Lösung mit Weingeist und Abdampfen der weingeistigen Lösung, wobei ein gelber durchscheinender, weder sauer noch alkalisch reagirender Körper bleibt, der sich in Wasser und Weingeist mit reingelber Farbe löst und in der Hitze nicht sublimirbar zu sein scheint.

Die letztabgehandelten Substanzen mögen in einem technischen Handbuche in doppeltem Sinne eine gewisse Bedeutung ansprechen, einmal da sie einen Weg zur Zerföhrung des Indigblaus, das mit Schwefelsäure gepaart ist, angeben, dann weil einzelnen davon charakteristische Färbungen zukommen, von welchen vielleicht später die Technik Anwendung machen kann.

Von den meisten der unzähligen Zerföhrungsproducte, welche aus dem isolirten Indigblau durch Einwirkung verschiedener Reagentien hervorgehen, ist in technischem Sinne nicht viele Anwendung zu machen oder zu erwarten, nichtsdestoweniger dürfen diese nicht gänzlich übergangen werden, da ihre Kenntniß zur Charakteristik des blauen Pigments vieles beiträgt.

Vorzugsweise noch zwei Reihen von solchen Einwirkungen sind zu betrachten, diejenigen, die das Indigblau durch concentrirtes Alkali, und diejenigen, welche es durch Salpetersäure erföhrt.

Indigblau und Kalilauge wirken, wenn letztere verdünnt ist, auch bei längerem Kochen wenig auf einander, bei stärkerer Concentration der Lauge ergeben sich Producte, deren Kenntniß viel zu wünschen läßt. Fritsche erkennt unter den Producten dieser Reaction eine eigenthümliche Säure, Chrysanilsäure, die aber Gerhardt für ein Gemisch von Sfatinsäure (s. unten) und Indigweiß hält. Die Chrysanilsäure Fritsche's ist mit wenig übereinstimmenden Resultaten analysirt worden, so daß wir die ihr gegebene Formel mitzutheilen unterlassen.

Genauer gekannt sind die Vorgänge, welche beim Schmelzen von Alkali und Indigblau sich ergeben. Es entsteht nach Fritsche Anthranilsäure (nach

Gerhardt zuerst Ftatinsäure und aus dieser Anthranilsäure) und Cahours erhielt sogar Salicylsäure, die vielleicht aus der Anthranilsäure durch weitere Zersetzung entstand.

Die Anthranilsäure ist eine weiße, krystallinische, süßlich schmeckende, bei 135° C. schmelzende, bei höherer Temperatur sublimirende, in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht lösliche Säure von einer Zusammensetzung, welche der Formel  $C_{14}NH_7O_4$  entspricht, und es leitet sich ihre Bildung aus dem Indigblau in folgender Weise ab:  $C_{16}NH_5O_2 + 2HO + O_4 = C_{14}NH_7O_4 + 2CO_2$ . Denkt man sich dieselbe als aus Ftatinsäure gebildet, so erhält man ganz die gleichen Zersetzungsproducte neben ihr, denn  $C_{16}NH_7O_6 + 2HO = C_{14}NH_7O_4 + 2CO_2 + 2H$ , während man zur Erklärung der Bildung der von Cahours beobachteten Salicylsäure den Austritt des Stickstoffs in Form von Ammoniak anzunehmen hat  $C_{14}NH_7O_4 + 2HO = C_{14}H_6O_6 + NH_3$ . Wird Indigblau, mit Kalihydrat gemengt, der Destillation unterworfen, so wird neben anderen Producten in dem Destillate auch Anilin gefunden, das sich übrigens auch durch trodrene Destillation des Indigblaus an und für sich bildet, und eben von dieser Darstellungsweise (Indigofera anil, oben) seinen Namen trägt.

Indigblau und Salpetersäure liefern verschiedene Zersetzungsproducte, je nach der Concentration der Säure, worunter namentlich Ftatin, Nitrosalicylsäure und Pikrinsäure zu nennen sind.

Ftatin. 100 Gewichtetheile Indigo werden mit Wasser zu einem möglichst zarten dünnen Brei zerrieben, in einer geräumigen Schale mäßig erwärmt und demselben portionenweise künstliche Salpetersäure zugesetzt; nach jedem Zufuge gewartet, bis das Aufbrausen (was nicht von Entwicklung salpetriger Säure begleitet sein soll) aufhört und so lange mit Zugabe von Säure fortgeföhren, bis die blaue Farbe verschwunden ist, was auf die angegebene Menge eines guten Indigos etwa 60 bis 70 Gewichtetheile der Säure erfordert. Die Flüssigkeit wird mit ihrem doppelten bis dreifachen Volum Wasser gemischt, gelocht und siedend heiß filtrirt; nach vollständigem Erkalten scheidet sich das Ftatin in rothgelben Warzen aus. Die Mutterlauge wird auf das ungelöst Gebliebene gegossen, gelocht, damit filtrirt und so mehrere Male verfahren, um größere Mengen Ftatin zu gewinnen. Die Ausbeute beträgt etwa 18 Proc. Gereinigt kann dasselbe werden durch Lösen in Aetzlauge und tropfenweises Versetzen mit Salzsäure, wodurch zuerst ein dunkler harziger Körper ausfällt, den man durch Filtration beseitigt, sobald eine abfiltrirte Probe schon rothgelb erscheint und einen hochrothen Niederschlag mit Salzsäure giebt. Die filtrirte Lösung wird jetzt ganz gefällt, der Niederschlag gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Ftatin kann auch durch Drydation von Indigblau mit wässeriger Chromsäure erhalten werden.

Es besteht aus heller oder dunkler gelbrothen Säulen des zwei und zweigliederigen Systems, hat starken Glanz, ist bitter von Geschmack, ohne Geruch, ist schmelzbar und sublimirbar in der Hitze, ist in kochendem Wasser ziemlich gut, in kaltem wenig löslich, auch löslich in mäßig erwärmter verdünnter Salpetersäure, und leicht löslich in Weingeist, aber wenig in Aether. Seine Zusammensetzung ist  $C_{16}NH_5O_4$ , also Indigblaubioryd, und isomer mit Phthalimid:  $C_{16}H_4O_4 \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\} N$ .

Das Indin verbindet sich mit vielen Metallen zu Indinmetallen.

Es bildet sich aus demselben, wenn es in kalter starker Kalilauge gelöst, diese dann verdünnt und das Ganze gekocht worden, bis die Lösung die rothe Farbe verloren und eine gelbe angenommen hat, das Kalisalz einer durch Wasseraufnahme entstehenden Säure, der Indinsäure:  $C_{18}NH_7O_6 = C_{18}NH_5O_4 + 2H_2O$ . Dieselbe kann frei dargestellt werden durch Fällen des Kalisalzes mit Bleizuckerlösung und Zerlegen des Bleiniederschlages, der in Wasser vertheilt worden, durch einen Strom von Schwefelwasserstoff, Filtriren und Verdunsten unter der Luftpumpe. Die Indinsäure ist in Wasser gut löslich, weiß, flockig, und liefert beim Kochen ihrer Lösungen Indin. Sowohl das Indin als die Indinsäure liefern mit den Halogenen eine große Reihe von Substitutionsproducten, worin theils ein, theils zwei Atome Wasserstoff durch ebensoviel Atome Chlor, Brom und Jod ersetzt sind.

Eine andere Reihe von Derivaten des Indins amidartiger Natur ist von Laurent entdeckt worden; sie entstehen auf verschiedenen Wegen durch Einwirkung von Ammoniak auf das Indin. Alle diese Körper können mit Rücksicht auf ihre untergeordnete technische Bedeutung hier nicht abgehandelt werden.

Dagegen hat ein anderer, aus Indin durch Reduction und Wiederoxydation des Reductionsproductes entstehender, charakteristisch gefärbter Körper, das Indin, mehr Interesse.

Wird zerriebenes Indin mit viel Wasser, etwas Schwefelsäure und Zink erwärmt, so entsteht daraus Indinhyd, ein in Wasser wie in Weingeist fast unlöslicher, weißgrauer, in rhomboedrischen Krystallen sich abscheidender Körper von der Zusammensetzung  $C_{32}N_2H_{12}O_8 = 2C_{16}NH_5O_4 + H_2$ , der durch Kochen mit Weingeist von anhängendem unverändertem Indin befreit werden kann.

Ein Derivat des Indinhyds, das Bisulfatindinhyd,  $C_{32}N_2H_{12}S_4O_4$ , wird erhalten beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in heiße weingeistige Indinlösung, Erkaltenlassen, Filtriren und Zerlegen mit Wasser, wodurch dieser Körper gefällt wird. Derselbe ist graugelb, geschmack- und geruchlos, in Wasser, auch in kochendem unlöslich.

Sowohl Indinhyd als Bisulfatindinhyd liefern mit kalter starker Kalilauge einen dunkelrosenrothen Körper, das Indin. Es wird Bisulfatindinhyd mit starker Kalilauge in einer Reibschale unter häufigerem allmählichem Nachgießen von letzterer gerieben. Sobald die Masse rosenroth wird, setzt man Weingeist, anfangs und unter fortgesetztem Reiben wenig, später mehr hinzu, filtrirt dann und wäscht den Rückstand auf dem Filter zuerst mit Weingeist, dann mit Wasser aus. Das noch unreine Indin wird nun mit starker und erwärmter Kalilauge gelöst, es erstarrt damit bald zu einem schwarzen Brei von Indinlithium. Dieser wird mit absolutem Weingeist angerührt, die Flüssigkeit abgegossen und der schwarze Rückstand in kochendem absolutem Alkohol gelöst und siedendheiß mit Salzsäure versetzt, wodurch sich beim Erkalten reines Indin in kleinen Krystallen abscheidet.

Diese rosenrothe Masse, die in kochendem Weingeist und Aether und selbst in kochendem Wasser wenig löslich ist, hat die Zusammensetzung  $C_{32}N_2H_{10}O_4$ , d. h. es ist polymer mit Indigblau oder besteht aus 2 Atomen Indigblau.

Die Nitrosalicylsäure,  $C_{14}NH_5O_8$ , entsteht, wenn man in ein kochendes

Gemisch aus 1 Theil rauchender Salpetersäure und 12 bis 15 Theilen Wasser allmählig Indigopulver einträgt, so lange Gasentwicklung erfolgt. Diese Säure hat keine technische Bedeutung, weshalb auf ihre Darstellung und Eigenschaften nicht weiter eingegangen wird, sie ist das Mitglied der Einwirkungen der Salpetersäure von verschiedener Stärke auf Indigoblau.

Die Pikrinsäure, Trinitrophenylsäure,  $C_{12}N_3H_3O_{14} = C_{12}H_3 3(NO_2)O_2$ , ist das letzte Glied dieser Einwirkungen, durch starke Salpetersäure und Erhitzung entstehend. Dieselbe ist ein Farbmateriale, das in der zweiten Hauptgruppe der Farbstoffe, den künstlich erzeugten, genauer abgehandelt werden muß, weshalb hier nicht mehr als dieser besonderen Bildungsweise derselben Erwähnung geschehen soll.

Die technischen Präparate aus Indigo, welche in der Färberei dienen.

Es sind dies der Indigokarmin und der Indigopurpur. Dieselben sind anzusehen der erste als unreine Oerulinschwefelsäure, Indigblaueschwefelsäure, theilweise an Natron gebunden; die letztere als rohe Phönizinschwefelsäure, Purpurschwefelsäure.

Indigokarmin, bleu soluble, löslicher Indigo. Zu diesem Präparate ist zunächst eine sehr gute Indigoforte auszuwählen. Der feinste Java und Bengal verdienen den Vorzug nicht nur der größeren Ausbeute wegen, sondern weil sie eine Vereinfachung der Operationen zulassen, die bei geringeren Sorten nicht angeht.

Das Pulvern des Indigos wird im trocknen Zustande vorgenommen. Das feingebeutelte Pulver in Schüsseln oder Büchsen während einiger Tage in einem Trockenschrank oder auf einer gewärmten Platte zu erwärmen, ist sehr zweckmäßig. Oft verliert der Indigo hierbei 8 bis 10 Proc. Feuchtigkeit. Nicht nur wird durch das Verjagen derselben einem Verblinnen der Schwefelsäure vorgebeugt, sondern es wird auch stärkere Erhitzung, die beim Uebergießen des Indigos mit Säure eintritt, vermieden.

Die Schwefelsäure, welche zum Lösen des Indigos angewendet wird, besteht am häufigsten zum Theil aus englischer, zum Theil aus rauchender Schwefelsäure.

An Säure soll immerhin nicht zu sehr gespart werden, indeß ist bei Verarbeitung guten Bengal- oder Java-Indigos die sechsfache, bei mittelfeinen Indigoforten die fünffache Säuremenge ausreichend, und zwar wird im ersteren Falle auf  $4\frac{1}{2}$  Pfund rauchende oder Nordhäuser Säure von  $69^\circ$  B $\acute{e}$ .  $1\frac{1}{2}$  Pfd. englische von  $63$  bis  $64^\circ$  B $\acute{e}$ . oder 1,84 specif. Gewicht, im zweiten Falle auf 4 Pfd. Nordhäuser Bitriolöl 1 Pfd. englische Schwefelsäure für 1 Pfd. Indigo angewendet. Die Säuren sollen frei von Salpetersäure sein, was durch den gewöhnlichen Entfärbungsversuch mit etwas Indigolösung zu constatiren ist. Eine salpetersäurehaltige Schwefelsäure kann durch Zusatz von etwas schwefelsaurem Ammoniumoxyd und gelindes Erwärmen von der schädlichen Verunreinigung befreit werden. Vor dem Zusammenbringen des Indigos mit dem Säuregemisch ist zu sorgen, daß letzteres gut abgekühlt sei.

Man kann sowohl den Indigo portionenweise in die Säure bringen, als die

Säure allmählig dem Indigo zusetzen. Das erstere Verfahren erfordert nicht viel Handarbeit, um die Mischung vollständig und so, daß nicht kleine Knötchen bleiben, zu bewirken. Beim zweiten hat man den Vortheil, daß nicht zu viel Säure auf einmal auf kleine Indigomengen einwirkt, und daß sich der Fabrikherr gegen Entwenden von Indigo durch die Arbeiter leichter sicherstellen kann, indem in jeden Topf eine abgewogene Indigomenge gebracht und mit etwas Säure übergossen diesen übergeben wird. Es ist bei diesem Verfahren einige Uebung erforderlichlich, um das Indigopulver ganz gleichmäßig mit der Säure zu mischen.

Die Gefäße, in welchen die Mischung gemacht wird, sind je nach der Größe des Geschäftsbetriebes kleinere für 1 bis 5 Pfd. Indigo, und in diesem Falle Töpfe oder Schlüssel aus gut glasierter Thonmasse, mit Holzbedeln dicht verschließbar, oder im anderen Falle Holzständer (Bottiche), die mit Blei ausgeschlagen und mit Bleihahn versehen sind, in welchen bis zu 100 Pfd. Indigo mittelst Bleiüberzogener Rührscheite gemengt werden.

Die Mischungen werden längere Zeit bedeckt, daß nicht Wasser angezogen werden könne, an einem mäßig warmen trocknen Orte sich selbst überlassen und täglich einige Male umgerührt. Man unterflüßt, sobald die Abkühlung des Gemischtes erfolgt ist, auf zweckmäßige Weise die Einwirkung durch eine Erwärmung auf 20 bis 30° C. In jedem Falle läßt man die Mischung noch längere Zeit stehen, mindestens 14 Tage, während es vorzuziehen ist, sie vor 4 Wochen nicht weiter zu verarbeiten. Auf diese Weise sichert man sich ein gleichmäßiges Product und vermeidet größere Schwankungen in der Ausbeute.

Die Lösung, welche zuweilen Indigocomposition genannt wird, dient im verdünnten Zustande ohne Weiteres als „Blautinctur“ zu Waschblau u. s. w.

Zur Darstellung des Indiglarmins ist die freie Schwefelsäure zu sättigen und die Indigblauschwefelsäure an eine Base zu binden, wodurch zugleich wegen der geringen Löslichkeit der indigblauschwefelsauren Alkalien in kaltem Wasser, namentlich aber in verschiedenen anderen Salzlösungen, das blaugefärbte Salz größtentheils gefällt wird. Früher hat man gewöhnlich durch Abstumpfung mittelst kohlen-sauren Kalis — Potaschenlösung — ein rohes indigblauschwefelsaures Kalisalz gemacht und als Indiglarmin in den Handel gebracht. Des niedrigeren Preises wegen dienen gegenwärtig mehr die Natronsalze. Sehr häufig dient Sodaa-lösung, die aber auch vielfach durch Kochsalzlösung ersetzt wird. Erstere erfordert wegen der Kohlen-säureentwicklung große Gefäße, etwas mehr Arbeit beim Mischen und kommt etwas höher zu stehen als Kochsalzlösung. Schon Berzelius beobachtete, daß die Lösung der Indigblauschwefelsäure durch Zusatz von Lösungen anderer Alkalisalze (mit Ausnahme der salpetersauren) unter Bildung eines blauen Alkalisalzes gefällt wird. Bei Anwendung von Sodaa-lösung ist nicht nöthig, soviel zuzusetzen, daß sämmtliche Schwefelsäure gesättigt wird, da in der auch sauren Salzlösung das indigblauschwefelsaure Salz doch bald gefällt wird.

Die zum Fälln dienlichen Salze sollen nichts Unlösliches enthalten, deshalb ist es immer besser, klare Lösungen derselben, aus welchen das Unlösliche weg-geblieben, anzuwenden. In der dunkelgefärbten Flüssigkeit ist der Moment voll-ständiger Fällung nicht leicht zu erkennen, da auch die Lösung stets noch gefärbt ist. Man hilft sich am besten und einfachsten durch Abfiltriren einer Probe und



Titriren mit Chamäleonlösung. (Siehe Prüfung der Farbstoffe.) 10 C. C. der Flüssigkeit sollen zur Entfärbung nur 0,4 bis 0,7 C. C. Chamäleonlösung brauchen von der Stärke, daß 10 C. C. Normaloxalsäure 55 C. C. Chamäleonlösung entfärben. Auch greift man zur Bestimmung des specif. Gewichtes der Flüssigkeit, das nicht mehr als 1,15 sein soll. Ein Streifen Filtrirpapier soll darin nicht mehr blau, sondern höchstens grünbläulich werden. Das Kochsalz oder die Soda hält man sich in Lösungen von bestimmter Stärke, so daß man auch aus der Menge zugesetzter Lösung schon auf den Punkt der vollkommenen Fällung annähernd schließen kann. Man rechnet bei Kochsalz auf 11 Pfd. Indigo 10 Pfd. Salz. Bei Anwendung trockenen Kochsalzes erfolgt die Fällung schneller, aber das Präcipitat ist minder rein. Das Gemenge wird nach dem Zusatz der fallenden Salze einige Tage sich selbst überlassen, dann die blaugrüne Flüssigkeit oben abgezapft und der Niederschlag auf Leinfilter gebracht. Anstatt der Spitzfilter können Kastenfilter mit Leinwand ausgekleidet dienen, wie sie bei der Garancinefabrikation angegeben sind. Die Dimensionen lassen sich leicht dem Bedürfnisse anpassen.

Den in den Filtrirfäden oder Tüchern gelassenen gefällten Indigo unterwirft man, nachdem die Flüssigkeit größtentheils abgelassen, noch einer mäßigen Pressung. Zuweilen wird nun die so erlangte Paste unter dem Namen Indigoextract in den Handel gebracht; der feinere Karmin bedarf aber noch weiterer Reinigung. Diese besteht meist nur in sorgfältigerem Auswaschen der Salztheile; besser ist es aber, wenn bei dieser Reinigung auch auf Entfernung mit niedergerissener organischer Materien Rücksicht genommen wird. Zu solchem Behufe empfiehlt sich folgendes Verfahren. Etwa 100 Pfd. des Extractes werden zuerst mit 50 Pfd. heißem Wasser zu gleichmäßigem Brei verrührt, 10 Pfd. englische Schwefelsäure zugesetzt und das Ganze dann mit 500 Pfd. kochendem Wasser etwa eine Viertelstunde lang durchgerührt. Der reine Karmin bleibt hierbei theils ungelöst, theils schlägt sich beim Erkalten dasjenige größtentheils wieder nieder, was etwa in Lösung gegangen war. Nach dem Absitzenlassen des Ungelösten wird die gefärbte Flüssigkeit abgezapft, der Niederschlag auf Filter gebracht wie oben, und nach dem Pressen als fertig betrachtet. Ganz neutral wird das Präparat, wie sich leicht begreifen läßt, bei diesem Verfahren nicht. Soll das sein, so wird nach Abzapfen der sauern gefärbten Lösung der Brei noch in der Bütte mit klarer Sodablösung versetzt, bis jede Säurereaction verschwunden ist.

Findet man den Indigokarmin noch nicht rein genug, was aber selten der Fall sein möchte, so wird mit etwas weniger heißem Wasser in gleicher Weise wie die erste eine zweite Waschung vorgenommen. Der fertige, gepresste und in Pastenform durchgerührte Indigokarmin, in welchem die Feuchtigkeit gleichmäßig vertheilt sein soll, darf beim Verpacken nicht Flüssigkeit abgeben, und soll beim Liegen höchstens spurweise farblose Salze durch Auswitterung abgeben. Seine Löslichkeit ist um so größer, je weniger Salze darin enthalten sind. Die Nuance soll etwas ins Kupferrothe stehen. Auf eine Glascheibe gestrichen und beim durchfallenden Lichte betrachtet, soll er ebenfalls etwas ins Rübliche ziehen. Ein Tropfen der Lösung, auf ein Fließpapier fallen gelassen, darf um den blauen Fleck nicht einen starken grünen Rand zeigen. Man darf annehmen, daß aus 1 Pfd. guten Bengal-

oder Savaindigos 7 bis 10 Pfd. Indiglarmin hergestellt werden können, wovon 1 Gramm 4,2 bis 5,0 C. C. Chamäleonlösung in Anspruch nimmt, von welcher 55 C. C. = 1 C. C. Normaloxalsäure sind. Selten wird der Indiglarmin völlig getrocknet und als Pulver in den Handel gegeben, doch geschieht dies zuweilen und das Präparat trägt dann den unpassend gewählten Namen Indigotin. 7 bis 8 Pfd. des Karmins von bezeichneter Stärke liefern 1 Pfd. des letzteren trockenen Präparates.

Die blauen oder grünlichblauen Flüssigkeiten, welche bei den Waschungen des Indiglarmins sich ergeben, werden aufs Neue mit Kochsalzlösung versetzt, wobei geringere Sorten Karmin, dem Präparate ähnlich, das wir Indigerextract genannt haben, erzielt werden.

Indigpurpur ist die unvollkommen gereinigte Purpurschwefelsäure, die sich, wie oben bei den Producten der Einwirkung der Schwefelsäure auf Indigo gezeigt worden ist, stets zu Anfang dieser Einwirkung, daher bei baldigem Unterbrechen derselben, oder bei geringerem Schwefelsäuregehalt, oder bei verdünnter Schwefelsäure bildet. Wegen der Gefahr, daß ein gewisser Theil des Indigos von der Schwefelsäure gar nicht angegriffen werde, sind die beiden letzteren Wege als unsicher und der Praxis im Großen unangemessen zu verwerfen. Das von Walthers Crum empfohlene Verhältniß von 1 Indigo auf 10 englische Schwefelsäure schließt diese Gefahr bei Ausführung des Versuchs im größeren Maßstabe nicht vollkommen aus. Es möchte deshalb, was auch anderwärts bestätigt gefunden ist, das Verhältniß von 1 Indigo auf 20 englische Schwefelsäure, welches C. Röschlin vorschreibt, als das zweckmäßigste zu nennen sein. Man darf an Schwefelsäure etwas abbrechen, wenn man deren Einwirkung durch einige Erwärmung des Gemisches unterstülzt. Es ist aber in diesem Falle die Sorgfalt bei Ueberwachung des Processes sehr zu erhöhen, da der Punkt einer reichlichen Purpurschwefelsäurebildung schneller überschritten ist, als bei dem Arbeiten in gewöhnlicher Temperatur. Aus dem gleichen Grunde empfiehlt sich auch nicht die rauchende Schwefelsäure. Der Indigo, der auch hier von guter Sorte und fein gerieben sein muß, ist sorgfältig in die Schwefelsäure einzulühren. Man darf der Mischung gewöhnlich einige Stunden Zeit lassen, während deren es indeß gut ist, zuweilen dieselbe umzurühren; da aber zuweilen die Bildung der Purpurschwefelsäure unerwartet schnell vor sich geht, ist es rathsam, die Proben auf deren Vorhandensein gleich anfangs zu beginnen und so lange zu wiederholen, bis sie das erwünschte Resultat zeigen. Diese Proben werden am besten so ausgeführt, daß man eine befeuchtete Glasplatte zur Hand hat, auf die man einen mit einem Glasstab herausgenommenen Tropfen der Mischung fallen läßt. Wo die Flüssigkeit mit Wasser zusammenkommt, scheidet sie sich in einen blauen löslichen Theil und einen unlöslichen. Dieser kann noch unangegriffener Indigo sein, in diesem Falle bildet er eine blaue pulverige Masse und nur ganz zu Anfang der Proben ist diese zu erwarten. Ist die Abscheidung mehr flockig, zarter und von violetter Farbe, so ist es der Indigpurpur. Einige Uebung läßt bald übersehen, ob die Menge der flockigen Abscheidung und die Farbe derselben, da ein stark ins Roth ziehendes Violett erhalten werden kann, von der Art sind, daß es gerathen erscheint, den Proceß zu unterbrechen. Ist dieser Moment eingetreten, so gießt man die Mi-

lösung in ein Gefäß, worin sich die 40- bis 50fache Menge kaltes Wasser befindet, und rührt während des Eingießens fortwährend um. Nach einigem Ruhigstehen der Flüssigkeit setzt sich der ausgeschiedene Purpur zu Boden, die Flüssigkeit kann zuweilen ganz klar abgehoben werden. Zeigte sie Flocken, so wäre zu filtriren. Der Niederschlag wird auf ein Leinwandler gebracht und nach dem Abtropfen gelinde gepreßt. Er ist durch Auswaschen zu reinigen, was am besten geschieht, indem man ihn in Wasser einträgt, das mit 10 bis 15 Proc. künstlicher Salzsäure versetzt worden ist, und ihn damit längere Zeit umrührt. Anhängende Indigblauschwefelsäure, deren Bildung neben der Purpurschwefelsäure stets und unvermeidlich stattfindet, geht nebst anderen in Säure und Wasser löslichen Bestandtheilen des Indigo in Lösung. Man läßt wieder absetzen, filtrirt und preßt. Der Indigopurpur kommt in Form von Paste, wie der Indigolamin, in den Handel. Die beste Probe auf seine Qualität, d. h. auf möglichstes Freisein von Indigblauschwefelsäure, besteht in einem Färbeversuch. Man taucht ein Flanellläppchen in die wässrige Lösung des Indigopurpurs und läßt es die Farbe anziehen. Ist dies möglichst vollständig geschehen, so wäscht man es mit kaltem Wasser rasch ab und taucht es dann in eine verdünnte Sodaaflösung. Wird es unter Entziehen des Blaus auf diese Weise rothviolett, so ist das Präparat gut.

Die Ausbeute von Indigopurpur ist ziemlich großen Schwankungen unterworfen, weil durch eine Menge von Umständen veranlaßt ein größerer Theil derselben in Indigblauschwefelsäure verwandelt werden kann. Diese ist also ein Nebenproduct bei seiner Darstellung, und die blauen Flüssigkeiten, die man erhält, werden auf Indigoextract oder Indigolamin, wie oben angegeben ist, verarbeitet. Die mit Indigopurpur erzeugten Farben dienen namentlich in der Wollefärberei, und man kann sie von Amaranth bis ins Blauviolett erhalten; sie haben Aehnlichkeit mit den Orseillefarben, sind aber echter als diese.

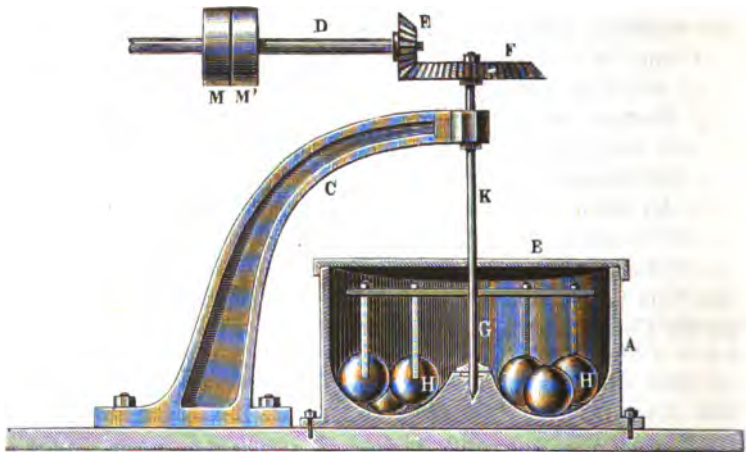
### Die Indigomöhlen.

Zu allen Anwendungen des Indigos, sei es unmittelbar zum Färben oder zur Darstellung von Präparaten, die in der Färberei oder dem Zeugdruck dienen sollen, ist dessen Vertheilung in feinste Pulvergestalt unentbehrlich. Man erzählt es beim Zerreiben des Indigos in kleinerem Maßstabe in der Porzellanreißschale, daß er nicht leicht in feines Pulver zu verwandeln ist, da die Theilchen des Pulvers bei dem geringsten Druck wieder Zusammenhang gewinnen. Dem Zerreiben muß, wenn man wirklich feines Pulver darstellen will, immer ein Venteln nachfolgen, ohne welches stets Knollen im Pulver des Indigos vorhanden sein werden. Dagegen kann Indigo leicht fein zerrieben werden, wenn man dem Pulver Wasser bis zur Consistenz dünnen Breies zusetzt. Für einzelne Anwendungen, wie z. B. das Auflösen desselben in Schwefelsäure, ist indessen Zusatz von Wasser insofern ein Nachtheil, als die Schwefelsäure, die in ganz concentrirtem Zustande angewendet werden sollte, dadurch verdünnt wird, so daß nur durch vermehrten Säurezusatz die Lösung erfolgt. Trotz dieses Nachtheils sind die meisten Apparate für feine Vertheilung des Indigos auf Zerreiben unter Wasserzusatz eingerichtet. Eine Einrichtung, in welcher der Indigo im trockenen Zustande verarbeitet wird,

und welche viel leistet, ist die Stampfe, ähnlich wie die Schnupftabackmühle oder das Gypspochwerk eingerichtet, die aber sorgfältig eingewandt ist, damit nicht der nothwendig sich erzeugende Staub verloren gehe. Dieselbe ist immer in Verbindung mit einem Beutelsieb, um die knolligen Theile abzuschneiden. Unter den übrigen Indigomühlen, die ausschließlich für diesen Farbstoff dienen, sind die nachfolgenden die gebräuchlichsten. Das Raßmahlen des Farbstoffes geschieht in denselben durch die rollende Bewegung von schweren Metallkugeln oder von metallischen Cylindern in den Gefäßen, worin der Indigobrei sich befindet. Die Kugelmühlen leisten im Ganzen hinsichtlich der Feinheit der Vertheilung des Farbstoffes ganz Gutes, aber an Quantität des Productes werden sie von den Cylindermühlen übertroffen.

Fig. 41 stellt den senkrechten Durchschnitt durch die Mitte einer vielfach angewendeten Kugelmühle vor. *A* ist ein gußeisernes cylindrisches Gefäß, dessen

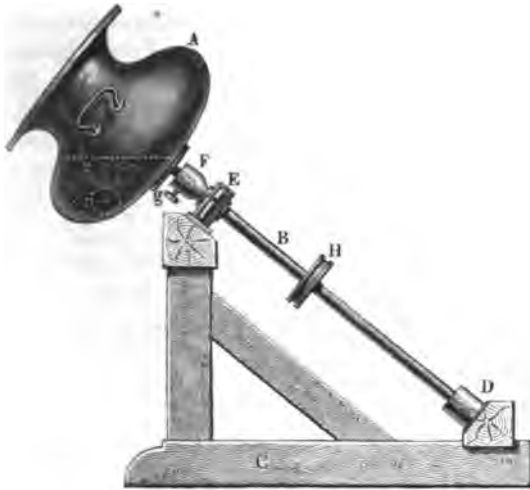
Fig. 41.



Boden in der Mitte um mehrere Zoll erhöht ist und als Pfanne für eine senkrechte Welle *K* dient, während dadurch das Gefäß selbst zu einer Art ringförmigem Trog wird. Dasselbe ist mit dem Deckel *B* bedeckt, der gewöhnlich mit einem Hängeschloß versehen ist. Der Deckel ist zweitheilig, und durch seine Mitte geht die Welle *K* hindurch. *C* ist ein gußeiserner Arm, auf dem gleiches Tisch wie das Gefäß *A* befestigt; er dient zur Senkrechtthaltung der Welle *K*. Diese wird bewegt durch die konischen Zahnräder *F* und *E*, und diese erhalten ihre Drehung von der Ase *D*, auf welcher die Riemscheiben *M M'* sitzen, die durch Riemen von der Hauptwelle, die durch einen Motor bewegt ist, ihre drehende Bewegung erhalten, und von welchen die eine leer läuft, um zum Abstellen zu dienen. An der Welle *K* sitzt ein Rahmen *G*, durch den bei seiner Drehung die Kugeln *H H* geschoben werden, so daß sie in dem Trog *A* stets vor dem Rahmen herrollen. Dieselben sind von Gußeisen oder Bronze und daher ziemlich schwer. Der Indigo und das Wasser befinden sich in dem Trome *A*, und ersterer wird durch den Druck und die Reibung der Kugeln *H* feingemahlen.

Eine andere Kugelmühle, die im Elsaß vielfach gebraucht wird und nicht viel Kraft zum Betrieb bedarf, ist in Fig. 42 dargestellt, *A* ist ein gußeisernes Gefäß mit Henkeln versehen, das am weitesten Theil einen Durchmesser von etwa 0,6 Meter hat und unterhalb des Randes stark verengt ist. In der Mitte des

Fig. 42.



Bodens ist nach Außen ein viereckiger, schmiedeeiserner Zapfen eingeschraubt. *B* ist eine schmiedeeiserne Welle, etwa 1 Meter lang und 4,5 Centimeter dick. Dieselbe ist unter 45° geneigt, liegt unten in der Pfanne *D* und oben auf dem Zapfenlager *E*, beide auf dem Holzgestell *C* befestigt. Bei *F* hat die Welle einen starken Aufsatz, in welchem sich eine viereckige Oeffnung befindet, die genau dem am Kessel angeschraubten viereckigen Zapfen entspricht.

Dieser wird in diese Oeffnung gesteckt und durch Anziehen der Schraube *g* darin festgehalten. *H* ist eine auf der Welle *B* sitzende Rolle, die durch eine Schnur mit einer anderen Welle in Verbindung steht und von dieser die rotirende Bewegung erhält. In dem Kessel *A* befinden sich etwa 6 bis 8 vier- bis sechspfünder Kanonentugeln nebst dem Indigo und Wasser; durch eine langsame Bewegung der Welle *B* wird der Kessel *A* gedreht und die die tiefste Stelle des Gefäßes suchenden Kugeln versehen ihren Dienst. Ist die Farbe fein genug gerieben, so wird der Kessel nach dem Öffnen von *g* abgehoben und entleert.

Fig. 43.



Unter den Cylindermühlen möchte die verbreitetste diejenige sein, die durch die schematische Fig. 43 hinlänglich verbeutlicht wird und welche aus einem etwa 60 Centimeter langen gußeisernen Trog *a* besteht, dessen Boden im Querschnitt einen Arcisbogen bildet. Senkrecht über dem Trog bei *b* ist eine Stange *c* aufgehängt, die an ihrem unteren Ende einen Rahmen *d* trägt, der so breit ist, als der Trog selbst, und vermöge der pendelartigen Aufhängung der Stange *c*

und der Zugstange *e* längs des concaven Bodens des Troges pendelartige Bewegungen macht. Der Rahmen hängt zwischen zwei losen eisernen oder steinernen Walzen *ff*, von welchen er bei jeder Bewegung nach rechts oder links die eine vor sich her im Troge aufwärts schiebt, während die andere dem Rahmen nachrollt. Bei dieser rollenden Bewegung der Walzen wird die Farbe im Troge gemahlen. Es ist häufig der Fall, daß etwas von der nassen Farbe zu weit an den Wänden des Troges aufwärts gespritzt wird, dort trocknet und sich der weiteren Zertheilung entzieht, weshalb man zeitweise mit einer Klinge solche auf die Seite geschobenen Theilchen wieder unter die Walzen bringen muß. Der Trog hat an einem Ende eine Oeffnung mit Zapfen, durch welche der feingemahlene Farbbrei abgelassen werden kann. Der Zapfen muß so eingerichtet sein, daß er nicht mit größeren Stückchen oder dicklichem Brei von Indigo sich füllen kann. Er reicht darum bis genau an die innere Trogwand und ist scharf abgeschnitten, so daß er mit dieser eine Ebene bildet.

Vollständiger wird die Arbeit des Mahlens ausgeführt durch continuirlich und nach einer Richtung rollende Walzen, wie das in der Mühle geschieht, wovon Fig. 44 einen senkrechten Durchschnitt in der Richtung der Axe,

Fig. 44.

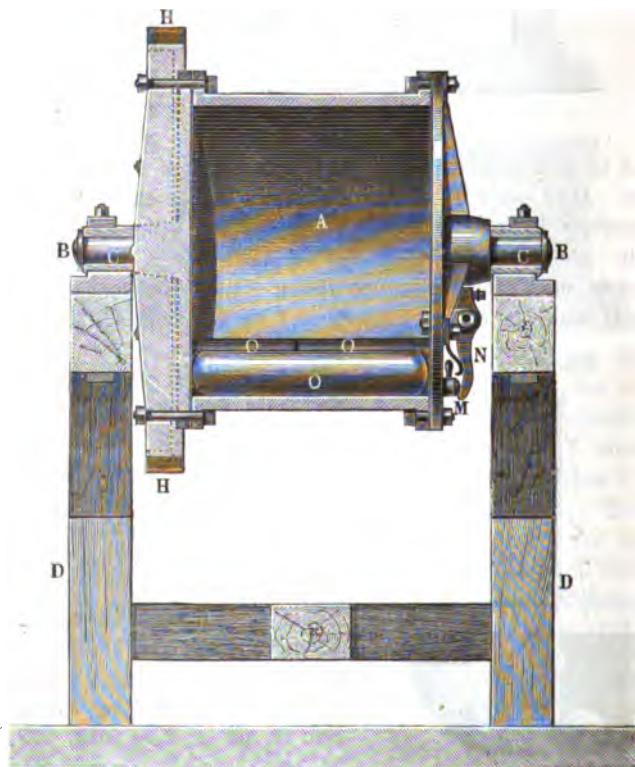
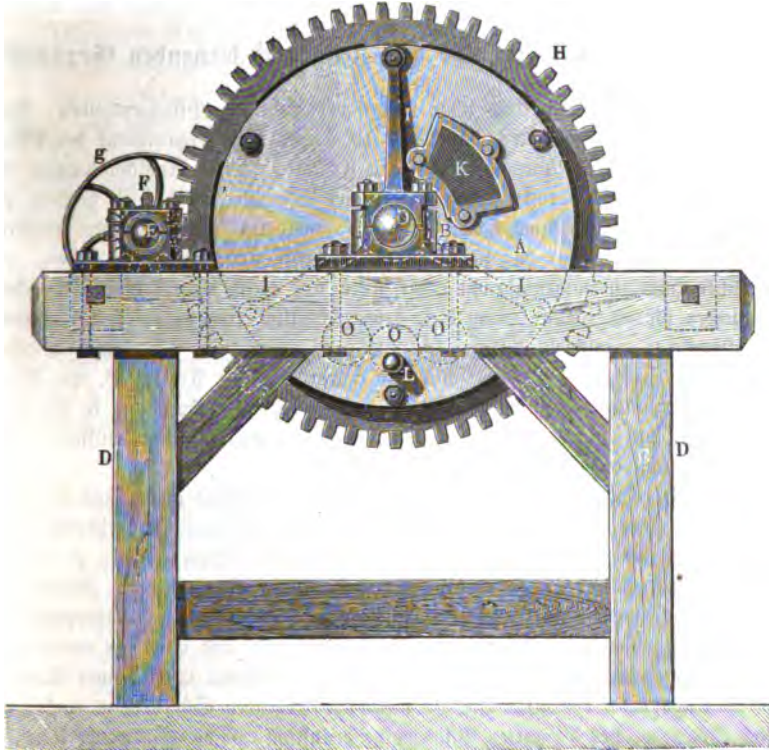


Fig. 45 eine Stirnanficht der Trommel darstellt. *A* ist eine gußeiserne Trommel, um die in den Zapfenlagern *B* ruhende Ase *C* sich drehend. *D* ist das Holzgestell, auf welchem die Lager *B* angeschraubt sind. Die Bewegung wird

Fig. 45.



der Trommel erteilt von der Ase *E*, auf welcher das Getriebe *F* und das Schwungrad *G* sitzen. Die Ase *E* selbst erhält ihre Bewegung durch Elementarkraft; das Getriebe *F* greift in die um die Trommel gelegte Verzahnung *H* und giebt dadurch der letzteren eine langsame Umdrehung um ihre Ase *C*. *I* sind drei Speichen, welche die beiden Zapfen der Ase *C* mit der Peripherie der Trommel in solide Verbindung bringen. *K* ist eine Thür, die verschlossen werden kann und zum Einfüllen von Indigo und Wasser dient. *L* ist eine Oeffnung, ähnlich dem Spundloch in einem Fasse, durch welche nach vollbrachter Mahlarbeit der zarte Brei abgelassen werden kann, sie ist mit einem eisernen Zapfen *M* verschlossen, der durch eine Feder *N* festgehalten wird. *O O O* sind metallene oder Steinwalzen; die mittlere hat die Länge der Trommel, die beiden anderen bestehen aus zwei Hälften von der halben Trommellänge und gleiten mit ihren Endflächen dicht an der Trommelwand hin. Sind die Walzen zu reinigen, so werden sie durch die Thür *K* herausgenommen.

Die Trommel macht in der Minute 5 bis 7 Umdrehungen um ihre Axe. Man ist im Stande, in 24 Stunden 12 bis 16 Pfund Indigo auf einen hohen Grad seiner Zertheilung zu bringen.

## F. Die in der Färberei und dem Zeugdruck dienenden Gerbstoffe.

**32** In vielen Pflanzen, und zwar in den verschiedensten Pflanzentheilen, Holz, Rinden, Blattstielen, Blättern, namentlich in einigen zum Organismus der Pflanzen nicht gehörenden Blattausschwitzungen, in Früchten und in Ausschwitzungen der Stämme, finden sich Stoffe, deren allgemeiner Charakter ist, daß sie herben, zusammenziehenden Geschmack haben, schwach sauer auf Pflanzenfarben reagieren ohne sauer zu schmecken, daß sie in Lösung Eiweiß- und Leimlösung fällen, mit thierischer Haut zusammengebracht Leber geben und meist nicht krystallisirt erhalten werden können. Man nennt diese gemeinschaftlich, trotz mannigfacher äußerer und chemischer Verschiedenheiten, Gerbstoffe. Dieselben geben mit gewissen metallischen Salzlösungen Niederschläge so charakteristischer Art, z. B. mit Eisensalzen schwarzblaue oder grünlichschwarze, daß sie deshalb Anwendung in der Färberei finden und unter den Farbmaterialien abgehandelt werden müssen. Wir betrachten zuerst die Rohstoffe.

1) Galläpfel, Gallus, Gallae, Noix de Galle, Nut gall., sind in Folge des Stiches eines Insectes an Zweigen oder Blattstielen gebildete, erhärtete Ausschwitzungen. Es sind zwei wesentlich von einander unterschiedene Arten zu nennen.

a) Eichgalläpfel finden sich an den zarten Zweigen oder Blattstielen mehrerer Eichenarten, am reichlichsten an *Quercus infectoria*, der Färbereiche, die in Ostindien, Persien und der Levante einheimisch ist, und *Quercus cerris* oder *Quercus austriaca*, der österreichischen oder burgundischen Eiche, einer Species, die in Ungarn, Oberitalien und in mehreren Gegenden Südeuropas vorkommt. Das Insect, welches die zarten Pflanzentheile ansticht, ist die Gallwespe (*Cynips quercus*).

Das Thierchen legt in die mit dem Legestachel gemachte Oeffnung sein Ei. Der ausquillende Saft umhüllt dasselbe lagenweise und bildet den Gallapfel. Die ausgewachsene Larve zerfrisst die Hülle und kriecht aus der erzeugten Oeffnung aus.

Man unterscheidet zwei Sorten Galläpfel, die gewöhnlich mit dem Namen „schwarze“ und „weiße“ bezeichnet werden. Die schwarzen Galläpfel (*galle noire*, *bluo galle*) sind die dunkel graugrünen, gewöhnlich kleineren und specifisch schwereren. Sie sind gefüllt, in der Regel enthalten sie noch das Insect oder dessen Larve. Die weißen (*galle fausse* ou *blanche*) sind gelblichgrau, gewöhnlich hohl, zeigen meist eine kleine, stecknadelkopfgroße Oeffnung, durch welche das Thierchen entwichen ist. Man hält die schwarzen für die gerbsäurereichen.

Die Form der Galläpfel ist im Ganzen kugelig, an den meisten zeigen sich Höcker, ihre Größe wechselt von der einer kleinen Haselnuß bis zu der einer kleinen Pflaume.

Die Galläpfel südlicher Länder sind mehr geschätzt als die nördlicher.



Als die besten gelten:

Die Aleppogalläpfel, die über Aleppo aus Persien und Ostindien kommen; sie sind meist kleiner, dunkler, fester als die europäischen Sorten, doch kommen auch unter ihnen hellere, leichtere vor, die weniger Werth haben.

Türkische Galläpfel, heißen auch levantische, Smyrnaer oder natolische, kommen dem aleppischen am nächsten, sind jedoch im Ganzen minder geschätzt.

Istrianer Gallus, Triestiner oder Dalmatiner Gallus, kommen von der Halbinsel Istrien, sind minder fest und leichter als die vorigen.

Ungarische, slavonische, gelten als die geringste Sorte, sind weißlich gelblichgrau und haben meist eine ganz glatte Oberfläche.

Der für die Färberei wichtigste Bestandtheil der Galläpfel ist die Gerbsäure (Galläpfelgerbsäure, Tannin, s. unten) und die dieselbe stets begleitende aber nur in geringer Menge darin vorkommende Gallussäure.

H. Davy fand in den Galläpfeln 26,0 Proc. Gerbsäure und 6 Proc. Gallussäure  
 Guibourt " " " " 65,0 " " " 2 " "  
 nebst etwas Ellagsäure (s. unten).

Das Davy'sche Resultat ist wohl mit einer ganz geringen Gallusorte erhalten worden, denn gute Aleppogalläpfel können nach Mohr bis zu 70 Proc., nach Buchner sogar 75 Proc. Gerbsäure liefern. Durch Extraction fand Tod in folgenden Galläpfelsorten Gerbstoffmengen, und zwar in:

	a) lufttrockner Substanz	b) vollkommen getrockneter Substanz
schwarze Smyrna . . . . .	33,450	37,339
grüne Smyrna . . . . .	53,750	60,056
weiße Smyrna . . . . .	60,565	63,367
schwarze Aleppo . . . . .	37,630	41,429
hellgrüne Aleppo . . . . .	48,550	53,124
weiße Aleppo . . . . .	59,360	65,303
Krongallen . . . . .	29,205	31,913
Buglieser . . . . .	40,001	42,564
Istrianer . . . . .	38,020	41,326

Nach dieser Untersuchung ruhte die allgemeine Meinung von dem höhern Werthe der schwarzen Galläpfel gegenüber den hellen, und der Aleppogalläpfel gegen die Smyrnagalläpfel auf sehr unsicherer Basis.

Außer diesen beiden Säuren bestehen die Galläpfel aus etwas Holzfasern, ziemlich viel Feuchtigkeit, Schleim und brauner Extractivsubstanz, mehreren Salzen, auch hat Guibourt Stärkemehl und Gummi darin gefunden.

b) Chinesische Galläpfel. Diese früher in Europa wenig bekannte Droge unterscheidet sich von den Eichgalläpfeln dadurch, daß die Pflanze, worauf sie entstanden ist, jedenfalls keine Eiche, sondern wahrscheinlich eine Rhusart, und vielleicht Rhus semialata ist. Das Insect, durch dessen Stich sie entstehen, ist, wie man aus Trümmern desselben, die sich nicht selten in den Galläpfeln eingeschlossen finden, schließen kann, eine Aphidee, eine Blattlaus, und zwar aus der Gattung Cermes. Die Entstehungsweise des chinesischen Gallus ist demnach derjenigen des Eichengallus ganz analog.

Die Form des chinesischen Gallus ist aber höchst verschieden von der des Eichengallapfels. Ersterer ist stets länglich und meist plattgedrückt, hat zuweilen nur die Größe eines Pfirsichkernes, die aber auch oft die einer Georginenknolle erreicht, im Aussehen hat dieselbe Aehnlichkeit mit einer Wassernuß (*Trapa natans*), die Farbe des chinesischen Gallus ist graugelb, er ist stets mit einem zarten Haarsaum überkleidet und unregelmäßig, namentlich gegen die Spitzen hin höckerig aufgetrieben. An dem einen spitzen Ende findet sich zuweilen ein Stiel. Die Dicke der Wände beträgt durchschnittlich  $\frac{1}{2}$  Linie, die Substanz ist spröde, hart, zerreiblich, gelblich, glänzend.

Die chinesischen Galläpfel sind mit dem übereinstimmenden Resultate untersucht worden, daß sie an Gerbsäure sehr reich und den besten aleppischen Galläpfeln gleichkommen, ja diese noch um etwas übertreffen. Folgende Analysen mögen dies erläutern und zugleich einigen Begriff von der Zusammensetzung der ganzen Substanz geben.

Analyse von Stein.	Analyse von Bley.
Gallusgerbsäure . . . . . 69,139	Gallusgerbsäure . . . . . 69,00
Anderer Gerbstoffe . . . . . 4,000	Gallusäure und Extract . . . . . 4,00
Örliches verseifbares Fett . . . . . 0,972	Harz und Fett . . . . . 3,00
Stärke-mehl . . . . . 8,196	Stärke-mehl . . . . . 7,35
Holz-faser . . . . . 4,898	Holz-faser . . . . . 8,65
Wasser . . . . . 12,960	Wasser . . . . . 8,00
<u>100,165</u>	<u>100,00</u>

## Analyse von L. A. Buchner jun.

Gerbsäure . . . . .	76,97
Brauner Extractivstoff in Alkohol löslich . . . . .	0,87
Harz und Fett . . . . .	2,38
Gummiartiger Extractivstoff . . . . .	5,94
Stärke-mehl und Pflanzenfaser . . . . .	<u>13,82</u>
	99,98

Buchner's Analyse bezieht sich auf vollkommen getrocknete Substanz, die von Bley und Stein auf lufttrockene Waare; es stimmen daher die gefundenen Gehalte an Gerbsäure ziemlich überein, denn auf ganz trockne Substanz berechnet betrage in der Stein'schen Analyse der Gerbsäuregehalt 79,43 Proc., in der Bley'schen 75 Proc.

2) Knopperrn (*galles a bonnet*, *acorn galls*) sind Auswüchse, durch den Stich eines ähnlichen Insectes wie die gewöhnliche Gallwespe in den Kelch gewisser Eichenarten erzeugt.

a) Die gewöhnlichen Knopperrn kommen von der Zerreiche (*Quercus cerris*), siehe oben bei Galläpfeln. Dieses Product besteht aus unförmig höckerigen, stachelichten, oft ziemlich großen dichten, graubraunen Broden. Oft schließt diese Masse die Eichelkronen noch ein. Sie kommen aus Mähren, Ungarn, Krain, Slavonien, Griechenland und mehreren Inseln des griechischen Archipels.

b) Die levantischen Knopperrn, Aderboppen oder Baloneen (*Vonalides*), sind die Fruchtschalen und Kelche der Frucht von *Quercus aegilops* L., der Knopperrreiche oder Ziegenbarteiche, die auf den ionischen Inseln und in der Levante

ziemlich viel vorkommt. Diese Rinde haben Durchmesser bis  $1\frac{1}{2}$  Zoll, sind mit Schuppen bedeckt, die äußerlich mit einem gelblich weißen Flaum bekleidet sind. Oft ist die Rinde selbst noch im Rind. Die Sorten, welche von der Balonee vorkommen, sind:  $\alpha$ ) Smyrna, darunter Camota und Andante;  $\beta$ ) Norea, darunter Braicio di Raina und Missolonghi. Die Feststellung des vergleichungsweisen Wertes dieser Sorten ist nicht sicher. Sie enthalten alle auch die Galläpfelgerbstoffe, und sollen oft reicher daran sein als die Galläpfel.

3) Der Sumach, *Sumac*, *Sumac*, besteht aus den zerriebenen Blättern und Blattstielen verschiedener Bäume und Sträucher, namentlich aus der Familie der *Terebinthaceen* angehörenden Gattung *Rhus*. Es sind wesentlich zwei Specien dieser Gattung, welche den Sumach liefern, *Rhus coriaria*, Gerbersumach, und *Rhus cotinus*, Perrückenbaum. Zuweilen unterscheidet man den von ersterer Pflanze stammenden Sumach als echten, und nennt den vom Perrückenbaum kommenden den unechten. Damit kann aber nicht gemeint sein, daß der erstere den letztern an Qualität übertreffe, sie sind vielmehr, obschon gute und geringe Sorten des einen wie des andern vorkommen, als ziemlich gleich zu betrachten. Im Handel trifft man vornehmlich folgende Sorten:

Sicilianischer Sumach von *Rhus coriaria*, olivengrün, theils fein gemahlen, theils nur gröblich gepulvert zuweilen in Fässern, mehr in Säcken oder Ballen im Gewicht bis zu  $1\frac{1}{2}$  Centnern verpackt vorkommend gilt als der beste, liefert etwas hellere Extracte als die übrigen Sumachsorten. Die geschätzteste Qualität des sicilianischen Sumachs ist der von Miltello, eine ihm nahekommende ist der Sumach aus dem Val di Noto bei Alcamo kommende. Der Hauptausfuhrplatz ist Palermo. Er wird auf Sicilien an verschiedenen Orten, Girgenti, Termini, Montreal, in Menge angepflanzt und sorgfältig zubereitet, was durch Trocknen der abgeschnittenen kleinen Zweige und Schosse an der Sonne, Schlagen der trocknen Pflanzentheile mit Stäben, um die Blätter zu trennen, Sammeln und Zerreiben der letztern auf Mühlesteinen geschieht.

Spanischer Sumach, meist feinmehlig, seltner grob, kommt dem sicilianischen an Güte sehr nahe, hat wie jener einen aromatischen, nicht unangenehmen Geruch und zusammenziehenden bitterlichen Geschmack. Die vorkommenden Bezeichnungen sind Priego, Ballabolib, Malaga und Molina, wird in Fässern bis zu 8 Centnern Inhalt versandt.

Französischer und portugiesischer Sumach. Der französische Sumach wird theils im Süden: Montpellier, Avignon, theils im Elsaß gepflanzt. Unter dem Namen provencalischer (zuweilen falscher) *Sumac* kommt solcher vor, der aus *Coriaria myrtifolia* gewonnen ist. Der echte französische Sumach findet sich bezeichnet *Sumac Fauvis* beste, *Dowjon* und *Redon* mittlere und *Sumac Padis* geringere Waare. Vom falschen Sumach kommt eine gute Sorte, *Nerde* oder *Dorzere* genannt, und eine mittlere, *Redon*, *Padis* und *Roux* vor. Letzterer wird meist nur in der Gerberei gebraucht.

Italienischer, Triestiner oder venetianischer Sumach, von *Rhus cotinus*, mehr grünlich gelb, gröber und feiner vorkommend. Für die beste Qualität wird gehalten der Sarozsche (Name des Fabrikanten). Er findet sich in ganz Oberitalien, Istrien, Ungarn, Dalmatien. Verpackt in Säcken von 3 Ctn. Gewicht.

Bayerischer Sumach von *Tamarix Germanica*, graugrünlich, an der Donau cultivirt, wird für geringer gehalten als die vorigen.

Tyroler Sumach aus Wälschtyrol, im Etschthal besonders angebaut, kommt dem italienischen gleich.

4) Rinden. Die Eichenrinde, welche bekanntlich ihres Gerbsäuregehaltes wegen in der Gerberei gebraucht wird, sowie

die Kastanienrinde, von der *Koßkastanie*, *Aesculus hippocastanum*, haben beide auch in der Färberei Verwendung, jedoch nicht direct, sondern indem aus denselben Extracte gewonnen werden. Als Handelsartikel spielt die erstere eine nur für die Gerberei wichtige Rolle, die letztere viel weniger. Bei der Gerberei wird eingehend von der Eichenrinde die Rinde sein.

Soga- oder Couarinde, Zoga. Eine meist aus Java exportirte, wahrscheinlich der *Rhizophora Candel* angehörende, erst seit wenigen Jahren im europäischen Handel vorkommende Rinde. Dieselbe ist rothbraun, etwas mehr ins Röthliche ziehend als alte Chinarinden, dieser übrigens ziemlich ähnlich. Zuweilen kommt sie  $\frac{1}{2}$  Zoll dick, zuweilen stärker vor, doch giebt es auch Stücke von nur 2 bis 3 Linien Dike. Sie liefert beim Auskochen mit Wasser gegen 30 Proc. trocknen Extracts von brauner Farbe. Weingeist zieht sie leichter aus als Wasser, und die weingeistige Lösung wird durch Wasser gefällt. Verdünnte Alkalien bewirken ebenfalls eine tiefbraune, durch Säuren fällbare Lösung. Starke Essigsäure löst ebenfalls das Extract. Leimlösung wird durch das wässerige Extract röthlich, Eisenchlorid schwarzgrün, einfach chromsaures Kali rehbraun gefällt. Mit Mineralsäuren erwärmt wird das braune Extract kirschroth. Bei der trocknen Destillation wird etwas Pyrogallussäure erhalten.

5) Bablah und Dividivi. Diese beiden Drogen sind Schoten.

Bablah, seltner Nebheb, heißt die Frucht sammt Hülse von mehreren Mimosenarten, deren Vaterland theils Ostindien, theils Afrika ist. Man unterscheidet ägyptische oder Senegalbablah, die von *Acacia nilotica* Del. abstammen soll, und ostindische Bablah, von *Acacia Bambolah* Roxb. herkommend. Die Hülsen der ersteren kommen gewöhnlich zerbrochen in einsamigen Stücken vor, sie sind sonst plattgedrückt, glatt perlchnurartig, die Samen elliptisch. Die Länge der ganzen Schote beträgt 3 bis 4 Zoll, die Breite  $\frac{1}{2}$  Zoll ungefähr. Die ostindische Bablah, auch zuweilen Javabablah genannt, hat flache einsächerige, zwei- bis vier-samige Hülsen, die im Umkreise der Samen erweitert, dazwischen etwas eingeschnürt sind, die Farbe ist graubraun, mit einem staubartigen Filz bedeckt. Die Samen sind kreisrund, scheibenartig plattgedrückt, braun glatt und sehr hart. Dieselbe soll an kochendes Wasser 49 Proc. abgeben. Veier fand in ostindischer Bablah 16 Proc. Gerbsäure und 4 Proc. Gallussäure.

Dividivi, Bibibibi, sind die Hülsen von *Caesalpinia coriaria* Willd., aus Südamerika zu uns gebracht. Dieselben sind flach zusammengedrückt, gewöhnlich aufgerollt, oft S-förmig, 2 bis 3 Zoll lang,  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Zoll breit, aber nur 1 Linie dick, äußerlich glänzend dunkelbraun, innen ockergelb, und enthalten nur wenige, 3 bis 5 flache Samen, oft wurmförmig.

6) Myrobolanen, Myrobolani, sind Früchte theils von *Phyllanthus*arten, theils von *Terminalia*, die aus Ostindien eingeführt werden. Die gelben (von

*Terminalia Chebula*), welches die häufigst vorkommende Sorte ist, sind länglich, von rundem Querschnitt, beinahe einen Zoll lang, etwas runzlig, haben eine nur untergeordnete Rolle in der Färberei.

7) Seerosenwurzel, Nempnar, ist die gewöhnlich getrocknet und in Scheiben zerschnitten vorkommende Wurzel von *Nymphaea alba* oder *Nuphar luteum* L. Die weiße Seerosenwurzel von *Nymphaea alba* ist die gebräuchlichere. Sie findet sich in Scheiben von 1 bis 1½ Zoll Durchmesser, dunkelbraun von Farbe, hart, auf frischer Schnittfläche gelbbraun. Ist nicht mehr viel in Gebrauch.

8) Catechu, Katchu, Cachou, Catochu, Terra japonica, ist das eingedickte Extract mehrerer Bäume aus den Familien der Palmen, Mimosen und Einhornaceen (cato = Baum, ohu = Saft). Man unterscheidet drei Hauptsorten:

Bombay-Catechu, von *Areca Catochu*, nach den Einen aus dem von Rinde und Splint befreiten Kernholz, nach den Anderen aus den Früchten durch Auskochen mit Wasser, Abgießen und Eindampfen der Flüssigkeit erhalten. Eine bessere Sorte Catechu soll aus den ersten, eine geringere aus den späteren Auszügen bereitet werden, wech letztere Coury im Lande selbst benannt werde. Das Bombay-Catechu kommt in großen unregelmäßigen Brocken von dunkelbrauner Farbe und glänzendem Bruch im Handel vor. Es ist öfter mit Pflanzentheilen, z. B. Reishülften, gemischt. Es löst sich größtentheils in kaltem, fast gänzlich in kochendem Wasser.

Bengal-Catechu. In ähnlicher Weise wie das vorige aus Theilen der *Mimosa catochu*, Zweigen, Hülften u. s. w. bereitet. Es hat eine ziemlich heller braune Farbe als das Bombay-Catechu, ist specifisch leichter, hat weniger glänzenden Bruch, giebt an kaltes Wasser weniger ab als Bombay-Catechu, wird aber von kochendem ebenfalls fast gänzlich gelöst.

Gambir-Catechu, Gutta Gambir, soll aus *Uncaria* (*Nauclea*) Gambir erhalten werden. Charakteristisch für dasselbe ist, daß es in Würfeln geformt ist. Diese haben Durchmesser von etwa 1 bis 1¼ Zoll, sind braun, innerlich hellgelbbraun und matt erdig von Ansehen. Es wird von kaltem Wasser wenig, von heißem aber ebenfalls fast vollständig gelöst.

Rubisches oder ägyptisches Catechu kommt sehr wenig im Handel vor.

Sogenanntes Neucatechu soll aus Rinden von Eiefern, Fichten und Tannen bereitet und in formlosen Stücken von fast schwarzer Farbe und starkem Glanze als Surrogat des echten ostindischen Catechus in den Handel gebracht werden.

Die drei ersten obengenannten Catechusorten lösen sich fast ohne Rückstand in Weingeist, haben abstringirenden, zugleich süßlichen Geschmack. Sie sind durch Wärme weich, dickflüssig zu machen. Bei der Destillation wird eine stets nicht große Menge Brenzcatechin erhalten (s. unten). Der in kaltem Wasser ausziehbare Theil besteht hauptsächlich aus Catechugersäure (s. unten), der nur in heißem Wasser lösliche aus Catechin, Catechusäure (s. unten). Die Untersuchungen über die relativen Mengenverhältnisse des einen zu dem anderen Bestandtheile bedürfen der Wiederholung. Das Bombay-Catechu enthält nach gewöhnlicher Meinung mehr Catechugersäure. Man giebt an, das Gambir- und Bengal-Catechu lassen sich durch Erwärmen und Einkneten von ¾ bis 1 Proc. doppelt-

chromsaurem Kali in das harte braune Bombay-Catechu umzuwandeln, was indess wahrscheinlich auf Täuschung beruht.

Anderer gerbstoffhaltige Substanzen, die sich in vereinzeltten Vorschriften für Färberei finden, wie Kino, Tormentillwurzel, Granatschalen u. s. w., haben nur sehr untergeordnete Bedeutung und würden ohne Zweifel durch eine der obigen ersetzt werden können.

Die Gerbstoffe, Gerbstoffe und die davon abgeleiteten chemischen Verbindungen, die in der Färberei in Frage kommen.

Es ist oben S. 182 angegeben worden, daß die Gerbstoffe bei mannigfacher Aehnlichkeit ihres chemischen Verhaltens Unterschiede zeigen beim Zusammenbringen mit Eisensalzen, indem die einen derselben diese schwarzblau, die anderen schwarzgrün färben. Hierauf hatte man seiner Zeit eine Eintheilung in eisenbläuende und eisengrünende Gerbstoffe gegründet. Obgleich in dem Verhalten dieser Substanzen gegen Eisensalze eine hauptsächlichste Anwendung derselben liegt, und jene Eintheilung demnach für den Färber einen gewissen praktischen Sinn hat, so ist sie doch nicht durchführbar, weil die genannte Färbung dieser Salze nicht sowohl von den Gerbstoffen selbst, als von gewissen Nebenbedingungen abhängt.

Man kann die dunkelgrüne Flüssigkeit, die erhalten wird, durch Mischung eines Eisenoxydsalzes mit einem sogenannten eisengrünenden Gerbstoff in dunkelblau überführen, wenn man derselben ganz allmählig eine verdünnte Alkalilösung zusetzt. Säurezusatz bringt wieder die grüne Färbung hervor. Ferner liefern die eisengrünenden Gerbstoffe mit essigsaurem Eisenoxyd, oder auch mit anderen Eisenoxydsalzen nach Zusatz von essigsaurem Bleioxyd blauschwarze Lösungen. Immerhin aber bleiben noch Unterschiede zwischen der einen und der andern Reihe von Gerbstoffen, die eisengrünenden liefern z. B. keine brauchbaren Schreibintimen. Auch ist die schwarzblaue Färbung, die in den grünen Flüssigkeitsmischungen, sei es durch verdünntes Alkali, sei es durch essigsaure Salze, hervorgebracht wird, nicht ganz gleich derjenigen, welche man mit eisenbläuenden Gerbstoffen erhält.

Das deutlichste, wenn auch in einigen Fällen noch nicht genau constatirte Unterscheidungsmerkmal der verschiedenen Gerbstoffe möchte in ihrem Verhalten bei der trocknen Destillation zu finden sein. Die einen — und zwar sind dies vorzugsweise die eisengrünenden aus Catechu-, Kino-, Tannen- und Fichtenrinde, Chinarinden, Tormentillwurzel — liefern hierbei Brenzcatechin, während die anderen — eisenbläuenden, aus Galläpfeln, Eichenrinde, Sumach, Theeblättern (*Thea Bohea*) — nach einigen Chemikern sämmtlich, nach anderen in großer Mehrzahl Pyrogallussäure liefern.

Wäre auch diese Classification ganz zweifellos durchgeführt, so daß die einen der gerbenden Substanzen das eine, alle anderen das andere Verhalten zeigten, so bleiben immerhin zwischen den einzelnen noch Differenzen des Verhaltens, die indess vielleicht auf Verunreinigungen zurückführbar sind, was bei Substanzen, für deren Reinheit sehr wenig äußere oder physikalische Merkmale gegeben sind, sehr leicht vorkommt.

Am besten gekannt sind von den unmittelbar in den oben aufgeführten Rohmaterialien vorkommenden Säuren die Gallusgerbstoffsäure und Gallussäure und die Catechugerbstoffsäure und Catechusäure. Sie und einige Derivate derselben, sowie

einige Modificationen, die in einzelnen Pflanzen als präexistirend sich finden sollen, sind die für die Technik des Färbers und Druckers erheblichsten Körper, in deren nähere Betrachtung wir einzugehen haben.

Galläpfelgerbstäure, Gallusgerbstäure, Tannin, Acidum tannicum, acide tannique, tannic acid. Nach Einigen: Eichengerbstäure, acidum quercitanicum, kommt unzweifelhaft vor in den Eichengalläpfeln, den chinesischen Galläpfeln und dem Sumach. Die Gerbstäure der Eichenrinde wird von Berzelius für identisch mit Gallusgerbstäure angesehen, Stenhouse findet, sie sei verschieden von dieser.

Die Galläpfel sind das geeignetste Material zur Darstellung der Galläpfelgerbstäure. Die neueren Darstellungsmethoden laufen mit wenig Ausnahmen darauf hinaus, gepulvertes Galläpfel mit rohem Aether (Aether, der nicht frei von Weingeist und Wasser ist) auszugiehen. In der Regel wird für diese Extraction der sogenannte Deplacirungsapparat von Pelouze empfohlen, ein birnförmiges hohles Glas oben mit Oeffnung für einen Pfropf versehen und nach unten zu einer Röhre verlängert, die in eine untergestellte Flasche gesteckt wird. Auf einen lockern Baumwollepausch bringt man zuerst das Galläpfelpulver, dann den Aether, läßt bei verschlossenem Pfropf einige Zeit lang digeriren, dann ablaufen und wiederholt den Aetheraufguß so lange als etwas ausgezogen wird.

Die Mengenverhältnisse der Flüssigkeit und des Galläpfelpulvers zu dieser Extraction werden verschieden angegeben.

Nach einer Vorschrift von Mohr werden gleiche Maßtheile Aether und 80procentiger Weingeist aufgegossen und das Drei- und Einhalbfache von dieser Flüssigkeit für ein Theil Galläpfel angewendet.

Brandes stellt sich ein Flüssigkeitsgemisch dar aus 12 Thln. Aether, 3 Thln. Weingeist von 85 Proc. und 1 Thl. Wasser, gießt davon die Hälfte auf ein gleiches Gewicht Galläpfel, mischt gut, bringt in den Deplacirungsapparat, gießt die andere Hälfte der Flüssigkeit dazu, läßt 5 bis 6 Stunden digeriren, läßt ablaufen und verdrängt die in den Galläpfeln hängen bleibende Flüssigkeit durch etwa die Hälfte ihres Gewichtes Wasser.

Nach Guibourt ist auf 100 Gewichtstheile Galläpfel 300 Thle. Aether und 20 Thle. Weingeist von 69 Proc. zu geben, nach einiger Zeit ablaufen zu lassen, ein zweites und darauf ein drittes Mal dieselbe Menge Flüssigkeit zuzugießen, dann noch ein oder zwei Mal mit reinem Aether auszugiehen, die abgelaufenen Flüssigkeiten zu mengen und etwa 8 Tage stehen zu lassen.

Es bilden sich bei diesen Extractionen, falls nicht zuviel Alkohol angewendet worden ist, zwei Schichten (bei dem Mohr'schen Verfahren also nur eine), von welchen die obere dünnflüssige abgehoben, die untere syrupartige behufs der Gewinnung der Gerbstäure verdunstet wird. Die Gerbstäure durch solche einfache Extraction gewonnen ist nicht rein. Guibourt übergießt den gut getrockneten gepulverten Rückstand mit gleichem Gewicht Wasser und doppeltem Gewicht Aether, die vorher gemischt wurden, wobei sich drei Schichten bilden sollen, deren oberste Aether, die mittlere eine Lösung von Gallusäure und etwas Gerbstäure enthalten soll, während in der untersten syrupartigen die meiste Gerbstäure sich findet, die nach dem Verdunsten gereinigt zurückbleibt.

Die Trommel macht in der Minute 5 bis 7 Umdrehungen um ihre Axe. Man ist im Stande, in 24 Stunden 12 bis 16 Pfund Indigo auf einen hohen Grad seiner Zertheilung zu bringen.

## F. Die in der Färberei und dem Zeugdruck dienenden Gerbstoffe.

32 In vielen Pflanzen, und zwar in den verschiedensten Pflanzentheilen, Holz, Rinden, Blattstielen, Blättern, namentlich in einigen zum Organismus der Pflanzen nicht gehörenden Blattausschwitzungen, in Früchten und in Ausschwitzungen der Stämme, finden sich Stoffe, deren allgemeiner Charakter ist, daß sie herben, zusammenziehenden Geschmack haben, schwach sauer auf Pflanzenfarben reagiren ohne sauer zu schmecken, daß sie in Lösung Eiweiß- und Leimlösung fällen, mit thierischer Haut zusammengebracht Leder geben und meist nicht krystallisirt erhalten werden können. Man nennt diese gemeinschaftlich, trotz mannigfacher äußerer und chemischer Verschiedenheiten, Gerbstoffe. Dieselben geben mit gewissen metallischen Salzlösungen Niederschläge so charakteristischer Art, z. B. mit Eisensalzen schwarzblaue oder grünlichschwarze, daß sie deshalb Anwendung in der Färberei finden und unter den Farbmaterialien abgehandelt werden müssen. Wir betrachten zuerst die Rohstoffe.

1) Galläpfel, Gallus, Gallae, Noix de Galles, Nut gall., sind in Folge des Stiches eines Insectes an Zweigen oder Blattstielen gebildete, erhärtete Ausschwitzungen. Es sind zwei wesentlich von einander unterschiedene Arten zu nennen.

a) Eichgalläpfel finden sich an den zarten Zweigen oder Blattstielen mehrerer Eichenarten, am reichlichsten an *Quercus infectoria*, der Färbereiche, die in Ostindien, Persien und der Levante einheimisch ist, und *Quercus cerris* oder *Quercus austriaca*, der österreichischen oder burgundischen Eiche, einer Species, die in Ungarn, Oberitalien und in mehreren Gegenden Südeuropas vorkommt. Das Insect, welches die zarten Pflanzentheile ansticht, ist die Gallwespe (*Cynips quercus*).

Das Thierchen legt in die mit dem Legestachel gemachte Oeffnung fein Ei. Der ausquillende Saft umhüllt dasselbe lagenweise und bildet den Gallapfel. Die ausgewachsene Larve zerfrisst die Hülle und kriecht aus der erzeugten Oeffnung aus.

Man unterscheidet zwei Sorten Galläpfel, die gewöhnlich mit dem Namen „schwarze“ und „weiße“ bezeichnet werden. Die schwarzen Galläpfel (*galle noire*, *blau galle*) sind die dunkel graugrünen, gewöhnlich kleineren und specifisch schwereren. Sie sind gefüllt, in der Regel enthalten sie noch das Insect oder dessen Larve. Die weißen (*galle fausse* ou *blanche*) sind gelblichgrau, gewöhnlich hohl, zeigen meist eine kleine, stecknadelkopfgroße Oeffnung, durch welche das Thierchen entwichen ist. Man hält die schwarzen für die gerbsäurereichen.

Die Form der Galläpfel ist im Ganzen kugelig, an den meisten zeigen sich Höcker, ihre Größe wechselt von der einer kleinen Haselnuß bis zu der einer kleinen Pflaume.

Die Galläpfel südlicher Länder sind mehr geschätzt als die nördlicher.



Als die besten gelten:

Die Aleppogalläpfel, die über Aleppo aus Persien und Ostindien kommen; sie sind meist kleiner, dunkler, fester als die europäischen Sorten, doch kommen auch unter ihnen hellere, leichtere vor, die weniger Werth haben.

Türkische Galläpfel, heißen auch levantische, Smyrnaer oder natolische, kommen den aleppischen am nächsten, sind jedoch im Ganzen minder geschätzt.

Istrianer Gallus, Triestiner oder Dalmatiner Gallus, kommen von der Halbinsel Istrien, sind minder fest und leichter als die vorigen.

Ungarische, slavonische, gelten als die geringste Sorte, sind weißlich gelblichgrau und haben meist eine ganz glatte Oberfläche.

Der für die Färberei wichtigste Bestandtheil der Galläpfel ist die Gerbstäure (Galläpfelgerbstäure, Tannin, s. unten) und die dieselbe stets begleitende aber nur in geringer Menge darin vorkommende Gallussäure.

H. Davy fand in den Galläpfeln 26,0 Proc. Gerbstäure und 6 Proc. Gallussäure  
 Guibourt " " " " 65,0 " " " 2 " "  
 nebst etwas Ellagsäure (s. unten).

Das Davy'sche Resultat ist wohl mit einer ganz geringen Gallusforte erhalten worden, denn gute Aleppogalläpfel können nach Mohr bis zu 70 Proc., nach Buchner sogar 75 Proc. Gerbstäure liefern. Durch Extraction fand Tod in folgenden Galläpfelforten Gerbstäuremengen, und zwar in:

	a) lufttrockner Substanz	b) vollkommen getrockneter Substanz
schwarze Smyrna . . . . .	33,450	37,339
grüne Smyrna . . . . .	53,750	60,056
weiße Smyrna . . . . .	60,565	63,367
schwarze Aleppo . . . . .	37,630	41,429
hellgrüne Aleppo . . . . .	48,550	53,124
weiße Aleppo . . . . .	59,360	65,303
Krongallen . . . . .	29,205	31,913
Buglieser . . . . .	40,001	42,564
Istrianer . . . . .	38,020	41,326

Nach dieser Untersuchung ruhte die allgemeine Meinung von dem höhern Werthe der schwarzen Galläpfel gegenüber den hellen, und der Aleppogalläpfel gegen die Smyrnagalläpfel auf sehr unsicherer Basis.

Außer diesen beiden Säuren bestehen die Galläpfel aus etwas Holzfasern, ziemlich viel Feuchtigkeit, Schleim und brauner Extractivsubstanz, mehreren Salzen, auch hat Guibourt Stärkemehl und Gummi darin gefunden.

b) Chinesische Galläpfel. Diese früher in Europa wenig bekannte Droge unterscheidet sich von den Eichgalläpfeln dadurch, daß die Pflanze, worauf sie entstanden ist, jedenfalls keine Eiche, sondern wahrscheinlich eine Rhusart, und vielleicht Rhus semialata ist. Das Insect, durch dessen Stich sie entstehen, ist, wie man aus Trümmern desselben, die sich nicht selten in den Galläpfeln eingeschlossen finden, schließen kann, eine Aphidee, eine Blattlaus, und zwar aus der Gattung Cermes. Die Entstehungsweise des chinesischen Gallus ist demnach derjenigen des Eichengallus ganz analog.

Die Form des chinesischen Gallus ist aber höchst verschieden von der des Eichengallapfels. Ersterer ist stets länglich und meist plattgedrückt, hat zuweilen nur die Größe eines Pfirsichkernes, die aber auch oft die einer Georginenknolle erreicht, im Aussehen hat dieselbe Aehnlichkeit mit einer Wasseruß (*Trapa natans*), die Farbe des chinesischen Gallus ist graugelb, er ist stets mit einem zarten Haarsaum überkleidet und unregelmäßig, namentlich gegen die Spitzen hin höderig aufgetrieben. An dem einen spitzen Ende findet sich zuweilen ein Stiel. Die Dicke der Wände beträgt durchschnittlich  $\frac{1}{2}$  Linie, die Substanz ist spröde, hart, zerreiblich, gelblich, glänzend.

Die chinesischen Galläpfel sind mit dem übereinstimmenden Resultate untersucht worden, daß sie an Gerbsäure sehr reich und den besten aleppischen Galläpfeln gleichkommen, ja diese noch um etwas übertreffen. Folgende Analysen mögen dies erläutern und zugleich einigen Begriff von der Zusammensetzung der ganzen Substanz geben.

Analyse von Stein.		Analyse von Bley.	
Gallusgerbsäure . . . . .	69,139	Gallusgerbsäure . . . . .	69,00
Anderer Gerbstoffe . . . . .	4,000	Gallussäure und Extract . . . . .	4,00
Grünes verseifbares Fett . . . . .	0,972	Harz und Fett . . . . .	3,00
Stärke-mehl . . . . .	8,196	Stärke-mehl . . . . .	7,35
Holz-faser . . . . .	4,898	Holz-faser . . . . .	8,65
Wasser . . . . .	12,960	Wasser . . . . .	8,00
	100,165		100,00

Analyse von L. A. Buchner jun.

Gerbsäure . . . . .	76,97
Brauner Extractivstoff in Alkohol löslich . . . . .	0,87
Harz und Fett . . . . .	2,38
Gummiartiger Extractivstoff . . . . .	5,94
Stärke-mehl und Pflanzenfaser . . . . .	13,82
	99,98

Buchner's Analyse bezieht sich auf vollkommen getrocknete Substanz, die von Bley und Stein auf lufttrockene Waare; es stimmen daher die gefundenen Gehalte an Gerbsäure ziemlich überein, denn auf ganz trockne Substanz berechnet beträgt in der Stein'schen Analyse der Gerbsäuregehalt 79.43 Proc., in der Bley'schen 75 Proc.

2) Knopperrn (*galles a bonnet*, *acorn galls*) sind Auswüchse, durch den Stich eines ähnlichen Insectes wie die gewöhnliche Gallwespe in den Kelch gewisser Eichenarten erzeugt.

a) Die gewöhnlichen Knopperrn kommen von der Zerreiche (*Quercus cerris*), siehe oben bei Galläpfeln. Dieses Product besteht aus unförmig höderigen, stachelichten, oft ziemlich großen dichten, graubraunen Brocken. Oft schließt diese Masse die Eichelkronen noch ein. Sie kommen aus Mähren, Ungarn, Krain, Slavonien, Griechenland und mehreren Inseln des griechischen Archipels.

b) Die levantischen Knopperrn, Akerdoppen oder Baloneen (*Vonalides*), sind die Fruchtschalen und Kelche der Frucht von *Quercus aegilops* L., der Knoppereiche oder Ziegenbarteiche, die auf den ionischen Inseln und in der Levante

ziemlich viel vorkommt. Diese Kelche haben Durchmesser bis  $1\frac{1}{2}$  Zoll, sind mit Schuppen bedeckt, die äußerlich mit einem gelblich weißen Flaum bekleidet sind. Oft ist die Eichel selbst noch im Kelch. Die Sorten, welche von der Balonee vorkommen, sind:  $\alpha$ ) Smyrna, darunter Camota und Andante;  $\beta$ ) Morea, darunter Braicio di Raina und Missolonghi. Die Feststellung des vergleichungsweisen Werthes dieser Sorten ist nicht sicher. Sie enthalten alle auch die Galläpfelgerbsäure, und sollen oft reicher daran sein als die Galläpfel.

3) Der Sumach, Schmac, Sumac, Sumach, besteht aus den zerriebenen Blättern und Blattstielen verschiedener Bäume und Sträucher, namentlich aus der Familie der Terebinthaceen angehörenden Gattung Rhus. Es sind wesentlich zwei Specien dieser Gattung, welche den Sumach liefern, Rhus coriaria, Berbersumach, und Rhus cotinus, Perrückenbaum. Zuweilen unterscheidet man den von ersterer Pflanze stammenden Sumach als echten, und nennt den vom Perrückenbaum kommenden den unechten. Damit kann aber nicht gemeint sein, daß der erstere den letztern an Qualität übertreffe, sie sind vielmehr, obgleich gute und geringe Sorten des einen wie des andern vorkommen, als ziemlich gleich zu betrachten. Im Handel trifft man vornämlich folgende Sorten:

Sicilianischer Sumach von Rhus coriaria, olivengrün, theils fein gemahlen, theils nur gröblich gepulvert zuweilen in Fässern, mehr in Säcken oder Ballen im Gewicht bis zu  $1\frac{1}{2}$  Centnern verpackt vorkommend gilt als der beste, liefert etwas hellere Extracte als die übrigen Sumachsorten. Die geschätzteste Qualität des sicilianischen Sumachs ist der von Militello, eine ihm nahekommende ist der Sumach aus dem Val di Noto bei Alcamo kommende. Der Hauptausfuhrplatz ist Palermo. Er wird auf Sicilien an verschiedenen Orten, Girgenti, Termini, Montreal, in Menge angepflanzt und sorgfältig zubereitet, was durch Trocknen der abge schnittenen kleinen Zweige und Schosse an der Sonne, Schlagen der trocknen Pflanzentheile mit Stäben, um die Blätter zu trennen, Sammeln und Zerreiben der letztern auf Mählsteinen geschieht.

Spanischer Sumach, meist feinemehlig, seltner grob, kommt dem sicilianischen an Güte sehr nahe, hat wie jener einen aromatischen, nicht unangenehmen Geruch und zusammenziehenden bitterlichen Geschmack. Die vorkommenden Bezeichnungen sind Priego, Ballabolid, Malaga und Molina, wird in Fässern bis zu 8 Centnern Inhalt versandt.

Französischer und portugiesischer Sumach. Der französische Sumach wird theils im Süden: Montpellier, Avignon, theils im Elsaß gepflanzt. Unter dem Namen provencalischer (zuweilen falscher) Sumac kommt solcher vor, der aus Coriaria myrtifolia gewonnen ist. Der echte französische Sumach findet sich bezeichnet Sumac Fauvis beste, Dowjon und Redon mittlere und Sumac Padis geringere Waare. Vom falschen Sumach kommt eine gute Sorte, Nerds oder Dorzoro genannt, und eine mittlere, Redon, Padis und Roux vor. Letzterer wird meist nur in der Gerberei gebraucht.

Italienischer, Triestiner oder venetianischer Sumach, von Rhus cotinus, mehr grünlich gelb, gröber und feiner vorkommend. Für die beste Qualität wird gehalten der Sarkoz'sche (Name des Fabrikanten). Er findet sich in ganz Oberitalien, Istrien, Ungarn, Dalmatien. Verpackt in Säcken von 3 Ctn. Gewicht.

Bayerischer Sumach von *Tamarix Germanica*, graugrünlich, an der Donau cultivirt, wird für geringer gehalten als die vorigen.

Tyroler Sumach aus *Wälschtyrol*, im Etschthal besonders angebaut, kommt dem italienischen gleich.

4) Rinden. Die Eichenrinde, welche bekanntlich ihres Gerbsäuregehaltes wegen in der Gerberei gebraucht wird, sowie

die Kastanienrinde, von der *Kopkastanie*, *Aesculus hippocastanum*, haben beide auch in der Färberei Verwendung, jedoch nicht direct, sondern indem aus denselben Extracte gewonnen werden. Als Handelsartikel spielt die erstere eine nur für die Gerberei wichtige Rolle, die letztere viel weniger. Bei der Gerberei wird eingehend von der Eichenrinde die Rede sein.

Soga- oder Couarinde, Zoga. Eine meist aus Java exportirte, wahrscheinlich der *Rhizophora Canale* angehörende, erst seit wenigen Jahren im europäischen Handel vorkommende Rinde. Dieselbe ist rothbraun, etwas mehr ins Röthliche ziehend als alte Chinarinden, dieser übrigens ziemlich ähnlich. Zuweilen kommt sie  $\frac{1}{2}$  Zoll dick, zuweilen stärker vor, doch giebt es auch Stücke von nur 2 bis 3 Linien Dicke. Sie liefert beim Auskochen mit Wasser gegen 30 Proc. trocknen Extracts von brauner Farbe. Weingeist zieht sie leichter aus als Wasser, und die weingeistige Lösung wird durch Wasser gefällt. Verdünnte Alkalien bewirken ebenfalls eine tiefbraune, durch Säuren fällbare Lösung. Starke Essigsäure löst ebenfalls das Extract. Leimlösung wird durch das wässrige Extract röthlich, Eisenchlorid schwarzgrün, einfach chromsaures Kali rehbraun gefällt. Mit Mineralsäuren erwärmt wird das braune Extract kirschroth. Bei der trocknen Destillation wird etwas Pyrogallussäure erhalten.

5) Bablah und Dividivi. Diese beiden Drogen sind Schoten.

Bablah, seltner Nebheb, heißt die Frucht sammt Hülsen von mehreren Mimosenarten, deren Vaterland theils Ostindien, theils Afrika ist. Man unterscheidet ägyptische oder Senegalbablah, die von *Acacia nilotica* Del. abstammen soll, und ostindische Bablah, von *Acacia Bambolah* Roxb. herkommend. Die Hülsen der ersteren kommen gewöhnlich zerbrochen in einsamigen Stücken vor, sie sind sonst plattgedrückt, glatt perlschnurartig, die Samen elliptisch. Die Länge der ganzen Schote beträgt 3 bis 4 Zoll, die Breite  $\frac{1}{2}$  Zoll ungefähr. Die ostindische Bablah, auch zuweilen Javabablah genannt, hat flache einsamige, zwei- bis vierfamige Hülsen, die im Umkreise der Samen erweitert, dazwischen etwas eingeschnürt sind, die Farbe ist graubraun, mit einem staubartigen Filz bedeckt. Die Samen sind kreisrund, scheibenartig plattgedrückt, braun glatt und sehr hart. Dieselbe soll an kochendes Wasser 49 Proc. abgeben. Deier fand in ostindischer Bablah 16 Proc. Gerbsäure und 4 Proc. Gallussäure.

Dividivi, Sibidibi, sind die Hülsen von *Caesalpinia coriaria* Willd., aus Südamerika zu uns gebracht. Dieselben sind flach zusammengedrückt, gewöhnlich aufgerollt, oft S-förmig, 2 bis 3 Zoll lang,  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Zoll breit, aber nur 1 Linie dick, äußerlich glänzend dunkelbraun, innen ockergelb, und enthalten nur wenige, 3 bis 5 flache Samen, oft wurmförmig.

6) Myrobolanen, Myrobolani, sind Früchte theils von *Phyllanthus*arten, theils von *Terminalia*, die aus Ostindien eingeführt werden. Die gelben (von

*Terminalia Chebula*), welches die häufigst vorkommende Sorte ist, sind länglich, von rundem Querschnitt, beinahe einen Zoll lang, etwas runzlig, haben eine nur untergeordnete Rolle in der Färberei.

7) Seerosenwurzel, *Nenuphar*, ist die gewöhnlich getrocknet und in Scheiben zerschnitten vorkommende Wurzel von *Nymphaea alba* oder *Nuphar luteum* L. Die weiße Seerosenwurzel von *Nymphaea alba* ist die gebräuchlichere. Sie findet sich in Scheiben von 1 bis 1½ Zoll Durchmesser, dunkelbraun von Farbe, hart, auf frischer Schnittfläche gelbbraun. Ist nicht mehr viel in Gebrauch.

8) *Catechu*, *Katechu*, *Caohou*, *Catechu*, *Terra japonica*, ist das eingedickte Extract mehrerer Bäume aus den Familien der Palmen, Mimosen und *Einchonaceen* (*cato* = Baum, *ohu* = Saft). Man unterscheidet drei Hauptsorten:

*Bombay-Catechu*, von *Areca Catechu*, nach den Einen aus dem Rinde und Splint befreiten Kernholz, nach den Anderen aus den Früchten durch Auskochen mit Wasser, Abgießen und Eindampfen der Flüssigkeit erhalten. Eine bessere Sorte *Catechu* soll aus den ersten, eine geringere aus den späteren Anszügen bereitet werden, welche letztere *Coury* im Lande selbst benannt werde. Das *Bombay-Catechu* kommt in großen unregelmäßigen Brocken von dunkelbrauner Farbe und glänzendem Bruch im Handel vor. Es ist öfter mit Pflanzentheilen, z. B. Reiskülsen, gemischt. Es löst sich größtentheils in kaltem, fast gänzlich in kochendem Wasser.

*Bengal-Catechu*. In ähnlicher Weise wie das vorige aus Theilen der *Mimosa catechu*, Zweigen, Stülzen u. s. w. bereitet. Es hat eine ziemlich heller braune Farbe als das *Bombay-Catechu*, ist specifisch leichter, hat weniger glänzenden Bruch, giebt an kaltes Wasser weniger ab als *Bombay-Catechu*, wird aber von kochendem ebenfalls fast gänzlich gelöst.

*Gambir-Catechu*, *Gutta Gambir*, soll aus *Uncaria* (*Nauclea*) *Gambir* erhalten werden. Charakteristisch für dasselbe ist, daß es in Würfeln geformt ist. Diese haben Durchmesser von etwa 1 bis 1¼ Zoll, sind braun, innerlich hellgelbbraun und matt erdig von Ansehen. Es wird von kaltem Wasser wenig, von heißem aber ebenfalls fast vollständig gelöst.

*Rubisches* oder *ägyptisches Catechu* kommt sehr wenig im Handel vor.

Sogenanntes *Neucatechu* soll aus Rinden von Eiefern, Fichten und Tannen bereitet und in formlosen Stücken von fast schwarzer Farbe und starkem Glanze als Surrogat des echten ostindischen *Catechus* in den Handel gebracht werden.

Die drei ersten obengenannten *Catechusorten* lösen sich fast ohne Rückstand in Weingeist, haben abstringirenden, zugleich süßlichen Geschmack. Sie sind durch Wärme weich, dickflüssig zu machen. Bei der Destillation wird eine stets nicht große Menge *Brenzcatechin* erhalten (s. unten). Der in kaltem Wasser ausziehbare Theil besteht hauptsächlich aus *Catechingerbstsäure* (s. unten), der nur in heißem Wasser lösliche aus *Catechin*, *Catechusäure* (s. unten). Die Untersuchungen über die relativen Mengenverhältnisse des einen zu dem anderen Bestandtheile bedürfen der Wiederholung. Das *Bombay-Catechu* enthält nach gewöhnlicher Meinung mehr *Catechingerbstsäure*. Man giebt an, das *Gambir-* und *Bengal-Catechu* lassen sich durch Erwärmen und Einkneten von ¾ bis 1 Proc. doppelt-

Chromsaurem Kali in das harte braune Bombay-Catechu umwandeln, was indess wahrscheinlich auf Täuschung beruht.

Anderer gerbsäurehaltige Substanzen, die sich in vereinzeltten Vorschriften für Färberei finden, wie Kino, Tormentillwurzel, Granatschalen u. s. w., haben nur sehr untergeordnete Bedeutung und würden ohne Zweifel durch eine der obigen ersetzt werden können.

Die Gerbsäuren, Gerbstoffe und die davon abgeleiteten chemischen Verbindungen, die in der Färberei in Frage kommen.

Es ist oben S. 182 angegeben worden, daß die Gerbstoffe bei mannigfacher Ähnlichkeit ihres chemischen Verhaltens Unterschiede zeigen beim Zusammenbringen mit Eisensalzen, indem die einen derselben diese schwarzblau, die anderen schwarzgrün färben. Hierauf hatte man seiner Zeit eine Eintheilung in eisenbläuende und eisengrünende Gerbstoffe gegründet. Obgleich in dem Verhalten dieser Substanzen gegen Eisensalze eine hauptsächlichste Anwendung derselben liegt, und jene Eintheilung demnach für den Färber einen gewissen praktischen Sinn hat, so ist sie doch nicht durchführbar, weil die genannte Färbung dieser Salze nicht sowohl von den Gerbstoffen selbst, als von gewissen Nebenbedingungen abhängt.

Man kann die dunkelgrüne Flüssigkeit, die erhalten wird, durch Mischung eines Eisenoxydsalzes mit einem sogenannten eisengrünenden Gerbstoff in dunkelblau überführen, wenn man derselben ganz allmählig eine verdünnte Alkalilösung zusetzt. Säurezusatz bringt wieder die grüne Färbung hervor. Ferner liefern die eisengrünenden Gerbstoffe mit essigsaurem Eisenoxyd, oder auch mit anderen Eisenoxydsalzen nach Zusatz von essigsaurem Bleioxyd blauschwarze Lösungen. Immerhin aber bleiben noch Unterschiede zwischen der einen und der andern Reihe von Gerbstoffen, die eisengrünenden liefern z. B. keine brauchbaren Schreibintjen. Auch ist die schwarzblaue Färbung, die in den grünen Flüssigkeitsmischungen, sei es durch verdünntes Alkali, sei es durch essigsaure Salze, hervorgebracht wird, nicht ganz gleich derjenigen, welche man mit eisenbläuenden Gerbstoffen erhält.

Das deutlichste, wenn auch in einigen Fällen noch nicht genau constatirte Unterscheidungsmerkmal der verschiedenen Gerbstoffe möchte in ihrem Verhalten bei der trocknen Destillation zu finden sein. Die einen — und zwar sind dies vorzugsweise die eisengrünenden aus Catechu-, Kino-, Tannen- und Fichtenrinde, Chinارينden, Tormentillwurzel — liefern hierbei Brenzcatechin, während die anderen — eisenbläuenden, aus Galläpfeln, Eichenrinde, Sumach, Theeblättern (*Thea Bohea*) — nach einigen Chemikern sämmtlich, nach anderen in großer Mehrzahl Pyrogallussäure liefern.

Wäre auch diese Classification ganz zweifellos durchgeführt, so daß die einen der gerbenden Substanzen das eine, alle anderen das andere Verhalten zeigten, so bleiben immerhin zwischen den einzelnen noch Differenzen des Verhaltens, die indess vielleicht auf Verunreinigungen zurückführbar sind, was bei Substanzen, für deren Reinheit sehr wenig äußere oder physikalische Merkmale gegeben sind, sehr leicht vorkommt.

Am besten gekannt sind von den unmittelbar in den oben aufgeführten Rohmaterialien vorkommenden Säuren die Gallusgerbsäure und Gallussäure und die Catechugerbsäure und Catechusäure. Sie und einige Derivate derselben, sowie

einige Modificationen, die in einzelnen Pflanzen als präexistirend sich finden sollen, sind die für die Technik des Färbers und Druckers erheblichsten Körper, in deren nähere Betrachtung wir einzugehen haben.

Galläpfelgerbstäure, Gallusgerbstäure, Tannin, Acidum tannicum, acide tannique, tannic acid. Nach Einigen: Eichengerbstäure, acidum quercitanicum, kommt unzweifelhaft vor in den Eichengalläpfeln, den chinesischen Galläpfeln und dem Sumach. Die Gerbstäure der Eicherrinde wird von Berzelius für identisch mit Gallusgerbstäure angesehen, Stenhouse findet, sie sei verschieden von dieser.

Die Galläpfel sind das geeignetste Material zur Darstellung der Galläpfelgerbstäure. Die neueren Darstellungsmethoden laufen mit wenig Ausnahmen darauf hinaus, gepulverte Galläpfel mit rohem Aether (Aether, der nicht frei von Weingeist und Wasser ist) auszuziehen. In der Regel wird für diese Extraction der sogenannte Deplacirungsapparat von Pelouze empfohlen, ein birnförmiges hohles Glas oben mit Oeffnung für einen Pfropf versehen und nach unten zu einer Röhre verlängert, die in eine untergestellte Flasche gesteckt wird. Auf einen lockern Baumwollepauß bringt man zuerst das Galläpfelpulver, dann den Aether, läßt bei verschlossenem Pfropf einige Zeit lang digeriren, dann ablaufen und wiederholt den Aetherausguß so lange als etwas ausgezogen wird.

Die Mengenverhältnisse der Flüssigkeit und des Galläpfelpulvers zu dieser Extraction werden verschiednen angegeben.

Nach einer Vorschrift von Mohr werden gleiche Maßtheile Aether und 80procentiger Weingeist aufgegossen und das Drei- und Einhalbfache von dieser Flüssigkeit für ein Theil Galläpfel angewendet.

Brandes stellt sich ein Flüssigkeitsgemisch dar aus 12 Thln. Aether, 3 Thln. Weingeist von 85 Proc. und 1 Thl. Wasser, gießt davon die Hälfte auf ein gleiches Gewicht Galläpfel, mischt gut, bringt in den Deplacirungsapparat, gießt die andere Hälfte der Flüssigkeit dazu, läßt 5 bis 6 Stunden digeriren, läßt ablaufen und verdrängt die in den Galläpfeln hängen bleibende Flüssigkeit durch etwa die Hälfte ihres Gewichtes Wasser.

Nach Guibourt ist auf 100 Gewichtstheile Galläpfel 300 Thle. Aether und 20 Thle. Weingeist von 69 Proc. zu geben, nach einiger Zeit ablaufen zu lassen, ein zweites und darauf ein drittes Mal dieselbe Menge Flüssigkeit zuzugießen, dann noch ein oder zwei Mal mit reinem Aether auszuziehen, die abgelaufenen Flüssigkeiten zu mengen und etwa 8 Tage stehen zu lassen.

Es bilden sich bei diesen Extraktionen, falls nicht zuviel Alkohol angewendet worden ist, zwei Schichten (bei dem Mohr'schen Verfahren also nur eine), von welchen die obere dünnflüssige abgehoben, die untere syrupsartige behufs der Gewinnung der Gerbstäure verdunstet wird. Die Gerbstäure durch solche einfache Extraction gewonnen ist nicht rein. Guibourt übergießt den gut getrockneten gepulverten Rückstand mit gleichem Gewicht Wasser und doppeltem Gewicht Aether, die vorher gemischt wurden, wobei sich drei Schichten bilden sollen, deren oberste Aether, die mittlere eine Lösung von Gallusäure und etwas Gerbstäure enthalten soll, während in der untersten syrupsartigen die meiste Gerbstäure sich findet, die nach dem Verdunsten gereinigt zurückbleibt.

Als vollkommen rein darf indeß auch die nach diesem Verfahren behandelte Gerbsäure nicht angesehen werden, um sie ganz rein darzustellen, dienen vornehmlich zwei Verfahren:

1) Man benützt ihre Eigenschaft aus wässriger Lösung durch Schwefelsäure oder Salzsäure gefällt zu werden, indem man nach Berzelius in folgender Weise verfährt: Es wird grobes Galläpfelpulver mit Wasser ausgekocht und auf ein Leinwandfilter gegeben, die Flüssigkeit sodann mit wenig Schwefelsäure versetzt, wodurch einige trübende Substanzen gefällt werden, und filtrirt. Dem Filtrat wird wieder concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, wodurch anfangs Gerbsäure nebst bräunlicher Extractivmaterie gefällt werden. In ungefähr einer Stunde ballt sich der Niederschlag zu einer zähen bräunlichen Masse. Man fügt so lange Schwefelsäure hinzu, als die Bildung dieser Masse noch stattfindet, und filtrirt, sobald man bemerkt, daß das Braunwerden nachläßt. Nun wird dem Filtrat mehr englische Schwefelsäure zugesetzt und die weißlichen Flocken durch Filtration getrennt. Diese werden mit Wasser, das mit Schwefelsäure etwas angesäuert worden, damit es nicht mehr Gerbsäure löse, nachgewaschen, zwischen dem Filter- und Fließpapier gepreßt, bis der feste Körper nur noch wenig feucht ist, und nun in Wasser von gewöhnlicher Temperatur gelöst. Der Lösung setzt man feingeriebenes kohlen-saures Bleioxyd in kleinem Ueberschuß zu und digerirt so lange, bis die Lösung keine Schwefelsäurereaction mit Chlorbarium mehr zeigt. Ist dies eingetreten, so wird filtrirt und unter der Luftpumpe verdunstet. Den braunen, oben erwähnten zähen Niederschlag, den man zuerst mit Schwefelsäure erhält, kann man ebenfalls zur Reindarstellung der Gerbsäure benutzen, indem man ihn in kochendem Wasser löst und erkalten läßt. Hierbei scheiden sich die braunen Flocken meist ab und die Lösung enthält reinere Gerbsäure, die durch kohlen-saures Bleioxyd vollends, wie angegeben, gereinigt wird.

2) Es kann zur Reinigung eines Galläpfelextractes auch die Eigenschaft der Gerbsäure, unlösliche Bleisalze zu bilden, benützt werden. Zu diesem Behufe empfiehlt Berzelius mehrere Verfahren, wovon das folgende das einfachste ist. Der Aufguß, der, wie oben beschrieben wurde, behufs seiner Reinigung von Flocken u. s. w. mit wenig Schwefelsäure geklärt und filtrirt ist, wird mit kohlen-saurem Ammoniumoxyd versetzt, so lange ein Niederschlag erfolgt. Ueberschuß des kohlen-sauren Alkalis würde diesen lösen. Der Niederschlag, gerbsaures Ammoniumoxyd, wird auf ein Filtrum gebracht, mit wenig und möglichst kaltem Wasser etwas ausgewaschen, dann in kochender verdünnter Essigsäure gelöst und die Lösung erkalten gelassen. Es scheiden sich hierbei einige extractivartige Materien ab. Das gallus-saure Ammoniumoxyd blieb in Lösung und ist schon vorher durch Filtration von dem gerbsauren Salz getrennt. Die erkaltete und filtrirte essigsäure Lösung wird mit Bleiessig versetzt, der Niederschlag gesammelt, ausgewaschen, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, vom gebildeten Schwefelblei abfiltrirt und die Lösung unter der Luftpumpe verdunstet.

Die Gallusgerbsäure bildet farblose, oder vielmehr weißliche, durchscheinende, zuweilen etwas ins Graugrüne stehende, am Lichte sich gelblich färbende, leicht zerreibliche, amorphe Massen von schwachem Glasglanz, stark adstringirendem Geschmack, aber ohne Geruch. Gut getrocknet ist sie nicht oder nur in sehr geringem



Masse hygroskopisch. Ihre wässerigen Lösungen röthen deutlich Lackmus. Sie löst sich in absolutem Weingeist, leichter aber in wässrigem. In wasserfreiem Aether ist die wohlgetrocknete Gerbstäure beinahe unlöslich, indem bei 5° C. nur  $\frac{1}{6}$  Proc. gelöst wird, in Aether, der etwas Wasser enthält, löst sie sich etwas reichlicher. Ganz trockne Gerbstäure, mit wasserfreiem Aether geschüttelt, bleibt pulverig, enthält der Aether nur Spuren von Wasser, so ballt sich das Pulver zu Klumpen zusammen, und bei etwas mehr Wasser zerfließt es zu einem dicken Syrup. Diese syrupartige Masse ist eine concentrirte wässrige Lösung der Gerbstäure mit geringen Aetherspuren, und diese Zusammensetzung hat wohl auch die unterste Schicht des Extracts, das man aus Galläpfeln mit wasserhaltigem Aether erhält.

Die Gerbstäure ist von verschiedenen Chemikern analysirt worden mit Resultaten, die sich nähern, aber nicht ganz genau zu einander stimmen. Unter mehreren aufgestellten Formeln hat diejenige von Strecker, die sich theils auf die Betrachtung der gerbsauren Salze, theils auf die ihrer Zersetzungproducte gründet, den meisten Eingang gefunden. Hiernach wäre sie  $C_{54}H_{22}O_{34}$ , und zwar ist sie als dreibasische Säure anzusehen, deren neutralen Salzen die allgemeine Formel  $C_{54}H_{12}M_3O_{34}$  zukommt.

Die Gerbstäure wird aus ihren Lösungen, wie oben angegeben wurde, durch starke Mineralsäuren gefällt. Es entstehen hierbei nicht, wie man früher glaubte, Verbindungen der Mineralsäuren mit Gerbstäure, sondern die Fällung erfolgt, weil die Gerbstäure in sauren Lösungen weniger löslich ist als in Wasser, und der Niederschlag enthält nur wenig und ungleiche Mengen der Mineralsäure.

Die Salze, welche die Gallusgerbstäure bildet, sind theils fast unlöslich in Wasser, theils wenigstens schwerer löslich als die freie Gerbstäure. Die gerbsauren Alkalien sind lösliche, die Verbindungen der Gerbstäure mit den alkalischen Erden, den Erden und Oxiden der Schwermetalle meist ziemlich schwerlösliche Salze.

Die Zusammensetzung der Salze, die man erhält, sei es durch directes Zusammenbringen der gelösten Basen mit Gerbstäurelösung, sei es durch Fällung von Salzen mit gerbsauren Alkalien, haben in der Regel eine etwas schwankende Zusammensetzung. Bilden sich, was wahrscheinlich ist, hierbei wirklich Salze von fester Zusammensetzung, so sind es gewöhnlich mehrere, die zusammen niederfallen, so daß Säure- und Basegehalt der Niederschläge immer wechselt.

Ein Bleisalz von ziemlich constanter Zusammensetzung wird erhalten, wenn man zu einer kalten oder höchstens auf 40 bis 50° C. erwärmten wässrigen Gerbstäurelösung verdünnte Bleizuckerlösung, jedoch nur so viel zusetzt, daß noch Gerbstäure im Ueberschuß bleibt. Dies Salz hat nach Strecker die Zusammensetzung  $C_{54}H_{12}Pb_3O_{34} + 5HO$ .

Ein Bleisalz mit Ueberschuß von Blei (6 Atome auf 1 Atom Säure) und sogar Bleisalze mit 9 und 10 Atomen Bleioxyd können durch Fällung von Gerbstäurelösungen mit überschüssigem Bleizucker erhalten werden. Diese basischen Bleisalze sind gelblich und verändern sich beim Auswaschen an der Luft durch Sauerstoffaufnahme. Das neutrale, 3 Atome Blei haltende ist weiß.

Sämmtliche übrigen gerbsauren Salze sind hinsichtlich ihrer Zusammensetzung wenig untersucht. Es sind darunter übrigens nur wenige, die ein technisches Interesse bieten.

Größtentheils auf das Verhalten der Gerbsäure zu den Eisensalzen gründet sich die Anwendung der Gerbstoffe in der Färberei, diesen Verbindungen ist darum hier etwas genauere Aufmerksamkeit zu schenken.

In Eisenoxydsulfosalzen bringt Gerbsäurelösung nur dann einen Niederschlag hervor, wenn beide Lösungen concentrirt sind. Derselbe ist gallertartig weiß und löst sich in Wasser.

Gelbste Eisenoxydsalze werden auf Zusatz von Gerbsäurelösung augenblicklich dunkel schwarzblau gefärbt.

Sind sie etwas concentrirt, so scheidet sich sofort ein schwarzblauer flockiger Niederschlag aus, in sehr verdünnten Lösungen bemerkt man nur eine blauschwarze Färbung, wobei die Flüssigkeit durchsichtig bleibt, aber nach einigem Stehen ebenfalls blauschwarze Flocken ausscheidet, indem sie selbst grünlich schwarz wird.

Das Gemisch von Niederschlag und gefärbter Lösung ist das Färbende der gewöhnlichen Gerbsäurebinte.

Die beschriebene Reaction ist auch die Grundlage der Schwarzfärberei mit Eisensalzen und Gerbsäurelösungen.

Neben den genannten Erscheinungen erfolgt auch gleichzeitig Reduction eines Theiles des Oxydsalzes in Oxydsulf. Der Niederschlag sowohl als die Lösung scheint Oxydsulf zu enthalten, und zwar ziemlich viel, wenn der erstere mit Gerbsäurelösung erwärmt wurde. Die Zusammensetzung dieser Niederschläge ist von verschiedenen Chemikern jedoch mit keineswegs übereinstimmenden Resultaten untersucht worden. Schon der Umstand, daß ein Theil des Eisenoxyds in Oxydul sich verwandelt, erklärt die Widersprüche in den analytischen Resultaten.

Sehr charakteristische Reactionen der Gerbsäure sind, daß sie die organischen Basen und Alkaloide aus ihren Salzlösungen fällt, indem sie sich mit denselben verbindet.

Es wird ferner Lösung von Eiweiß durch Gerbsäure niedergeschlagen.

Verdünnter Stärkemehlkleister kommt durch Gerbsäurezusatz ins Gerinnen.

Leimlösung wird ebenfalls durch Gerbsäure gefällt. Der Niederschlag soll sich aber bei starkem Leimüberschuß, namentlich beim Erwärmen, wieder lösen. In Wasser ist der gerbsaure Leim fast nicht, in Kochsalzlösung gar nicht löslich.

Die thierische Haut wird durch Verbindung mit Gerbsäure zu (losgaarem) Leder, ein Verhalten, das nicht zu verwechseln ist mit dem erwähnten der Gerbsäure gegen Leimlösung.

Gerbsäurelösungen erleiden unter mannigfaltigen Umständen Zersetzen, bei welchen am häufigsten als eines der Zersetzungsproducte Gallussäure ( $C_{14}H_8O_{10}$ ) auftritt. Neben ihr bildet sich in der Regel ein sogenanntes Kohlehydrat, das von einigen für eine Zuckerart angesehen wird, und ferner wechselnde, nicht bedeutende Mengen einer andern Säure, der sogenannten Ellagsäure, von der unten die Rede sein wird.

Diese Zersetzungen treten ein beim Erwärmen von Gerbsäurelösung mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure, auch schon beim Stehenlassen des Gemenges im Sonnenlicht, beim Kochen derselben mit überschüssiger verdünnter Kali- oder Natronlauge, beim Kochen derselben mit Lösungen von schwefligsauren Alkalien, beim Siedselbstüberlassen von Gerbstoffabkochungen, in welchen die stickstoffhaltigen Körper zur Einleitung der Zersetzung wesentlich förderlich zu sein scheinen.

Das Nähere über diese Erscheinungen wird unten bei der Gallussäure abzuhandeln sein.

Eine andere Reihe von Zersetzungen tritt beim Erhitzen der Gerbstäure auf, deren wichtigstes Product die Pyrogallussäure (s. unten) ist, neben welcher aber sich auch noch andere Körper bilden. Die Producte sind dieselben, die man bei Zersetzung der Gallussäure durch Hitze erhält, und werden darum bei jener abgehandelt werden.

Gallussäure, *Acido galliquo*. Diese Säure kommt neben Gerbstäure in mehreren der oben aufgezählten gerbstoffhaltigen Materialien fertig gebildet vor und begleitet, wie es den Anschein hat, die Gerbstäure noch in einer großen Zahl anderer technisch weniger gebrauchten Gerbstoffe. Sie bildet sich, wie oben angedeutet, aus der Gallusgerbstäure oder besser noch aus wässrigem Galläpfelauszuge durch Gährung und durch Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren und Alkalien.

Zur Darstellung der Gallussäure dienen verschiedene Methoden.

1) Scheele, der diese Säure zuerst in reinem Zustande kennen lehrte, schreibt vor, gepulverte Galläpfel mit der dreifachen Menge kalten Wassers zu digeriren, die Flüssigkeit abzufiltriren und an einem mäßig warmen Orte in Schalen dem Luftzutritte auszusetzen. Es bildet sich unter Verminderung der Flüssigkeit eine Schimmeldecke und am Boden findet sich ein krystallinischer Niederschlag von Gallussäure. Man entfernt den Schimmel, gießt die Flüssigkeit von dem Niederschlage ab, stellt erstere aufs Neue in offenen Gefäßen in mäßige Wärme und wartet neuen Absatz von Gallussäure ab. Die gesammelten krystallinischen Niederschläge werden mit kaltem Wasser etwas abgespült, dann in heißem gelöst und nach dem Filtriren zum Krystallisiren gebracht (s. Ellagsäure).

Die Methode wird von anderen Chemikern etwas modificirt, indem sie anstatt des wässrigen Auszuges die ganzen oder zerstoßenen Galläpfel mit Wasser befeuchtet längere Zeit stehen lassen, die breiig gewordene Masse abpressen und mit Wasser auskochen. Bei kochendem Ausziehen der Galläpfel scheint der Vorgang der Umwandlung in Gallussäure etwas langsamer stattzufinden. Ueber die Ausbeute bei diesem Verfahren werden etwas schwankende Angaben gemacht, doch ist es nicht schwer, 20 Proc. vom Gewichte der Galläpfel an Gallussäure zu erhalten.

Chinesische Galläpfel lieferten Wittstein nur etwa 17 Proc. Säure, aber fast 50 Proc., wenn denselben  $\frac{1}{3}$  Gewichtstheil Eichengalläpfel oder etwas Bierhefe zugefetzt worden.

2) Die Umwandlung durch verdünnte Mineralsäuren kostet geringern Zeitaufwand. Man fällt eine Gerbstäurelösung mit Schwefelsäure, gießt die saure Flüssigkeit ab, preßt den zähen Niederschlag aus und trägt ihn in kochende verdünnte Schwefelsäure.

Als zweckmäßiger Verdünnungsgrad wird angegeben: von Liebig 1 Theil engl. Schwefelsäure zu 2 Thln. Wasser, von Wetherill (der trocknes Gerbstäurepulver anstatt der mit Schwefelsäure gefällten Gerbstäure nimmt) 1 Thl. englische Schwefelsäure zu 4 Thln. Wasser, von Stenhouse 1 Thl. Schwefelsäure zu 8 Thln. Wasser. Die stärkere Lösung, welche Liebig angiebt, verlangt nur kurzes, nicht mehr als einige Minuten dauerndes Kochen. Bei stärkerer Verdünnung wird

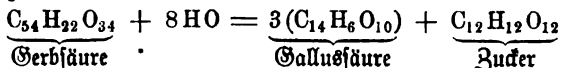
länger und unter stetem Ersatz des verdampften Wassers gekocht. Auf je 1 Gewichtstheil Gerbsäure werden 8 Gewichtstheile der achtfach oder 10 Gewichtstheile der vierfach verdünnten Schwefelsäure, von der mit doppelter Wassermenge verdünnten Säure so viel genommen, als zur Lösung der Gerbsäure in der Hitze erforderlich ist. Beim Erkalten scheidet sich die Gallussäure krystallinisch aus. Sie wird von der Mutterlauge getrennt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, in kochendem Wasser gelöst, filtrirt und zum Krystallisiren gebracht. Ist die Säure gelblich, so wird nochmals gelöst und umkrystallisirt. Auch kann ein gewisser Theil,  $\frac{1}{6}$  z. B., derselben in kochendem Wasser gelöst und mit Bleizucker gefällt werden, um den Niederschlag, in Wasser vertheilt, wieder durch Schwefelwasserstoff zu zerlegen. Der Rest der Säurelösung wird zugesetzt, mit dem Schwefelblei gekocht und nun die Flüssigkeit filtrirt und zum Krystallisiren abgedampft. Die Ausbeute soll etwa 80 Proc. vom Gewicht der Gerbsäure betragen.

3) Auch durch verdünnte Kalilauge kann die Umwandlung (Spaltung) der Gerbsäure vorgenommen werden.

Buchner zieht gröblich gepulverte Galläpfel mit Wasser aus, dampft den Auszug zur Extractbide ein, trägt dasselbe portionenweise in kochende Natronlauge von 1,4 specif. Gewicht und kocht, bis das Schäumen aufhört. Der Flüssigkeit wird nun bis zur Sättigung Essigsäure zugesetzt und der nach dem Erkalten gebildete krystallinische Niederschlag gesammelt, mit kaltem Wasser abgewaschen, dann in kochendem gelöst, mit Thierkohle heiß behandelt und filtrirt. Nach einigem Abdampfen und Erkalten scheidet sich die Säure aus und ist durch Umkrystallisiren zu reinigen. Wäre sie noch etwas gefärbt, so wird in Weingeist gelöst, der eine grünliche Substanz zurückläßt, filtrirt und durch langsames Verdunsten zum Krystallisiren gebracht, wodurch beinahe farblose Krystalle erhalten werden, die bei nochmaligem Umkrystallisiren sich als völlig rein erweisen. Buchner erhielt auf diese Weise  $7\frac{1}{2}$  Proc. reine Gallussäure vom Gewichte der Galläpfel.

Der Vorgang der Gallussäurebildung aus Gerbsäure ist in die Reihe der Erscheinungen zu stellen, für welche die Chemiker die Bezeichnung „Spaltung“ gewählt haben. Es bildet sich neben Gallussäure in allen Fällen ein zweiter, meist indifferenten Körper, der von den Einen als gummiartig, von Anderen als eine Zuckerart angesehen wird, unter gewissen Umständen aber in eine Säure übergeht.

Strecker suchte diesen Verhältnissen einen einfachen Ausdruck zu geben durch die Gleichung



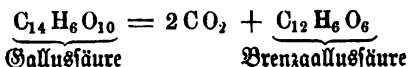
Diese Formeln verlangen 82,5 Proc. Gallussäure und 29,1 Proc. Traubenzucker. Strecker fand 22 Proc. Traubenzucker, und mehrere Chemiker erhielten größere Quantitäten Gallussäure als 82 Proc. Rochleder und Kawalier beobachteten bei der Spaltung der Gerbsäure mittelst Salzsäure, daß außer Zucker und Gallussäure noch wechselnde Menge Ellagsäure sich bilden, weshalb die Gerbsäure nicht als einfaches Glucosid angesehen werden könne. Dieselben Chemiker geben an, daß das andere Spaltungsproduct, das sie beim Behandeln der Gerbsäure

säure mit verdünnter Natronlauge erhielten, ein gummiartiger Körper von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{11}O_{11}$  sei, und fanden später, daß dieser Körper, als sie die Spaltung mit Barythydrat bewirkten, Glucinsäure sei und sich als glucinsaurer Baryt in der Mischung finde. Da Glucinsäure sich aus Traubenzucker in Gegenwart alkalischer Körper bildet, darf deren Auftreten als ein Erfolg secundärer Einwirkung auf Traubenzucker angesehen werden.

Strecker erhielt das andere Spaltungsproduct neben Gerbstäure in feinen Krystallnadeln, die sich vom Traubenzucker nur dadurch unterscheiden sollen, daß deren Lösung optisch unwirksam ist, während Bignonet eine mit Traubenzucker ganz identische Zuderart erhalten haben will.

Darüber scheint kein Zweifel, daß die Gerbstäure zu den Glucosiden gezählt werden müsse. Daß je nach der Dauer der Einwirkung der Säure oder des Alkalis verschiedene Producte wohl oft secundärer Art erhalten werden, ist auch bei anderen Spaltungsversuchen in Erfahrung gebracht worden, dagegen giebt wohl obige Gleichung der Erscheinung eine präcisere Form, als der Wirklichkeit entsprechen mag.

Die Gallussäure bildet, aus heißer wässriger Lösung krystallförmig, feine Säulchen, die dem ein- und eingliedrigen System angehören; sie sind farblos seidenglänzend, ohne Geruch, von schwach saurem, etwas herbem Geschmack, löslich in 3 Theilen kochenden Wassers, während sie von kaltem Wasser 100 Theile brauchen; in Weingeist ist die Gallussäure leicht, in Aether wenig löslich. Weder Feinlösung noch die Lösungen der Alkaloide werden von Gallussäure gefällt. Zuweilen krystallisirt sie wasserhaltig, zuweilen wasserfrei. Bei  $100^{\circ} C.$  verliert sie das Krystallwasser, auf  $210$  bis  $215^{\circ} C.$  erhitzt zerfällt sie in Kohlen Säure und Pyrogallussäure:



Die Gallussäure ist eine dreibasische Säure, sie kann Salze mit 1, 2 und 3 Basen bilden, letztere von der Zusammensetzung  $C_{14}H_3M_3O_{10}$ .

Die wässrige Lösung des Ammoniumsalses,  $C_{14}NH_9O_{10} = C_{14}H_6(NH_4)O_{10}$ , färbt sich an der Luft allmählig roth und geht zuletzt in Braun über, ein Proceß, der namentlich bei Ammoniaküberschuß ziemlich rasch verläuft und von Sauerstoffaufnahme begleitet ist.

Ähnliche Farbenveränderungen erfahren die Salze der fixen Alkalien, deren wässrige Lösungen bei Alkaliüberschuß an der Luft sich bald dunkel bräunlich färben. Alle alkalischen Salze der Gallussäure sind in Wasser leicht löslich, etwas weniger in Weingeist.

Das Baryt-, das Kalk- und Strontiansalz sind in Wasser löslich, viel schwerer aber als die Alkalisalze, dagegen unlöslich in Weingeist, sie verlieren nicht leicht ihr Krystallwasser durch Erwärmung auf  $100^{\circ} C.$ , werden aber durch die Erwärmung in Wasser fast unlöslich.

Mit Blei bildet die Gallussäure zwei Salze, ein basisches,  $C_{14}H_3Pb_3O_{10} + PbO$ , und ein halb-saures,  $C_{14}H_4Pb_2O_{10} + HO$ . Beide sind sehr schwer löslich, letzteres glimmt, wenn ein brennender Körper ihm genähert wird, und liefert, wenn es im Tiegel verkohlt worden, einen Pyrophosphor.

Die Lösungen der Gallussäure und der gallussäuren Alkalien geben mit Eisenoxydsalzen blauschwarze Niederschläge, die Verbindungen der Gallussäure mit Eisenoxydorydul, und durch theilweise Reduction des Eisenoxyds und Bildung von Orydul entstanden sind. Bei Ueberschuß von Gallussäure löst sich der entstandene Niederschlag, das Eisensalz wird gänzlich in Orydulsalz umgewandelt und farblos. Mischungen von Eisenoxydulsalzlösungen mit Gallussäure werden an der Luft stehend allmählig röthlich violett und unter Bildung eines Niederschlages blauschwarz. Eisenoxydorydulsalze geben sofort blaue Niederschläge. Wird ein gelöstes Eisenoxydsalz mit einer Lösung von rothem Blutlaugensalz und hierauf mit Gallussäure versetzt, so entsteht sofort durch Reduction eines Theiles des Eisenoxyds Berlinerblau.

Aus dem Verhalten der Gallussäure gegen Eisensalze geht hervor, daß schließlich immer blauschwarze Niederschläge erhalten werden, sobald nur Eisensalz genug vorhanden und Luftzutritt gestattet ist. Da mehrere Gerbstoff enthaltende Materialien fertig gebildete Gallussäure enthalten und die Gerbstofflösungen leicht in Gallussäure übergehen, bildet der besprochene blauschwarze Niederschlag und die darüber stehende blaue Flüssigkeit stets einen Bestandtheil der schwarzen Schreibinte, und wohl auch der schwarzen Färbungen auf Stoffen, bei welchen gerbstoffhaltige Materien und Eisensalze gebient haben.

Pyrogallussäure, Brenzgallussäure ( $C_{12}H_6O_6$ ), wird, wie oben angegeben wurde, erhalten beim Erhitzen der Gallussäure sowohl als der Gerbstoffe.

Die sicherste und mit Beziehung auf Ausbeute zweckmäßigste Methode der Darstellung unter denjenigen, die sich auf trockne Destillation gründen, ist die von J. Liebig angegebene. Die vorher gut getrocknete Gallussäure wird mit ihrem doppelten Gewichte ganz trocknen, gröblich gepulverten Bimssteins gemengt und in eine tubulirte Retorte mit weitem, aber kurzem Halse gefüllt. In den Tubulus wird eine gebogene Glasröhre, bis zum Retortenboden reichend, eingeschoben, die mit einem Kohlensäureentwicklungsapparate in Verbindung steht. Die Retorte wird nur zu  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  mit dem Gemenge gefüllt, in ein Sandbad bis fast zum Tubulus reichend eingesenkt, mit einer Vorlage versehen und, nachdem man begonnen hat einen Strom gut getrockneter Kohlensäure einzuleiten, allmählig erwärmt. Man feuert langsam, um nicht die an den obern Theil der Retorte sublimirte Pyrogallussäure bis zum Schmelzen zu bringen. Die Temperatur soll nicht höher als auf 210 bis 220° C. gesteigert werden, bei welcher das Zerfallen der Gallussäure in Pyrogallussäure und Kohlensäure erfolgt. Die Ausbeute soll über 30 Procent vom Gewichte der Gallussäure betragen.

Man kann auch scharf getrocknetes Galläpfelextract in einem eisernen Topfe, über dessen Oeffnung ein Fließpapier gespannt ist, und auf dem ein Trichter von der Weite des Topfrandes umgestülpt ist, erhitzen. Es sammelt sich in diesem Apparate, den Mohr für die Darstellung der Benzoesäure empfahl, die sublimirte Pyrogallussäure an den Trichterwänden. Ausbeute etwa 10 Proc. vom Gewichte des Extractes. Es ist sehr langsam steigende Erhitzung und Vermeidung einer Temperatur über 200° C. nöthig.

De Luyques und Esperandieu erhitzen in einem papinianischen Topfe Gallussäure mit der zwei- bis dreifachen Menge Wasser auf 200 bis 210° C.

1½ bis 2 Stunden lang, nehmen die Flüssigkeit heraus, kochen sie mit Thierkohle, filtriren und dampfen auf freiem Feuer ein. Die beim Erkalten ausgeschiedenen harten, gelblichen oder röthlichen Krystalle werden durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt. Die Menge soll der theoretisch berechneten gleichkommen. Die sich entwickelnde Kohlensäure soll man aus dem Digestor leicht entweichen lassen können, wenn man auf seinen Rand einen Ring von Pappe legt und den Deckel aufschraubt, der Carton soll die Kohlensäure durchlassen.

Die Pyrogallussäure bildet Nadeln oder Blättchen von starkem Glanze und weißer Farbe. Sie bedarf 2½ Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur zur Lösung. In Alkohol sowohl als in Aether löst sie sich weniger leicht. Ihr Geschmack ist wenig sauer, etwas bitterlich, sie zeigt nicht die röthende Wirkung auf Lackmuspapier. Sie schmilzt bei 115° C. und verdampft bei 210° C. Bei 250° C. erhitzt zerfällt sie in Wasser und Gallhuminsäure (C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>). Die trockne Säure hält sich an der Luft unverändert. Ihre wässerige Lösung wird bei Luftberührung bald schwarz. Auch die alkalischen Lösungen der Pyrogallussäure werden durch Sauerstoffabsorption sehr rasch braun und bilden beim Verdunsten zuletzt einen Rückstand, der kohlenstoffsaures und essigsaures Alkali enthält.

Ihre Lösungen färben die Eisenoxydsalze dunkelblau, die Eisenoxydsalze roth. Sie reducirt Silber-, Platin-, Goldlösung, auch die weinsaure alkalische Kupferlösung.

Ellagsäure (Bezoarsäure, weil sie sich in einigen Arten von Bezoarsteinen, wie Wöhler und Mercklein zeigten, findet). Dieselbe bildet sich neben Gallussäure beim Stehenlassen des Galläpfelauszuges und beim Kochen von Gerbstoff mit Salzsäure. Wird der Niederschlag, der sich nach der Scheele'schen Methode der Gallussäuredarstellung am Boden geschimmelter Galläpfelauszüge findet und welcher meist aus Gallussäure besteht, mit Wasser gekocht, so löst sich Gallussäure, und es bleibt unreine Ellagsäure zurück, die durch Lösen in verdünnter Kalilauge und Wiederfällen mit Salzsäure, Sammeln und Auswaschen mit kaltem Wasser rein gewonnen werden kann.

Die Ellagsäure ist gelblich, besteht aus kleinen Prismen, hat weder Geschmack noch Geruch, ist in Wasser und Alkohol wenig, in Aether gar nicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich beim Erwärmen, kann aber daraus durch Wasser unverändert wieder gefällt werden. Sie ist zweibasisch und hat die Zusammensetzung C<sub>28</sub>H<sub>6</sub>O<sub>16</sub> + 4HO. Bei 120° C. verliert sie die Hälfte ihres Krystallwassers, nimmt es aber an feuchter Luft wieder auf, bis zu 200° C. erhitzt verliert sie alles Wasser, ohne fähig zu sein, es wieder aufzunehmen. Bei stärkerem Erhitzen liefert sie nebst kohligem Rückstand ein Sublimat, das noch nicht näher untersucht ist.

Catechugerbstoff. In allen Catechusorten findet sich eine mit kaltem Wasser ausziehbare Säure, die im gelösten Zustande Leimlösung fällt und daher zu den Gerbstoffen gezählt wird. Dieselbe scheint im reinen Zustande nicht bekannt zu sein, was theils mit der Schwierigkeit, sie von der in dem Rohmaterial begleitenden Catechusäure vollständig zu trennen, theils mit dem Umstande zusammenhängt, daß sie keine charakteristischen Gestaltseigenschaften besitzt.

Ihre Darstellung geschieht nach Berzelius durch Auslaugen des Catechus mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, Versetzen der filtrirten Lösung mit

wenig Schwefelsäure und Entfernen des dadurch entstandenen geringen Niederschlages durch Filtration. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird nun so lange mit Schwefelsäure versetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, dieser wird auf einem Filter gesammelt und mit verdünnter Schwefelsäure von ungefähr demselben Säuregehalt, den das Filtrat hat, ausgewaschen, dann zwischen Fliesspapier gepreßt und endlich in heißem Wasser gelöst. Etwas einer bräunlichen Substanz, die sich beim Erkalten am Boden des Gefäßes abscheidet, wird durch Filtriren getrennt und zur Entfernung der Schwefelsäure im Filtrat dies mit allmählig einzutragendem, feingeriebenen kohlen-sauren Bleioryd versetzt und damit fortgefahren, bis alles Aufbrausen aufgehört hat, dann wird wieder filtrirt und das Filtrat unter der Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure verdunstet.

Auch kann nach Berzelius das Catechupulver in einem Deplacirungsapparate (siehe Gallusgerbsäure) mit Aether ausgezogen werden. Die zuerst farblos erscheinende, bald aber sich gelblich färbende Flüssigkeit wird unter der Luftpumpe verdunstet und hinterläßt eine weißgelbe spröde Masse, die Catechugerbsäure.

Aber nach beiden Methoden erhält man, wie Neubauer beobachtete, die Catechugerbsäure nicht ganz rein, da sich ihr Catechusäure (s. unten) beimischt. Er combinirt daher beide Methoden, um zu einem reinern Producte zu gelangen, indem er Bombay-Catechu zuerst mit Aether auszieht, die ätherische Lösung mit Wasser schüttelt, worin die Säure aufgenommen wird, die wässrige Lösung verdunstet und die auskrySTALLISIRENDE Catechusäure von der Mutterlauge trennt, letztere dann mit Schwefelsäure versetzt und mit dem Niederschlage ganz so verfährt, wie oben in dem Berzelius'schen Verfahren angegeben ist.

Die Catechugerbsäure ist eine amorphe pulverige Masse, sowohl in Wasser als in Alkohol und Aether löslich. In verdünnter Schwefelsäure ist sie schwerer, leichter jedoch als Galläpfelgerbsäure löslich. Die wässrige Lösung schmeckt schwach sauer, zusammenziehend und fällt Leimlösung. Eisenoxydsalze geben mit ihr einen grünen Niederschlag.

Die wässrigen Lösungen dieser Säure verändern sich durch Luftberührung ziemlich rasch, ihre Farbe wird dunkelroth; wird eine solche roth gewordene Lösung abgedampft, so bleibt ein brauner, in Wasser nicht mehr ganz löslicher Rückstand zurück.

Eine Spaltung, ähnlich der der Galläpfelgerbsäure, durch verdünnte Mineralsäuren gelingt nicht mit der Catechugerbsäure, es ist in den so behandelten Flüssigkeiten in keiner Weise Zucker nachweisbar. Die Producte der trocknen Destillation der Catechugerbsäure sind noch nicht ausreichend untersucht.

Catechusäure, Catechin, Tanningensäure. Diese Säure ist von Nees von Esenbeck entdeckt worden, sie findet sich in allen Catechu-Arten des Handels und im Kino.

Die Darstellung der Catechusäure läßt sich auf verschiedene Weise bewerkstelligen. Es ist zweckmäßig, aus dem Catechu vorerst die Catechugerbsäure durch kaltes Wasser zu entfernen. Bei Gambir stellt sich die Reindarstellung der Catechusäure etwas einfacher als bei Bombay-Catechu.

Man digerirt das Gambir-Catechu mit der dreifachen Menge kalten Wassers, filtrirt und kocht den Rückstand mehrere Male mit 8 Theilen Wasser aus. Aus



den Lösungen scheiden sich bald Krystalle aus, wovon die der ersten Krystallisation gelblich, die der zweiten schon besser sind und durch Umkrystallisiren leicht vollkommen gereinigt werden können.

Aus Bombay-Catechu kann durch vorgängiges Ausziehen der Gerbstäure mit kaltem Wasser und Auskochen des Rückstandes die Catechusäure ebenfalls gewonnen werden, wenn man die kochende Lösung mit Bleizuckerlösung so lange versetzt, als noch ein gefärbter Niederschlag entsteht. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte heiße Flüssigkeit wird heiß mit Schwefelwasserstoff behandelt, um das Blei aus ihr auszuscheiden. Nach dem Abfiltriren des Schwefelbleis und Erkalten des Filtrats scheidet sich aus diesem ziemlich weiße Catechusäure aus, die durch einmaliges Umkrystallisiren und Trocknen in gewöhnlicher Temperatur rein weiß erhalten werden kann.

Man kann auch Bombay-Catechu mit Aether im Deplacirungsapparate ausziehen, aus der Lösung den Aether größtentheils durch Destillation, den Rest aber unter der Luftpumpe entfernen, den Rückstand mit Wasser übergießen und im Wasserbade bis zur Lösung erwärmen, von wenig nicht gelösten, darin suspendirten Stoffen sie durch heiße Filtration trennen und in einer verschlossenen Flasche zur Krystallisation stellen, die ausgeschiedenen Krystalle aus Wasser umkrystallisiren, zuletzt die Krystalle sammeln, zwischen Fießpapier pressen und bei gewöhnlicher Temperatur trocknen, wodurch sie weiß und seideglänzend erhalten werden können.

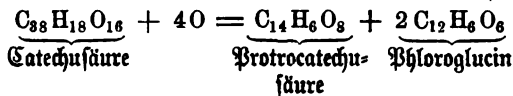
Die Catechusäure besteht aus weißen, äußerst feinen Nadeln, wahrscheinlich klinorhombischen Prismen, die Seideglantz haben. Dieselbe zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, sie löst sich in 2 bis 3 Theilen kochenden Wassers zu einer schwach sauern, etwas zusammenziehend schmeckenden Flüssigkeit, während sie von Wasser von gewöhnlicher Temperatur beinahe 1200 Theile zu ihrer Lösung bedarf. Von kaltem Alkohol braucht sie 5 bis 6, von kochendem 2 bis 3 Theile, von kaltem Aether 120, von heißem 7 bis 8 Theile.

Die Zusammensetzung der Catechusäure wurde von einer ganzen Reihe von Chemikern studirt. Die gewonnenen Resultate gehen namentlich hinsichtlich des Wassergehaltes auseinander. Aber auch die aus den Analysen abgeleiteten Formeln weichen ziemlich stark von einander ab.

Svanberg . . . . .	gibt die Formel	$C_{20}H_9O_9$
Hagen . . . . .	„ „ „	$C_{14}H_9O_9$
Delffs . . . . .	„ „ „	$C_{14}H_7O_7$
Laurent . . . . .	„ „ „	$C_{18}H_{10}O_{10}$
Zwenger . . . . .	„ „ „	$C_{20}H_9O_8$
Reubauer (verdoppelt von Limpricht)	„ „ „	$C_{34}H_{18}O_{14}$
Kraut und van Delben . . . . .	„ „ „	$C_{24}H_{12}O_{10}$

Endlich hat Plasiwek die Formel  $C_{38}H_{18}O_{16}$  aufgestellt. Da die Zusammensetzung der Salze der Catechusäure eine sehr unconstante zu sein scheint, aus welcher ein Aequivalentgewicht nicht erschlossen werden kann, so muß das Motiv, das Plasiwek für seinen Vorschlag geltend macht, doppelt ins Gewicht fallen. Er hat mit J. Malin in Verbindung, in gleicher Weise wie oben bei MacLurin (I. Gelbholz S. 52) beschrieben ist, die Catechusäure gespalten in Protocatechusäure

200 Die im Pflanzen- und Thierkörper vorkommenden Farbstoffe.  
 und Phloroglucin. Ein einfacher Ausdruck für diesen Vorgang ist gegeben in der Gleichung:



Wir werden uns daher der Hlasiweß'schen Formel vor der Hand anzuschließen haben.

Beim Erwärmen auf 100° C. verliert die lufttrockne Catechusäure Wasser, nach Neubauer 14,3 Proc. Krystallwasser; wird die Erwärmung länger fortgesetzt, so geht noch etwas mehr hinweg, aber sofort beginnt auch die Zersetzung der Säure. Dieselbe schmilzt bei 127° C. und kann nach Zwenger bis zu dieser Temperatur ohne Zersetzung erwärmt werden. Bei höherer Temperatur zerfällt sie in Wasser, in ein brenzliches Del und Brenzcatechin (C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>), die übergehen, und in zurückbleibende Kohle.

Wird ihre Lösung längere Zeit an der Luft gekocht, so bräunt sich dieselbe und gewinnt die Eigenschaft Feimlösung zu fällen. Diese von Neubauer beobachtete Thatsache führt zur Vermuthung, daß die Catechugerbssäure aus Catechusäure entstanden sei und nicht, wie früher Dessfs aussprach, daß die Catechusäure zur Catechugerbssäure in einem ähnlichen Verhältnisse stehe wie die Gallussäure zur Galläpfelgerbssäure. Die Lösung der Catechusäure fällt Eisenoxydsalze grün, Eisenoxydhydratsalze blaugrün bis blauschwarz, Eisenvitriollösung, der essigsaures Natron zugesetzt ist, sogleich schwarzblau. Chromsaures Kali wird braun gefällt durch eine Lösung von Catechusäure.

### Anhang zu den Gerbstoffen.

Wichtige Aufschlüsse über die Constitution der Körper, die man Gerbstäure nennt, sind von ganz neuen Untersuchungen von Hlasiweß zu erwarten. Derselbe machte (nach freundlicher brieflicher Mittheilung) in ausgedehnterem Maße die sogenannte Kaffeegerbstäure zum Gegenstande seiner Forschung. Ist diese auch in der Farbentechnik bedeutungslos, so gehen aus der Untersuchung doch Resultate allgemeiner Art und wichtig auch für die oben besprochenen Materien hervor.

Die Kaffeegerbstäure ist ein Glucosid und wird durch längeres Kochen mit einer Kalilauge von 1,2 bis 1,25 gespalten. Wird die alkalische Flüssigkeit schnell mit Schwefelsäure abgesättigt, so erfolgt bald reichliche Abscheidung einer Säure — Kaffeensäure —, die durch Lösen und Behandeln mit Thierkohle gereinigt wird.

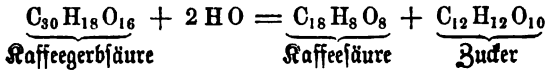
Die Kaffeensäure ist sehr sauer, etwas gelblich von Farbe und bildet leicht Salze. Sie ist dreibasisch und entspricht der Formel C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie Protocatechusäure und Essigsäure, bei der trocknen Destillation Brenzcatechin.

Es stellen sich aus der Zusammensetzung der Kaffeensäure und ihren Zersetzungsproducten durch Kalihydrat interessante Beziehungen heraus, indem sich

zwei Säurereihen herstellen lassen, wovon die einen in die entsprechenden Glieder der parallelen Reihe und in Essigsäure umgewandelt werden, wenn man sie mit Kalihydrat behandelt.



Das andere Spaltungsproduct, von der Kaffeegerbstsäure sich ergebend, wird aus der genau neutralisirten Flüssigkeit gewonnen, woraus sich die Kaffeensäure abschied. Die darin befindlichen geringen Spuren der letztern werden durch Schütteln mit Aether entfernt, die Flüssigkeit zur Trodne gebracht, der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt, das Extract abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleiessig versetzt, vom Niederschlage abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit, filtrirt und die Flüssigkeit unter der Glocke der Luftpumpe eingedunstet. Es bleibt ein unkrystallisirbarer Syrup von der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $C_{12}H_{12}O_{10}$ . Die Kaffeegerbstsäure zerfiel nach folgendem Schema :



Sehr interessant sind die Entdeckungen von *Plasiwek*, daß im Thee (Thea, Bohea) neben Eichengerbstsäure, fertig gebildeter Gallussäure auch Quercetin vorhanden ist, und daß letzterer in gelben Pflanzenfarbstoffen so oft angetroffene Körper sich auch im *Catechu* findet.



### Dritter Abschnitt.

## Die künstlich erzeugten Farbstoffe.

### I. Künstlich erzeugte organische Farbstoffe.

#### A. Die Theerfarben.

##### Erstes Capitel.

**Der Theor.** Bei der trocknen Destillation organischer Körper ergeben sich **33** stets eine große Zahl sehr verschiedenartiger Producte. Die wenigsten derselben finden sich in dem Material, das der Destillation unterworfen worden, fertig gebildet, präexistirend, sie sind vielmehr erst aus der Einwirkung höherer Temperaturen hervorgegangen. Die Verschiedenartigkeit der Destillationsproducte ist wohl hauptsächlich deshalb so groß, weil der Raum, worin das Rohmaterial höherer Temperatur ausgesetzt wird, nicht überall gleichmäßig erhitzt ist. Die von außen erhitzte Retorte der Gasanstalten z. B. wird in ihrem Innern in der Nähe der Wände eine höhere Temperatur haben als gegen die Mitte hin. Es erfolgt hieraus, daß einzelne bei einer gewissen Temperatur sich erzeugende, flüchtige Producte, in die höher erhitzten Theile des Apparates gelangend, eine weitere Zersetzung erfahren und theilweise neue, secundäre, Producte liefern. Das einfachste Beispiel solcher secundärer Zersetzungen ist folgendes: Es werde durch mäßige Hitze aus dem der trocknen Destillation unterliegenden Körper Wasserdampf ausgetrieben; an den glühenden Wänden der eisernen Retorte wird dieser theilweise in gasförmigen Wasserstoff und Sauerstoff zerfallen, der Eisenoxyd bildet, oder wenn sich an der Retortenwand glühende Kohlentheile befinden, in Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Kohlen säure. Ein anderes Beispiel: Eines der Destillationsproducte des Holzes ist die Essigsäure; man weiß, daß diese an glühenden Röhrenwänden vorbeistreichend in Aceton und Kohlen säure zerfällt, was jedenfalls auch in der zur Holzdestillation dienenden Retorte vor sich geht, in welcher die Wände zum Glühen erhitzt sind, während die central gelegenen Theile weit niedrigere Temperatur haben.

Die Producte der trocknen Destillation organischer Körper gruppiren sich durch die Handhabung des Processes selbst, indem man sie, sobald sie aus dem

Destillirapparate herausgetreten sind, durch kühlgelaltene Theile des Apparates hindurchgehen läßt in zwei Theile: einerseits in solche, die bei der Abkühlungs-temperatur sich verdichten, also in starre und tropfbarflüssige, und andererseits in nicht condensirte gasförmige und dampfförmige. Wenn von den ersteren ein gewisser Theil sich in Dampforn unter den gasförmigen diffundirt findet, so ist doch die Hauptmasse des Verdichtbaren in flüssigen oder festen Zustand versetzt. Dieser Theil der Destillationsproducte scheidet sich wieder in zwei Schichten: eine wässerige, worin gewisse salzartige, saure oder basische Körper je nach der Natur des der Destillation unterworfenen Stoffe gelöst sind, und in eine dickflüssige bräunliche, theerartige.

Solcher Theer ist es, der die Grundlage für Fabrication der neuen Farben bildet, und zwar hauptsächlich Steinkohlentheer.

34 Der Steinkohlentheer wird in großen Quantitäten als Nebenproduct bei der Steinkohlengasbereitung gewonnen. Theils durch Rectification, d. h. Umdestilliren und getheiltes Auffangen der Destillationsproducte, theils durch Einwirkung mineralischer Säuren und Basen ist man dahin gelangt, die große Reihe von Substanzen, die im Theer sich finden, in drei Hauptgruppen, in neutrale, in saure und basische, zu zerlegen. In den beiden ersten dieser Gruppen finden sich sowohl gasförmige als flüssige und starre; von ersteren jedoch nur wenig, da sie sich größtentheils in den gasförmigen Producten der trocknen Destillation befinden.

a. Die neutralen oder indifferenten aus der trocknen Destillation der Steinkohlen hervorgehenden Körper sind folgende:

	alte Formeln	moderne Formeln	Siedepunkt.
1. Wasserstoffgas . . . . .	H	= (H <sub>2</sub> )	—
(Kohlenwasserstoffe der Reihe C <sub>n</sub> H <sub>n+2</sub> Hydrate der einatomigen Alkoholradicale (C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> ))			
2. Sumpfgas . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	= (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> · H)	—
3. Caprohl- (Capronyl-, Hexyl-) Wasserstoff, Hexylhydrat . . . . .	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>	= (C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> · H)	68°
4. Capryl- (Octyl-) Wasserstoff, Caprylhydrat . . . . .	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub>	= (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> · H)	116—118°
5. Pelargyl- (Nonyl-) Wasserstoff, Nonylhydrat . . . . .	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub>	= (C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> · H)	136—138°
6. Rutil- (Decyl-) Wasserstoff, Decylhydrat . . . . .	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub>	= (C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> · H)	158—162°
(Kohlenwasserstoffe der Reihe C <sub>n</sub> H <sub>n</sub> Radicale der zweiatomigen Alkohole (C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> O <sub>2</sub> ))			
7. Delbildendes Gas, Aethylen- gas, Claylgas . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	= (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	—
8. Propylen-Tritylengas . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	= (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	—

	alte Formeln	moderne Formeln	Siedepunkt.
9. Caprohlen-Heptylengas . . . . .	$C_{12}H_{12}$	$= (C_6^{\parallel}H_4)_2$	55°? 60—70°
10. Denanthylen-Heptylengas . . . . .	$C_{14}H_{14}$	$= (C_7^{\parallel}H_4)$	95°
11. Paraffin . . . . .	$C_nH_n$	$= (C_nH_{2n})$	33—65°
(Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_nH_{n-2}$ ) (Alkoholradicale $(C_n^{\parallel}H_{2n-2})$ )			
12. Acetylgas . . . . .	$C_4H_2$	$= (C_2^{\parallel}H_2)$	—
(Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_nH_{n-6}$ ) (Hydrate der Alkoholradicale $(C_nH_{2n-7})$ )			

Aliol?

13. Benzol, Benzin, Phenylwasserstoff . . . . .	$C_{12}H_6$	$= (C_6H_5 \cdot H)$	80—81°
14. Parabenzol . . . . .	$C_{12}H_6?$	$= (C_6H_6?)$	97,5°?
15. Toluol, Benzylhydrat, Benzylwasserstoff, Methylbenzol	$C_{14}H_8$	$= (C_7H_7 \cdot H)$ oder $(C_6H_5 \cdot CH_3)$	111°

Pseudotoluol?

16. Xylol, Toluylhydrat, Toluylwasserstoff, Dimethylbenzol . . . . .	$C_{16}H_{10}$	$= (C_8H_9 \cdot H)$ oder $(C_6H_4(CH_3)_2)$	139°
17. Cumol, Cumen, Cumylhydrat, Pseudocumol, Cumylwasserstoff, Trimethylbenzol . . . . .	$C_{18}H_{12}$	$= (C_9H_{11} \cdot H)$ oder $(C_6H_3(CH_3)_3)$	166°
18. Cymol, Cymen, Cymylhydrat, Tetramethylbenzol? . . . . .	$C_{20}H_{14}$	$= (C_{10}H_{13} \cdot H)$ oder $(C_6H_2(CH_3)_4?)$	175°?

(Kohlenwasserstoffe verschiedener Reihen mit höherem Kohlengehalt).

			Schmelzpunkt.	Siedepunkt.
19. Naphthalin, Naphthylhydrat	$C_{20}H_8$	$= (C_{10}H_7 \cdot H)$	79°	212°
20. Anthracen (Paranaphthalin)	$C_{28}H_{10}$	$= (C_{14}H_{10})$	180°	300°
21. Chrysen . . . . .	$C_{24}H_{18}$	$= (C_{12}H_8)$	230—240°	—
22. Pyren . . . . .	$C_{30}H_{12}?$	$= (C_{15}H_{12}?)$	170—180°	—
23. Eupion?				

(24—26 Wasser, Kohlenoxyd und Kohlenpulphid).

b. Körper mit säureartigem Charakter.

27. Kohlensäure . . . . .	$CO_2$	$= (C\Theta_2)$	—
28. Schweflige Säure. . . . .	$SO_2$	$= (S\Theta_2)$	—

	alte Formeln	moderne Formeln	Siedepunkt.
29. Schwefelwasserstoff . . . . .	HS	= (H <sub>2</sub> S)	—
30. Schwefelcyanwasserstoff, Thio- cyanwasserstoff . . . . .	CyS <sub>2</sub> H	= (CyHS)	—
31. Essigsäure . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> .HO	= (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ⊖ H) ⊕	119°
	(Phenol und Homologe C <sub>n</sub> H <sub>n-6</sub> O <sub>2</sub> = (C <sub>n</sub> H <sub>2n-6</sub> ⊖) (Hydroxylbenzole)		
32. Phenylsäure, Phenol, Phenylalkohol, Carbol- säure. . . . .	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	= (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> H) ⊕ oder (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .⊖H)	183—184°
33. Cresylsäure, Cresol . . . . .	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	= (C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> H) ⊕ oder (C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> .⊖H)	203°
34. Phlorhlsäure, Phlorol . . . . .	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	= (C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> H) ⊕ oder (C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> .⊖H)	220°
35. Rosolsäure . . . . .	C <sub>40</sub> H <sub>16</sub> O <sub>8</sub> ?	= (C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> ⊖ <sub>4</sub> )?	—
36. Brunolsäure?			
37. Blausäure . . . . .	C <sub>2</sub> NH	= (C <sup>I</sup> H)	26,5°
c. Körper mit basischen Eigenschaften.			
38. Ammoniak . . . . .	NH <sub>3</sub>	= (H <sub>3</sub> N)	—
39. Anilin, Phenylamin, Amido- benzol*) . . . . .	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> N	= (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> H <sub>2</sub> ) N oder (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .NH <sub>2</sub> )	182°
40. Cesspitin . . . . .	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N	= (C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> N)	—
	Pyridinbasen C <sub>n</sub> H <sub>n-5</sub> N = (C <sub>n</sub> H <sub>2n-5</sub> .N).		
41. Pyridin . . . . .	C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> N	= (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>III</sup> N)	118,5°
42. Picolin . . . . .	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> N	= (C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> <sup>III</sup> N)	135°
43. Lutidin . . . . .	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> N	= (C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> <sup>III</sup> N)	154°
44. Collidin . . . . .	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N	= (C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> <sup>III</sup> N)	179°

\*) Nicht unwahrscheinlich ist das Vorkommen der höheren Homologen, Coluidin u. s. w., im fertigen Zustande, obschon deren Gegenwart noch nicht deutlich nachgewiesen ist.



	alte Formeln	moderne Formeln	Siedepunkt.
45. Parvolin . . . . .	$C_{18}H_{12}N$	$= (C_9\overset{   }{H}_{12}N)$	188°
46. Coridin . . . . .	$C_{20}H_{15}N$	$= (C_{10}\overset{   }{H}_{15}N)$	211°
47. Rubidin . . . . .	$C_{22}H_{17}N$	$= (C_{11}\overset{   }{H}_{17}N)$	230°
48. Biridin . . . . .	$C_{24}H_{19}N$	$= (C_{12}\overset{   }{H}_{19}N)$	251°
Chinolinbasen $C_nH_{n-11}N = (C_nH_{n-11}N)$ .			
49. Peucolin und Chinolin . .	$C_{18}H_7N$	$= (C_9H_7N)$	238°
50. Lepidin . . . . .	$C_{20}H_9N$	$= (C_{10}H_9N)$	252—257° 260°?
51. Cryptidin . . . . .	$C_{22}H_{11}N$	$= (C_{11}H_{11}N)$	274°?
52. Pyrrol . . . . .	$C_4H_5N$	$= (C_4H_5N)$	133°

In dieser, ursprünglich von A. W. Hofmann herrührenden, für unsere Zwecke nur wenig veränderten Zusammenstellung sind diejenigen Körper, welche technische Anwendungen gefunden haben, mit gesperrter Schrift gedruckt.

Es zeigt sich, daß die Mengeverhältnisse dieser Bestandtheile in den verschiedenen Steinkohlentheeren nicht gleich sind, was theils von der Beschaffenheit der Steinkohle selbst, theils von dem Hitzegrad, bei welchem die Destillation vorgenommen wurde, abhängt. Einige Steinkohlentheere sind sehr naphthalinreich, in einigen ist die Gruppe der sauren Körper viel stärker vertreten als in anderen; es giebt Steinkohlentheer, der reich an den flüchtigeren Kohlenwasserstoffen ist, während anderer mehr von den minder flüchtigen Kohlenwasserstoffen enthält.

Die Aufbereitung des Theeres zum Behufe der Gewinnung der darin 35 enthaltenen in der Farbenfabrikation dienenden Bestandtheile (Benzol und Homologe, Phenylsäure und Naphthalin sind die hauptsächlichsten) besteht in folgenden Hauptoperationen:

1. Entwässern des Theeres.
2. Umdestilliren (Rectificiren) und vorläufige Trennung der Destillationsproducte nach Maßgabe ihres specifischen Gewichtes.
3. Befreien der neutralen Kohlenwasserstoffe von a. basischen Körpern, b. sauren, durch chemisches Binden dieser letzteren und Auswaschen.
4. Nochmalige Destillation zu vollkommenerer Trennung der ärtartigen Flüssigkeiten.

1. Das Entwässern des Theeres geschieht gewöhnlich nur durch Füllen 36 in große gemauerte Behälter und längeres Ruhenlassen darin. Es scheidet sich in diesen Eisternen das Wasser am Boden aus und um so leichter und vollständiger, je dünnflüssiger der Theer und je specifisch leichter er ist. Die Theere, welche ziemlich reich an sogenanntem Steinkohlentresot sind, d. h. welche viel Phenol und Homologe des Phenols enthalten, sind in der Regel die schwereren. Das specifische Gewicht des Steinkohlentheers schwankt zwischen 0,85 und 0,94, je nach den Kohlen, aus welchen er gewonnen worden, und nach der Temperatur, bei welcher er erzeugt

ist. Während der leichtere Theer schon nach kurzem Lagern in der Theercisterne entwässert ist und unmittelbar zur Destillation verwendet werden kann, kann in schwererem Theer der hartnäckig zurückbleibende Wassergehalt bei der Destillation die sehr mißliche Erscheinung des Schäumens und Steigens hervorbringen.

Da Erwärmung den Theer etwas dünnflüssiger und darum geneigter macht, das Wasser abzugeben, bedient man sich häufig dieses Mittels, um ihn für die Rectification tauglich zu machen. Hierzu dient das „Schmelzaffin“, das gewöhnlich aus einem Cylinder von Eisenblech besteht, durch welchen ein Schlangenrohr von Kupfer hindurch geführt ist und an welchem mehrere Hähnen in verschiedener Höhe angebracht sind. Wird aus einem Dampfkessel durch das Kupferrohr Dampf geleitet, so verliert der Theer seine Zähflüssigkeit, das Wasser scheidet sich unten ab und wird durch den untersten Hahn abgelassen, während der entwässerte Theer durch die oberen Hähnen abgezapft und in die Destillirblase gepumpt wird.

Zuweilen findet sich zwischen dem abgeschiedenen Wasser und dem klaren entwässerten Theer eine Zwischenschicht, die schleimig, dicklich, butterartig ist und am besten mit einer spätern Portion Theers vollends entwässert wird. Bei Steinkohlentheer kommt es nicht vor, daß durch die Erwärmung einige sehr flüchtige Bestandtheile in namhafter Menge entweichen. Wo dies der Fall ist, erfolgt die Erwärmung am besten in einem bedeckten mit Abzugsrohr versehenen Gefäß, durch das die entweichenden Dämpfe in einen Rühlapparat geführt werden, worin sie sich verdichten.

Das Einfüllen des Theeres in die Destillirblasen geschieht mit Pumpen; wurde er vorher erwärmt, so wird er im erwärmten Zustande in den Destillirapparat gebracht.

**37 Die Rectification, das Umdestilliren des Theers,** wird sowohl hinsichtlich des Apparates als des Betriebes in verschiedenster Weise ausgeführt.

Der Apparat besteht, wie sich von selbst versteht, wesentlich aus der Retorte, „Blase“, und der Rühlvorrichtung. Sowohl hinsichtlich der Größe und Form, als hinsichtlich des Materials, woraus die Theerblasen hergestellt werden, finden große Verschiedenheiten statt. Man findet sowohl gußeiserne als schmiedeeiserne, aus Kesselblech gemachte Theerblasen.

Die nach Art der Dampfkessel aus Eisenblech durch Nietung hergestellten Theerretorten haben vor den gußeisernen den Vorzug, 1. daß man denselben beliebig große Dimensionen geben kann, während man bei Gußeisen nicht leicht eine gewisse Größe überschreiten kann, indem sehr große hohle Gußstücke leicht undicht ausfallen; 2. daß man sie von geringerer Wandstärke, daher auch von geringerem Gewichte darstellen kann, als die gegossenen Kessel: ein Umstand, der wesentlichen Einfluß auf den Herstellungspreis hat und für das Durchlassungsvermögen für Wärme von Wichtigkeit ist; 3. daß dieselben dem Zerspringen nicht ausgesetzt sind, wie es bei Gußeisen vorkommen kann; 4. daß Reparaturen an etwa durchgebrannten Stellen durch Einsetzen neuer Bleche vorgenommen werden können, was bei gußeisernen Retorten unzulässig ist.

Für die gußeisernen Theerblasen wird dagegen angeführt, 1. daß nicht so leicht durchgebrannte Stellen da, wo unmittelbare Berührung der Flammen Spitzen

und Kesselwand stattfindet, sich ergeben, wie bei Schmiedeeisen; 2. daß sie nicht undicht sind, wie neue schmiedeeiserne Blasen bei unvollkommen ausgeführter Nietung; 3. daß die Reinigung derselben durch Herausmeißeln der harten Destillationsrückstände nicht schadhafte Stellen erzeugt, was an schmiedeeisernen Kesseln, wenn nicht Vorsicht beobachtet wird, nicht selten geschieht.

Man kann indessen die aus Kesselblech hergestellten Theerblasen gegen die Gefahr (1) Durchbrennen, leicht schützen durch ein Feuergewölbe, das dies directe Bestreichen des Kesselbodens durch die Flamme hindert. Der Fehler 2 kann von vornherein durch den Kesselschmied vermieden werden; die Fugen zwischen den Blechrändern verstopfen sich übrigens bald von selbst durch Ablagerung von verkohlten Theertheilen.

Was die Besorgniß (3) einer Schädigung des Kessels durch den Meißel betrifft, so hat diese keinen Sinn, wenn man, wie es heute meist geschieht, die Destillation nur so weit treibt, daß ein in höherer Temperatur flüssig bleibender Destillationsrückstand und nicht eine verkohlte Masse bleibt.

Das Uebergewicht der Vorzüge scheint nach dem Gesagten auf Seite der schmiedeeisernen Kessel zu liegen.

Die Formen der gebräuchlichen Destillirblasen zeigen wenig Uebereinstimmung; man kann vier verschiedene Typen unterscheiden.

1. Flache, schmiedeeiserne Blasen (d. h. solche, deren Höhendimension ziemlich geringer ist als der Durchmesser) mit ebenem oder etwas gewölbtem Boden und cylindrischen Seitenwänden, Gefäße, die den kleineren in der Branntweinbrennerei üblichen Blasen ziemlich ähnlich sind.

2. Bauchige, der Kugelgestalt sich nähernde gußeiserne Kessel.

3. Stehende Cylinder von Eisenblech, die höher als weit sind, mit concavem Boden und convexem Deckel.

4. Liegende Kessel von cylindrischem oder A förmigem Querschnitt.

An allen diesen Kesseln oder Blasen ist zu oberst der Helm oder Hut, das für den Abzug der entwickelten Dämpfe bestimmte Rohr angebracht.

Es werden von den Praktikern vornehmlich zwei Rücksichten für die Form der Theerdestillirblasen als maßgebend angegeben: 1. der Brennmaterialconsum, der übrigens nicht allein von der Retortenform, sondern mit von der Art der Einmauerung abhängt; 2. die Sorge für Vermeidung des Uebersteigens des erhitzten Theeres. Obschon die Fabrikanten die Gefahr des Uebersteigens häufig nur mit der Retortenform in Zusammenhang bringen, möchten doch die Beseitigungsmittel dieser Gefahr mehr in möglichster Entwässerung des Theers, vorsichtiger Feuerung, so lange noch Wasserdämpfe sich bilden und weitem Abzugrohr zu suchen sein.

Die Größe, der Cubikinhalt, der Blase ist zunächst von der Ausdehnung des Geschäftes abhängig; es neigt sich aber das allgemeine Urtheil der Fabrikanten dahin, daß in größeren Kesseln vortheilhafter, das heißt auf gleiche Quantitäten von Destillationsproduct bezogen, mit geringerem Brennmaterialconsum gearbeitet werde, und dies ist unter Annahme sonst gleicher Umstände, zweckmäßiger Construction und Einmauerung ganz glaubhaft. Die kleinsten Blasen mögen für 200 Kilogramm Theer eingerichtet sein, die größten aber fassen 20 bis 25 000 Kilogramm.

Bei der Einmauerung der Theerblasen ist darauf zu achten, daß die Wir-

fung des Feuers eine möglichst gleichmäßige sei, das heißt, daß nicht einzelne Boden- oder Wandtheile zu stark von demselben getroffen werden, und daß dasselbe nach Möglichkeit ausgenutzt werde, indem man den heißen Verbrennungsgasen eine auf einen möglichst großen Theil der Kesselwandfläche ausgebehnte Berührung giebt. Die Kessel werden immer mit sogenanntem Umlauf eingemauert. Es gelten hier im Ganzen dieselben Grundsätze, welche für den Herbbau der Dampfkessel befolgt werden.

Die Abkühlvorrichtungen lassen sich in mannigfaltigster Weise ausführen. Bei denselben muß Leichtigkeit des Reinigens im Falle der Verstopfung durch Erstarrung des Destillates oder des Uebersteigens des Blaseninhaltes vorgesehen sein, und gesorgt werden, daß die Temperaturgebung durch das Abkühlungsmittel beliebig vermindert oder gesteigert werden kann. Das letztere ist eine Aufgabe, die bei den meisten Destillationsarbeiten wegfällt. Weil neben den verdichtbaren Dämpfen sich auch Gase aus dem Theer entwickeln, muß auf deren Entweichen und Unschädlichmachung Bedacht genommen werden. Hierfür dient gewöhnlich ein aufwärts gerichtetes und außerhalb des Gebäudes geführtes Rohr.

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen über den Destillirapparat gehen wir zur Beschreibung einiger im Gebrauch stehender Einrichtungen über.

38 Für kleinern Betrieb geeignet sind die Kessel, deren Form Fig. 46 zeigt, die Fig. 46.



namentlich früher vielfach in Gebrauch waren. Die kleinsten fassen ungefähr 200 Kilogramm Theer, der Durchmesser schwankt zwischen 80 und 100, die Höhe zwischen 40 und 80 Centimeter. Der nach innen gewölbte Boden ist aus etwas stärkerem Kesselblech gefertigt, als die Wände. Der Deckel ist aus Gußeisen und liegt auf dem flanschenartig nach außen gebogenen Kesselrand mittelst eines ringförmigen Randes auf. Die Dichtung geschieht nur durch Lehmkitt, der auf den Rand gestrichen wird, und höchstens einige wegnehmbare Schraubenklammern. In der Mitte des Deckels ist eine kreisrunde, 15 bis 20 Centimeter weite Deffnung,

in welche der ebenfalls gußeiserne Helm eingetittet wird. Eine kleinere Oeffnung dient zum Einfüllen des Theers; sie wird während der Destillation mit einem eisernen Pfropf verschlossen. Am untern Rande des Kessels befindet sich ein eisernes Rohr, das durch das Mauerwerk des Herdes hindurch geführt ist und durch einen eisernen schraubenförmigen Pfropf geschlossen werden kann.

**Bauchige gusseiserne Kessel** werden z. B. in der preussischen Provinz Sachsen, in der Nähe von Weissenfels, wo sich die sehr ausgebehnte Braunkohlentheerindustrie befindet, gebraucht. Die physikalischen Eigenschaften des Braunkohlentheers und der durch Destillation daraus abgeschiedenen Producte hat so viel Verwandtschaftliches mit den entsprechenden Substanzen der Steinkohlentheerindustrie, und am genannten Orte geschieht die Theerrectification ebenso sehr in großem Maßstabe, als mit Zurathhaltung der richtigen Principien, daß die dort gewonnenen Erfahrungen hinsichtlich der Apparate und Arbeiten für unsere Frage gute Verwendung finden können.

Es dienen dort für die Theerrectification zum Behufe der Gewinnung von Leuchtölen und Paraffin, gußeiserne Kessel, (Fig. 47), welche bis zu der in der

Fig. 47.

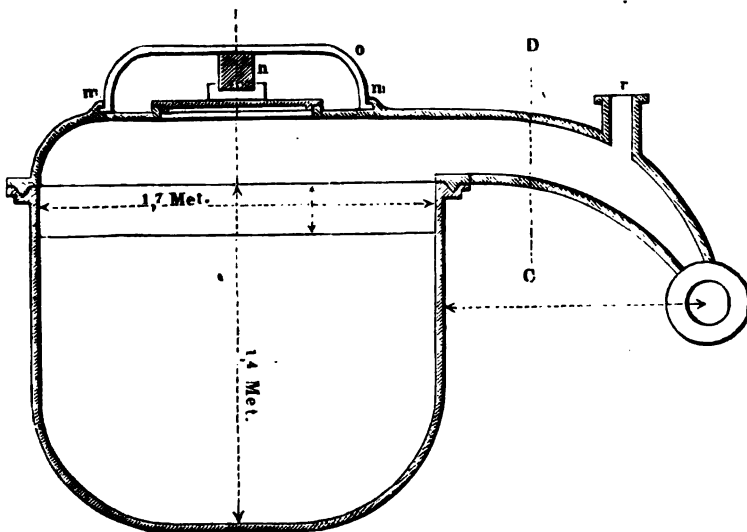
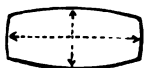


Abbildung angezeigten Höhe gefüllt 27 bis 35 Centner Theer fassen. Die Höhe des abgebildeten Kessels bis zum Deckel beträgt 1,4 Meter, die lichte Weite ist 1,7 Meter bei einer Wandstärke von 0,0195 Meter. Der Helm bildet mit dem Deckel ein Stück und hat einen elliptischen an den spitzen Seiten abgeplatteten Querschnitt (Fig. 48 a. f. S.) von 0,468 Meter längerem und 0,195 Meter kürzerem Durchmesser bei *CD*. An dem Helmhalse ist ein nach oben stehender Röhrenansatz *p* angebracht, der mit einem kupfernen Rohre in Verbindung steht, durch das aus einem Dampfkessel ein Dampfstrom zugeführt werden kann, der nach jeder Beendigung

einer Destillation die schweren, zähen, schmierigen Oele, die im Condensationsrohre hängen bleiben, hinabspült, so daß sie nicht bei der kommenden Operation in die erst übergehenden leichten Producte gelangen. Der Hals des

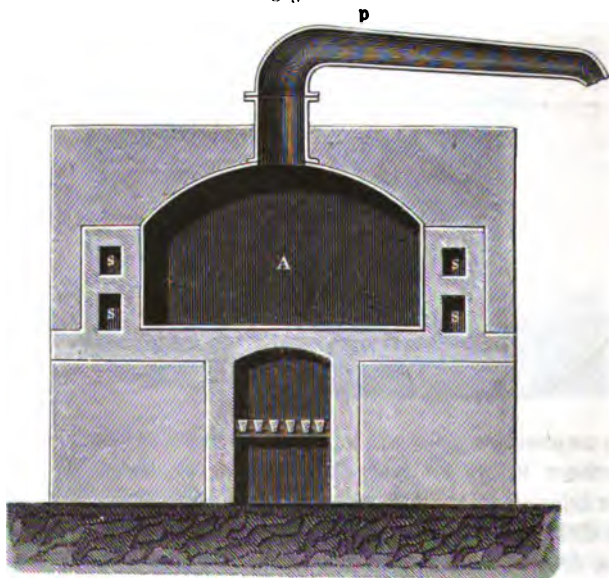
Fig. 48.



Hals des Helmes mündet in ein bleiernes Schlangenrohr, das in einem Kühlfasse steht. Der Verschuß der Blase geschieht durch einen Bügel *O*, der, unter die am Deckel angegossenen Lappen *m* geschoben, mittelst des Keiles *n* den Deckel fest andrückt. Die Retorten sitzen auf einem Gewölbe von Chamottesteinen, welches den Feuerraum überspannt, so daß sie nicht direct vom Feuer berührt werden. Ferner sind sie getragen von der Flantsche am Kesselrand, welche auf dem Mauerwerk aufliegt. Rings um die senkrechte Retortenwand bleibt zwischen ihr und dem Mauerwerk ein Hohlraum von 0,12 bis 0,20 Meter Breite, der sich oben in der Nähe der Füllhöhe der Retorte schließt, indem von da bis zum Deckel das Mauerwerk dicht an dem Eisen anliegt. In dem ringförmigen Hohlraume sind spiralförmige Blöcke für die Feuer-gase angebracht, so daß auch die Wände der Retorte nicht vom Feuer direct berührt werden.

- 40 Häufiger werden gegenwärtig liegende aus Eisenblech gefertigte Kessel angewendet, die entweder cylindrisch wie die gewöhnlichen Dampfkessel sind, oder einen flachen Boden und einen Querschnitt wie Fig. 49 haben. Die Figuren 49 und 50 geben ein deutliches Bild eines solchen Apparates. In Fig. 50 ist die Seiten-

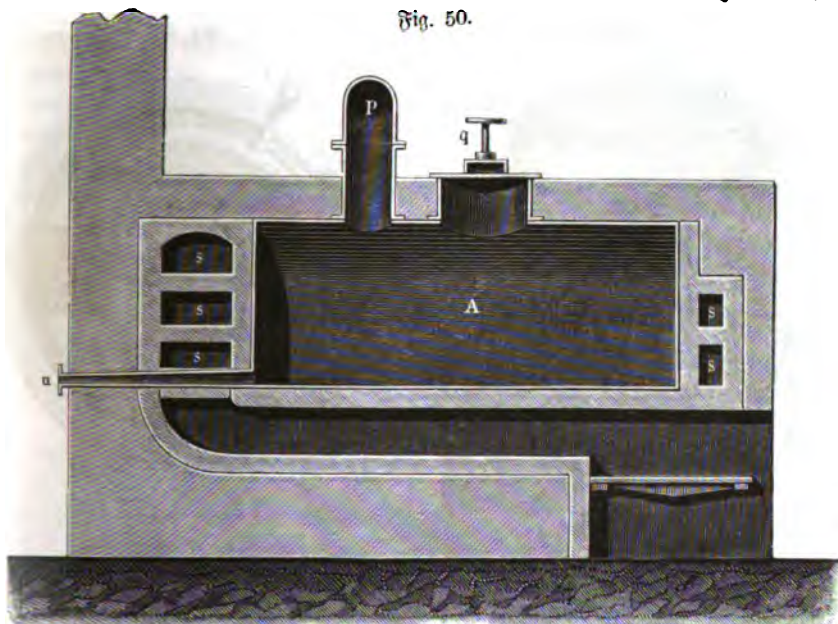
Fig. 49.



aufsicht des Kessels in dem vertical durchschnittenen Herde liegend gegeben, Fig. 49 ein auf Fig. 50 senkrechter Durchschnitt, beide Figuren in  $\frac{1}{20}$  der wirklichen

Größe. Der Kessel *A* liegt so im Mauerwerk, daß er von dem Feuer nirgends berührt wird; sein Boden ruht auf dem Feuergewölbe; rings um den Kessel gehen Feuerzüge *s*, die zwei und einen halben Umlauf bilden. Das Kesselgewölbe ist

Fig. 50.



ebenfalls mit Mauerwerk bedeckt und nur das Mann- oder Füllloch *q* ragt nach oben über den Rand hervor. *p* ist die Abzugsröhre für die Dämpfe und Gase, die mit einem in einem Kühlfasse liegenden bleiernen Schlangrohr in Verbindung steht. *U* ist eine eiserne in der Verlängerung des Kesselbodens liegende Röhre, dazu bestimmt, den theerartigen Rückstand abzulassen.

**Eine stehende cylindrische schmiedeeiserne Blase**, wie man sich 41 deren nach *U* nge in englischen Theerdestilliranstalten bedient, findet sich Fig. 51 (a. f. S.) im senkrechten Durchschnitt durch die Mitte des Kofes und Fig. 52 im Querdurchschnitt unmittelbar unter dem Kesselboden (nach *AB*, Fig. 51) in  $\frac{1}{96}$  natürlicher Größe abgebildet. Der Cylinder ist oben convex und am Boden in demselben Verhältniß concav gewölbt. Die Dicke des Bleches, woraus er hergestellt ist, beträgt  $\frac{3}{8}$  Zoll, eine Stärke, die als vollkommen ausreichend erklärt wird. Der Helm *a* ist von Gußeisen und auf der domartigen Wölbung des Deckels in eine kreisrunde Deffnung durch einen Flansch aufgesetzt. Beim Kessel hat er 12, an dem Ende, das mit dem Kühlrohre verbunden ist, 4 Zoll lichter Weite. *b* ist ein Mannloch, dessen Deckel durch einen Schraubenbügel an der Kesselwand angebrückt wird, die Fuge wird durch feuchten Thon ausgestrichen; Kautschukdichtung paßt hier nicht, wegen der Auflöslichkeit des Kautschuk in den Kohlenwasserstoffen. Das Mannloch dient zum Reinigen der Blase. *c* ist ein Rohr mit dem Theerbehälter in Verbindung

stehend, durch welches die Füllung der Blase geschieht; nach dem Füllen wird es geschlossen und ist zu diesem Zwecke mit einem Hahn versehen. In der oberen  
Fig. 51.

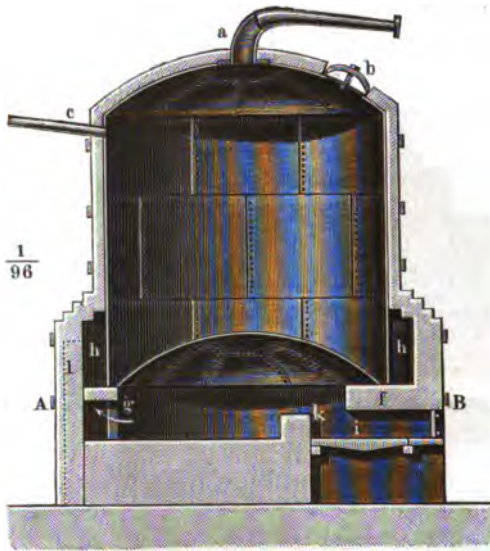


Fig. 52.



0 5 10 15 Fuss

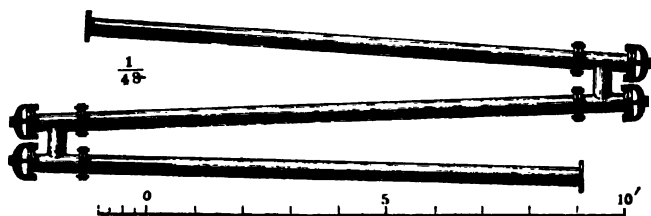
Wölbung des Kessels befindet sich noch eine Oeffnung, die während des Füllens dazu dient, mittelst eines Probirstäbchens den Flüssigkeitsstand zu ermitteln. Am untern Rande des Kessels nahe beim Boden ist das durch die Mauer hindurchgeführte, in Fig. 52 sichtbare, in Fig. 54 in vergrößertem Maßstabe gezeichnete Ablassrohr *d*, dessen Einrichtung unten bei der Beschreibung des Betriebes näher erläutert wird. Dasselbe ist etwas geneigt und so angebracht, daß der Kesselinhalt ganz vollständig durch dasselbe abfließen kann. *i* ist der 4 Fuß lange und ebenso breite Kof, *k* die Feuerbrücke von 18 Zoll Höhe. Der Kessel ist durch ein ungefähr drei Viertel der Koflänge überspannendes Steingewölbe vor zu starker Einwirkung des Feuers geschützt. Diese Steinlage ist in Fig. 52 weggelassen. Der Zug des Feuers geht über die Brücke *k* nach der gegenüberliegenden Oeffnung *g*, tritt von da in den etwas höher gelegenen ringförmigen Raum *h*, umkreist den ganzen Kessel, um bei *i* in einen Canal zu gelangen, der, zuerst abwärts führend, dann durch einen horizontalen Canal mit dem Hauptkamin in Verbindung steht. Der Kessel ruht auf der franzörmigen Mauer *e*, die nur über dem Kof und gegenüber bei *q* unterbrochen ist; bei *f* durch das Schutzwölbe, bei *g* durch einen kleinen Bogen für den Austritt der Feuerluft. Die ganze Retorte ist mit leichtem Mauerwerk umgeben, wodurch sie vor äußerer Abkühlung mehr geschützt ist. Zur Vermehrung der Festigkeit des Mauerwerks liegen um dasselbe einige Reife, die an ihren Enden durch Schrauben verbunden sind. Der den Figuren beigegebene Maßstab bedeutet



Fuße von 30 Centimeter. Der cylindrische Theil des Kessel mißt ungefähr 900 Cubikfuß.

Die Kühlvorrichtung, welche mit dem letztbeschriebenen Destillirapparate verbunden ist, besteht 1. aus einem im Zickzack geführten Kühlrohr von Gußeisen. Dasselbe besteht aus mehreren gleich langen Gußröhrenstücken, an deren Enden sich Flanschen befinden. Die oberen dieser Röhren, gegen die Blase gewendet, sind etwas weiter als die beim Auslauf, und zwar haben erstere im Lichten 3 Zoll, letztere nur  $1\frac{1}{2}$  Zoll Durchmesser. Die Verbindung dieser Röhren geschieht durch sogenannte Hstücke, das heißt Köpfe, wie sie bei den Leitungen in Gasfabriken vielfach vorkommen, und welche die Einrichtung haben, daß nach dem Hinwegnehmen eines Schraubenbügels die Reinigung in einem ganz geradlinig liegenden Röhrentheil leicht durch einen Wischer vorgenommen werden kann. Die einzelnen Röhrenstücke sind etwas geneigt (siehe Fig. 53) und es sind, wie bereu drei die Abbildung

Fig. 53.



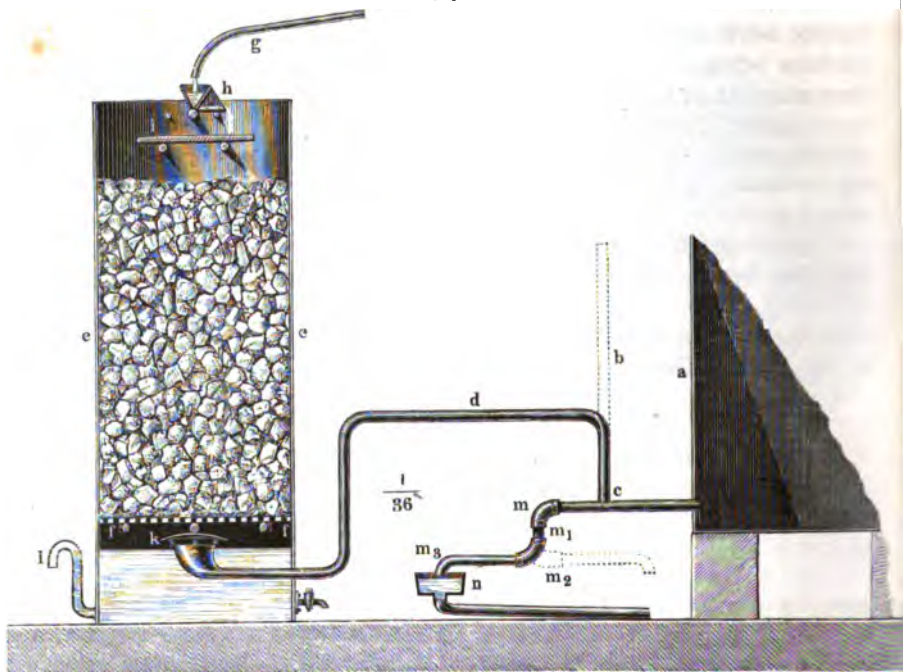
zeigt, 10 über einander in ein gemeinsames Kühlfaß gelegt. Die Röhrendenden bei solchen Kühlern werden gewöhnlich durch die Seiten des ovalen Kühlfaßes oder kastenförmigen Kühlgefäßes hindurch geführt, so daß die Köpfe außen liegen.

Dies ist die beste Einrichtung zum Wegnehmen der Deckel und zum Reinigen, doch können sie auch ins Innere des Kühlkastens gelegt werden. Zum Behufe des Reinigens müssen jedoch die Schraubenbügel von der Wand etwas entfernt liegen. Die Deckelfugen werden gedichtet durch Aufstreichen von Kalkhydrat auf die Flansche des Rohres und Andrücken des Deckels durch Anziehen der Schraube am Bügel. Das Kalkhydrat einmal mit Kohlenwasserstoffen durchtränkt, widersteht hinlänglich der Einwirkung des Wassers und der hierbei vorkommenden Hitze. Ein Kühlstrog ist zweckmäßiger als die Liebig'schen oder Götting'schen röhrenförmigen Kühler, da gegen Ende der Operation ein Zufluß kalten Wassers beim Austrittsende der Dämpfe den Nachtheil mit sich bringen kann, daß Erstarrung einzelner spät übergehender Flüssigkeiten erfolgt. Bei Abschluß des Kaltwasserhahns und Warmwerdenlassen des Kühlwassers in einem Troge kann eine solche Erstarrung und Verstopfung des Kühlrohres nicht leicht stattfinden. Im Nothfalle aber bringt man am Helm ein Rohr an (wie Fig. 47 *v*), durch welches aus einem Generator Dampf zugeführt werden kann, der die Reinigung schnell bewirkt.

Weil es, namentlich zu Anfang der Destillation, so lange noch die flüchtigsten Producte übergehen, leicht geschehen kann, daß uncondensirte Dämpfe nebst uncondensirbaren Gasen durch den Kühlapparat hindurch gehen, welche im Locale lästig, ja wegen der Leichtigkeit, Feuer zu fangen, gefährlich werden können, sollte eine Vor-

richtung, diese abzuführen, niemals fehlen. Diese kann einfach in einem senkrecht über das Dach des Destillationsraumes geführten Rohr bestehen. Es ist in Fig. 54

Fig. 54.1



b ein solches Rohr angedeutet, das auf c, dem aus dem Kühltrug a heraustretenden Ausflußrohr, aufgesetzt ist. Selten findet man, weil der ökonomische Effect zweifelhaft, jedenfalls gering ist, an der Stelle dieses einfachen Rohres eine weitere Condensationsvorrichtung, vermittelt deren alles die Gase begleitende Dampfförmige verdichtet werden kann. Sie ist in Fig. 54 in d und e angegeben. Die Gase und Dämpfe werden anstatt wie durch b direct aufwärts, durch d nach e, einem sogenannten Schrubber, geführt.

Es ist dies der gleiche Apparat, wie er in den Steinkohlengasanstalten zur Abgabe verdichtbarer Substanzen angewendet wird, ein Blechcylinder e mit dem Siebboden f, auf dem eine hohe Schicht Coals liegt, über die aus dem Rohre g und durch die Schlitzevorrichtung h über die Platte i stets Wasser herabläuft. Dadurch werden die aus a aufsteigenden Dämpfe theilweise verdichtet und im flüssigen Zustande nach k niedergeführt, von wo durch den Schwannenhals l das Wasser stets abläuft, während die leichteren Kohlenwasserstoffe in k sich sammeln und in passenden Zwischenräumen abgeführt werden.

Die Fig. 54 giebt ferner eine Einrichtung zu erkennen, durch welche das Destillat in die Vorlagen geleitet wird. Da dasselbe fractionirt aufgefangen werden muß, das Wechseln der Gefäße von großem Volum und Gewichte aber zu

schwer füllt, stellt man besser bleibend mehrere Gefäße unter. Dies sind z. B. drei oder vier Blechasten von quadratischem Grundriß, die alle mit einer ihrer Kanten senkrecht unter  $m$  zusammenstoßen. Die Gefäße sollen bedeckt sein, man versehen sie mit einem weitem Deckel, in welchem eine kleine Oeffnung angebracht ist, für die brunnentrohrartig gebogene Mündung von  $m_2$ .  $m$  ist ein Kniestück, wie man es allgemein bei Leuchtgasleitungen braucht,  $m_1$  ein Stück einer Gasleitungsröhre,  $m_2$  wieder ein weiteres Kniestück, an welchem die wieder engere vorn abwärtsgebogene Abflußröhre  $m_3$  ansitzt. Alle diese Stücke sind durch Einschrauben in einander verbunden, und bei  $m_1$  ist die Schraube so locker, daß sie die Drehung von  $m_3$  erlaubt, so daß dieser Theil die Stellung  $m_3$  und die entgegengesetzte annehmen kann.

Durch Unterstellen eines Trichters  $n$  unter  $m_3$  kann man einen Theil des Destillates auch in andere als die untergestellten Kästen leiten, wie es z. B. sehr passend mit dem letzten schwersten Destillationsproduct geschieht, wofür ein größeres, am besten aus Eisenblech gemachtes, sonst wohl auch nur gemauertes Reservoir vorhanden ist.

Eine wichtige, für alle derartige Destillationsvorrichtungen gültige Regel ist, daß möglichste Sonderung zwischen den Destillationsproducten und dem Herdraum der Blase eingehalten werde. Man führe darum die Dämpfe nach der der Feuerthür entgegengesetzten Seite der Blase und wo möglich stelle man die Vorlagen in einem durch eine Mauer getrennten Raume auf. Es entsteht namentlich Feuergefährde bei dem nicht immer vermeidbaren Uebersteigen des Theers in der Blase.

Bringt es die Localität als Nothwendigkeit mit sich, daß man die Vorlagen in den Boden einsetzen muß, so verläßliche man sich vorher genau, ob sie für die darin zu sammelnden Kohlenwasserstoffe dicht sind. Schutz gegen Rosten ist für die in den Erdboden gesenkten Sammelkästen sehr nöthig, ein wiederholt gegebener Asphaltanstrich gewährt diesen.

**Der Betrieb** der Theerrectification in einem der beschriebenen Apparate ist <sup>42</sup> keineswegs schwierig, doch lehrt die Erfahrung, daß unausgesetzte Beobachtung des Ganges derselben nöthig ist.

Das Füllen des Kessels (der Destillirblase) geschieht durch eine im Dedel angebrachte Oeffnung oder ein Rohr (siehe Fig. 51) unter gleichzeitigem Offenlassen einer zweiten für den Luftaustritt. Bei großen Blasen, also lange dauernder Füllung kann mit dem Feuern begonnen werden, sobald die Füllung zur Hälfte geschehen ist; Gefahr vor Entweichung von Dämpfen ist nicht vorhanden, weil die große Theermasse lange Zeit — oft 5 bis 6 Stunden — braucht, bis sie zum Sieden kommt. Man füllt die Kessel regelmäßig bis zur gleichen Marke. Der stehende Kessel (Fig. 51) kann bis zum Rande des cylindrischen Theiles gefüllt werden. Es ist rathsam, daß man das Feuern sehr mäßig betreibt, sobald man den Beginn der Destillation erwarten darf, welchen Moment man nach einiger Uebung bald erkennen lernt. Ein Merkzeichen für Beginn der Destillation ist das Warmwerden des Kühlrohres. Es bildet sich in diesem ersten Stadium der Destillation immer Wasserdampf, in Folge welcher Dampfbildung leicht das Uebersteigen des Theeres erfolgt. Man mäßigt das Feuer durch Oeffnen

der Thür oder Wegnehmen von Brennmaterial, gewöhnlich kann man durch das erstere Mittel schon das stoßweise Kochen und Schäumen des Theers hinreichend mäßigen; wo es nicht ausreichen sollte, empfiehlt sich Abkühlen des obern Theiles des Kessels durch etwas kaltes Wasser, was indeß bei gegossenen Kesseln, die dadurch leicht springen können, zu vermeiden ist. Es geht zuerst mit den condensirten Kohlenwasserstoffen stets Wasser über. Je nach dem anfänglichen Wassergehalt des Theers wird die Menge desselben wechseln. Die Bildung des Wasserdampfes hört bei manchen Theeren bald auf, so daß das Wechseln der Vorlage geschehen kann, oft aber zieht sie sich ziemlich in die Länge, und es findet sich noch in späteren Destillationsproducten Wasserdampf beigemischt. Die Menge des „Vorlaufs“, das heißt des noch mit Wasser gemischten Destillationsproductes ist daher nicht immer die gleiche.

Dieselbe wechselt zwischen 2 und 4 Proc. von der in Arbeit genommenen Theermenge. Bei den großen Kesseln, wie Fig. 51, dauert die Periode der Wasserdampferzeugung etwa 10 Stunden. Man kann für das Abfließen des Wassers, das sich am Boden der ersten Vorlage sammelt, durch Anbringen eines sogenannten Schwanenhalses sorgen, mit welchem die Vorlage den Dienst einer Florentiner Flasche versteht.

Die Kohlenwasserstoffe des Vorlaufs werden für die weitere Behandlung dem in der zweiten Vorlage sich sammelnden Producte, das man gewöhnlich leichte Dele (light oils) nennt, zugemischt.

Sobald das Abfließen von Wasser aufgehört hat und die Vorlage gewechselt ist, darf das stärkere Feuern beginnen. Die leichten Dele gehen, obschon sie nicht betragen als der Vorlauf (7 bis 8 Proc. vom Theer), doch in kürzerer Zeit über. Bei der großen 440 Centner fassenden Blase, Fig. 51, bedarf es hierzu nur 6 bis 7 Stunden Zeit. Es steigt mittlerweile der Siedepunkt des Retorteninhalts und das specifische Gewicht des Destillates. Eine so vollständige Abkühlung des letztern ist darum nicht mehr so nöthig, wie im Anfang der Destillation; man kann demnach den Zufluß des Abkühlwassers in den Trog mäßigen. Noch später bilden sich Naphthalindämpfe in der Blase, die bei zu starker Abkühlung sich im Kühlrohr zu starrem Naphthalin verdichten könnten, weshalb sogar das starke Abkühlen vermieden und für eine etwas erhöhte Temperatur des Kühlwassers gesorgt werden muß. Ganz gegen Ende des Processes darf es beinahe den Kochpunkt erreichen, und soll jedenfalls nicht weit unter demselben stehen. Als Erkennungsmittel für die Nothwendigkeit der Auswechslung der Vorlage dient am besten das Aräometer. Gewöhnlich sondert man das, was ein geringeres specifisches Gewicht als 0,9 bis 0,95 hat, von dem später übergehenden schwereren Destillat. In einigen Fabriken scheint es Gebrauch zu sein, das Destillat nur von Zeit zu Zeit in einen mit Wasser gefüllten Cylinder fallen zu lassen und die Vorlage zu wechseln, sobald die Dele Neigung zeigen, in dem Wasser unterzusinken.

Die nun nach Erneuerung der Vorlage übergehenden Dele, Schweröle (heavy oils), auch Kreosotöl zuweilen geheißt, fließen in der Regel ohne weitere Scheidung zusammen in den gleichen Sammler. Man fährt mit der Destillation so lange fort, bis ein Tropfen des Destillates auf eine kalte Platte fallend bald zur butterartigen Masse erstarrt. Da dies Merkmal bei einigen Theeren nicht

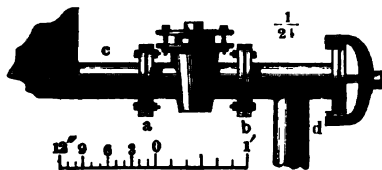
ganz deutlich auftritt, weil sie wenig Anthracen enthalten, bedient man sich als Erkennungsmittel der beendigten Destillation des in diesem Falle stark veränderten Geruches des Destillates. Es kann ferner die Erfahrung hierfür gute Anhaltspunkte geben, wenn man einmal weiß, wie viel Schweröl aus einer gegebenen Theermenge erhalten wird. Im Durchschnitt beträgt dies 32 bis 35 Proc. vom Theer. Auch giebt nach einiger Uebung die für das Uebergehen der Schweröle gebrauchte Zeit eine hinreichend genaue Andeutung. Bei den großen Blasen, Fig. 51, von 440 Centner Inhalt bedarf es 12 bis 14 Stunden Destillationszeit für die Schweröle, und für die ganze Operation, das Füllen eingerechnet, etwa 36 Stunden.

Der Retortenrückstand erstarrt, wenn man die Destillation bis zu dem angegebenen Punkte fortreibt, beim Erkalten zu einer harten Masse, „hartes Pech“. Zuweilen bricht man aber den Destillationsproceß früher ab, so daß bei den pechartig erstarrenden Rückständen noch Bestandtheile der Schweröle bleiben. Man nennt den Rückstand „Asphalt“, wenn er nach dem Erkalten weich zähflüssig bleibt, oder „weiches Pech“, wenn ein geringerer Theil der Schweröle darin enthalten ist und beim Erkalten zwar ein fester, aber minder harter und bei geringem Erwärmen plastischer Körper resultirt.

Arbeitet man auf das erstgenannte Nebenproduct — „hartes Pech“, — so wird der Kessel zuletzt eine Temperatur von 400° C. haben, wobei der Rückstand vollkommen flüssig ist. Man darf ihn jedoch nicht so heiß ablaufen lassen, da leicht Entzündung erfolgen kann und läßt ihn deshalb einige Zeit abkühlen. Bis zur Erstarrungstemperatur darf dies nicht gehen, da sonst der Kessel nur schwer und unter Gefahr einer Beschädigung des Kesselbodens von dem erstarrten Rückstand zu reinigen sein würde.

Für das Ablassen des noch flüssigen Peches ist an dem Apparate Fig. 51 ein Ausflusshahn, wie ihn Fig. 55 in größerem Maßstabe veranschaulicht, angebracht.

Fig. 55.



Daß derselbe für jeden der anderen beschriebenen Destillationsapparate dienen kann, versteht sich von selbst. In Fig. 52 ist der Abzapfhahn in verkleinertem Maßstabe sichtbar, die Flantsche *a* liegt dicht am Mauerwerk des Herdes an. Bei *b* ist eine zweite Flantsche; zwischen beiden steht die Knie des Hahnes. Am

vorderen Ende des horizontalen Theiles sitzt ein T-förmiges Stück, das nach der wagerechten Richtung mit einer Deckplatte durch einen Schraubenbügel verschlossen ist. Senkrecht abwärts von diesem Stück geht ein Rohr *d*, durch welches der pechartige dickflüssige Rückstand in eine bedeckte Rinne, und von dieser in einen aus Mauerwerk gemachten kammerartigen Raum, die sogenannte Pechkammer, gelangt. Wäre das Rohr bei *c* von erstarrtem Pech etwas verstopft, so kann der Durchgang durch eine darunter gehaltene Kohlenpfanne oder ein spiralig um *c* gewickeltes, mit einem Dampfkessel in Verbindung stehendes Bleirohr frei gemacht werden. Der Deckel bei *d* dient, um mittelst eines eisernen Stabes, so lange der Kessel leer ist, das Rohr *c* zu reinigen. Zwischen der Pechkammer und der Destillirblase liegt eine geneigte, aus Blech und Ziegelsteinen gemachte, bedeckte Rinne, die überall

bloßgelegt werden kann, um erstarrte Pechklumpen aus ihr zu entfernen. Die Pechkammer hat einen rechteckigen Querschnitt; die Umfassungsmauern stehen im Boden und sind mit einem Tonnengewölbe überbaut, das über den Boden herausragt. Die Rinne mündet in einiger Höhe vom Boden. Die beiden halbkreisförmigen Oeffnungen vorn und hinten an dem Gewölbe werden mit Blechthüren geschlossen und die Fugen mit Lehm verstrichen. Am Boden des Gewölbes findet sich ein weiter Abzugscanal, dessen Stichloch ebenfalls mit Lehm geschlossen wird. Die Größe einer Kammer für Aufnahme des Destillationsrückstandes zweier Blasen von der Größe der in Fig. 51 abgebildeten war 22' Länge auf 7' Breite und 8' Höhe bis zum Gewölbescheitel. In der Kammer bleibt das Pech etwa 12 Stunden. Es wird dadurch so zähflüssig, daß es gerade noch und zwar ohne Entzündungsgefahr durch das Stichloch in flache ausgemauerte Gruben abgelassen werden kann, worin es vollends erstarrt, und aus welchen es mit Hauen in großen Broden losgelöst werden kann. In der Pechkammer bleibt ebenfalls etwas erstarrtes Pech, das in ähnlicher Weise entfernt wird. Leichter läßt sich das Pech vom Boden der Gruben wegnehmen, wenn dieser mit Kalkmilch bestrichen worden. Der Pechstaub greift die Augen der Arbeiter, die das Aushauen besorgen, an, es ist darum räthlich, daß diese sich mit Flormasken schützen.

Die beschriebene Art des Ablassens des Peches wird als die sicherste und den Apparat am meisten schonende angegeben.

Gegenüber den, namentlich früher angewendeten Methoden der Destillation mit Wasserdampf empfiehlt sich die vorliegende mit freiem Feuer durch größere Ausbeute, geringere Dauer und verminderte Heizungskosten. Eine Operation, einschließlich der zwölfstündigen Abkühlungszeit, nimmt 2 Tage in Anspruch, und es bedarf zum völligen Abtreiben des wiederholt genannten Inhalts von 440 Centnern, etwa 30 Centner Steinkohle guter Qualität. Was die Ausbeute betrifft, so läßt sich hierüber schwer eine allgemeine Angabe machen, weil sich in den einzelnen Fabriken zu viele Abweichungen in den Temperaturen finden, bei welchen die Fractionirung vorgenommen wird, und weil einzelne Kohlen reichlichere Ausbeute an Leichtölen geben. Man kann vielleicht sagen, daß Vorlauf und Leichtöle zusammen 9 bis 12, Schweröle 30 bis 35 Proc. vom Theergewicht betragen.

- 43 Zum Verständniß der weiteren Behandlung der gewonnenen Producte hat man sich zunächst zu erinnern, daß sich, wie wir gesehen haben, vier verschiedene Producte beim Umdestilliren des Theers ergaben: 1. Vorlauf. 2. Leichtöle. 3. Schweröle. 4. Asphalt oder Pech, — Retortenrückstand.

In allen drei ersten Producten finden sich theils saure Körper: Phenylsäure, Crethylsäure u. s. w., theils basische: Anilin und Homologe zc. Diese müssen schon zum Zweck der Reindarstellung der Kohlenwasserstoffe weggeschafft werden, es kann sich aber auch um die Gewinnung des Phenols handeln. Die basischen Körper finden sich in nicht hinlänglich reichlichem Verhältniß in den Theerdestillaten, um mit Vortheil daraus dargestellt werden zu können.

Vorlauf und Leichtöle, oder wenigstens ein Theil der letzteren, werden zuweilen gemeinsam verarbeitet, zweckmäßiger aber, wenn es sich um sorgfältigere Trennung

der flüchtigeren von den minder flüchtigen Kohlenwasserstoffen handelt, möchte es sein, jedes der beiden Destillate für sich in Arbeit zu nehmen.

**Der Vorlauf**, diejenige Parthie der Destillate, welche mit den Wasserdämpfen, also bei etwa 100° C. übergang, besteht keineswegs nur aus Substanzen, deren Siedepunkt unter oder bei 100° C. liegt. Man erfährt vielmehr, daß bei dem Umdestilliren oft nicht mehr als 10 Proc. bei einer Temperatur von 100° C. übergehen. Namentlich in den letzten Destillaten, die beim Rectificiren des Vorlaufes erhalten werden, finden sich außer neutralen Kohlenwasserstoffen auch saure und basische Körper; man reinigt am besten den ganzen Vorlauf von diesen, ehe man rectificirt.

Man beginnt mit der Einwirkung einer Mineralsäure auf die Vorlauföle und wählt am besten Schwefelsäure. Die (nach Äquivalenten berechnet) gewöhnlich wohlfeilere Salzsäure leistet nur einen Theil der Dienste, die von der Schwefelsäure versehen werden. Diese sättigt nicht nur die Basen, sondern sie wirkt auch zerstörend auf einige Brandöle, so daß diese in Form harzartiger Körper weggeschafft werden können. Das Mischgefäß kann in beliebiger Weise construirt sein. Zweckmäßig ist ein starker Holzkasten mit geneigtem Boden und ganz mit starken Bleitafeln ausgekleidet. An der tiefsten Stelle des Bodens findet sich eine mit einem Bleisieb bedeckte Oeffnung, in die ein Bleirohr eingelöthet ist, das an äußern Ende einen Hahn von Messing trägt und zum Ablassen der Flüssigkeiten dient. Die Größe dieses Gefäßes richtet sich nach der der Destillirblase, in welcher der Vorlauf rectificirt werden soll. Man giebt ihm solche Dimensionen, daß es den ganzen Vaseninhalt sammt den nöthigen Reinigungsflüssigkeiten faßt. Das Gefäß wird zuerst mit Vorlauf gefüllt und dieser einige Zeit ruhig darin gelassen, bis das, selten darin fehlende, Wasser sich unten abgesetzt hat und abgezapft werden kann. Sodann setzt man englische Schwefelsäure von 66° B<sub>é</sub>. zu und zwar wird man in der Regel auf 10 Liter Vorlauföl 1 Kilogramm Säure brauchen. Uebrigens kann durch vorgängige Versuche bestimmt werden, wie viel Säure für die Durchschnittsqualität des Vorlaufes einer Fabrik anzuwenden ist. Nach der Beimischung der Säure wird stark umgearbeitet, was durch eine Rührstange, an deren unterem Ende ein Querbrett mit siebartiger Durchlöcherung sitzt, geschehen kann. Diese Arbeit muß wenigstens während einer halben Stunde, besser noch länger fortgesetzt werden.

Unten bei Phenylsäuredarstellung ist eine Mischmaschine besprochen, die für Durcharbeitung größerer Mengen von Oelen gebraucht wird. Eine ähnliche Vorrichtung kann auch hier dienen.

Von höchster Wichtigkeit ist das vollständige Ablassen der Säure. Das Gemisch ist ziemlich warm; zunächst muß demselben Zeit zum Abkühlen gelassen werden. Allzu lange darf man indeß nicht warten, da beim Erkalten ein Theil der gelösten harzartigen Körper erstarren und das Ausflugsrohr verstopfen könnte. Das Volum der Säure wird man durch Aufnahme solcher Körper beträchtlich vermehrt finden. Bleibt Säure im Mischgefäße zurück und wird nachher Wasser hinzu gegeben, so scheidet sich ein Theil der von der Säure aufgenommenen Körper wieder aus und mischt sich unter die Kohlenwasserstoffe, die dadurch trüb werden. Die Säure läßt man in Blei- oder in mit Blei ausgeschlagene Holzgefäße ab. Das Waschen mit Wasser, welches durch einen über dem Mischgefäß mündenden Hahn zugeführt wird, geschieht in ähnlicher Weise wie das Mischen mit Schwefelsäure,

und es bedarf zu jeder Waschung eines viertelstündigen Umrührens; die Waschungen werden so lange fortgesetzt, als das Waschwasser noch merklich gefärbt erscheint. Nach dem Auswaschen erfolgt ein Zusatz von Natriumcarbonatlauge von 1,1 specif. Gew. Man setzt unter kräftigem Umrühren allmählig so viel Lauge zu, bis die rothbraune Flüssigkeit in Hellbraun umschlägt. Zum Ausscheiden der Lauge bedarf es etwa einer Stunde Ruhe, worauf ein zweimaliges Auswaschen mit Wasser vorzunehmen ist, um die Oele zur Rectification bereit zu machen. Das Volum der Vorlauföle vermindert sich durch die beschriebenen Reinigungsarbeiten bei geringen Oelen um 12, bei guten um 5, im Mittel etwa um 8 Procente.

- 44 Die zweite Destillation ist entweder wiederum nur eine vorbereitende Arbeit und wird in diesem Falle in einer Blase über freiem Feuer vorgenommen, oder sie bezweckt die Darstellung der eigentlichen Endproducte und geschieht in einer mit Dampf geheizten Blase. Ersteres Verfahren ist, wie versichert wird, vorgezogen. Die in diesem Falle dienliche Blase kann dieselbe Construction haben, wie die für die erste Destillation des Theers beschriebene; da es sich aber um Verarbeitung geringerer Volumina handelt, wird man sie in etwas kleinerem Maßstabe ausführen lassen. Für vier Theerblasen von der Größe und Gestalt der in Fig. 51 dargestellten reicht eine Rectificationsblase hin, die ungefähr den halben Durchmesser und Höhe der Theerblase hat. Die Rectificationsblase wird sammt dem Kühlbottich unter einem leichten Schuppen aufgestellt, die Vorlagen befinden sich in einem abgeschlossenen Locale und sind stets bedeckt, um Verdunstung und Feuergefahr zu vermeiden. Man fractionirt das Auffangen der Destillate entweder nur einmal oder zweimal. Letzteres, wenn es sich darum handelt, Benzol von niedrigem Siedepunkt, z. B. 90grädiges (d. h. solches, von dem bei 100° C. 90 Volumprocente übergehen), zu erzeugen. In diesem Falle wechselt man die Vorlage, sobald die Temperatur von 110° C. in der Blase erreicht ist, und ein zweites Mal, wenn sie auf 140° C. gestiegen ist. Für geringgrädige Benzole geht man für das erste Destillationsproduct sogleich auf 140° C. und sondert als zweites, was zwischen 140 und 170° C. überdestillirt.

Die Ausbeute an leichterem Destillat beträgt in diesem Falle 60 bis 61, an schwererem 15 bis 17 Volumprocente und es wird ein Blasenrückstand von 20 bis 22 Proc. erhalten, der nach dem Abkühlen gewöhnlich zu den Schwerölen der ersten Destillation gelassen wird.

Die Destillate sind nun, wie erwähnt, noch ein letztes Mal zu rectificiren. Da diese Arbeit mit ihnen (den vom Vorlauf kommenden) und den aus den leichten Oelen entstandenen Destillationsproducten gleichzeitig geschieht, wird die Beschreibung dieser Arbeit, die Behandlung der leichten Oele bis zum letzten Stadium, vorangeschickt.

- 45 Die leichten Oele werden zuweilen ohne weitere Reinigung einer nochmaligen Rectification unterworfen. Man destillirt in diesem Falle etwa ein Viertel vom Volum der Leichtöle ab und fängt es gesondert auf; dieses Product hat in der Theerproductenindustrie den Namen „rohe Naphtha“. Diese rohe Naphtha kann dann in denselben Reinigungsproceß mit genommen werden, den wir für den Vor-



lauf beschrieben haben. Besser aber ist es, und namentlich dann nöthig, wenn man auf den Phenolgehalt der Leichtöle Rücksicht zu nehmen hat, daß man vor der Destillation das Reinigungsverfahren einschalte.

Wegen reichlicheren Phenolgehaltes im leichten Oele als im Vorlauf beginnt man die Reinigung des erstern mit der Natronlauge, d. h. mit Entfernung des Theeröls und anderer ihm verwandter sauer reagirender Destillationsproducte.

Die Menge der zuzusetzenden Natronlauge wechselt je nach dem Phenolgehalt der Leichtöle und muß daher im einzelnen Falle näher bestimmt werden. Diese Bestimmung geschieht in einem mit Stöpsel versehenen auf 100 gleiche Theile graduirten Cylindern. Man gießt in denselben bis zum Theilstrich 50 leichtes Oel und dazu in kleinen Portionen und unter häufigem Schütteln Aequnatronlauge von einer bestimmten und für die vorkommenden Operationen immer gleich erhaltenen Concentration. Das phenylsaure Natron scheidet sich aus, während das Volumen des Oeles, so lange dies noch Phenylsäure enthält, abnimmt. Geschieht dies nach neuem Laugezusatz nicht mehr, so merkt man sich das Volumen der Lauge, die zur Entfernung des Phenols nöthig war. In dem seiner ganzen Höhe nach gleich weiten Mischgefäß kann ein Maßstab angebracht sein, der das leichte Mittel an die Hand giebt, die beiden Flüssigkeiten im rechten Verhältniß zusammenzubringen. Das Mischen geschieht in der Weise, wie oben beim Reinigungsverfahren des Vorlaufs angegeben ist, oder in einer Mischmaschine von z. B. der Construction wie sie zur Entfernung des Phenols aus Braunkohlentheerölen unten bei Phenylsäure beschrieben ist. Die Verbindung des Natrons mit der Phenylsäure, Creosylsäure u. s. w. wird wesentlich unterstützt durch eine mäßige Temperaturerhöhung. Geschieht die Mischung daher in einem ruhig stehenden cylindrischen oder kastenförmigen Gefäß durch Röhren mit einem Scheit, so ist es zweckmäßig, eine eiserne Spirale, durch welche Dampf geleitet werden kann, auf den Boden des Mischgefäßes zu legen und durch Dampfzufuhr den Inhalt zu erwärmen.

Nach kurzer Zeit der Ruhe begiebt sich die Natronlauge in den unteren Theil des Gefäßes und kann durch einen Hahn abgezapft werden. Sie wird, um daraus das Phenol zu gewinnen, mit Schwefelsäure gesättigt, wie unten bei Phenylsäure angegeben ist.

Nach der Entfernung der sauren Körper wird das Destilliren der Leichtöle 46 vorgenommen. Als Destillirapparat dient derselbe, der für die Rectification des Vorlaufs gebraucht wird. Man feuert rasch an, mäßigt aber das Feuer, sobald tropfbares Destillat sich zu zeigen beginnt. Zu Anfang der Destillation wird gut abgekühlt. Man wechselt die Vorlage, sobald das erkaltete Destillat ein gewisses specifisches Gewicht erreicht. Die Gebräuche in den Fabriken hinsichtlich der einzuhaltenen Grenze zwischen dem erst übergehenden leichteren Destillat und dem später folgenden stimmen nicht überein. Gewöhnlich wird gewechselt, sobald das specifische Gewicht des erkalteten Destillates 0,91 bis 0,93 beträgt. Das Uebergegangene heißt ebenfalls rohe Naphta.

Was nach dem Wechseln der Vorlage übergeht, enthält schon wesentliche Mengen von Naphtalin. Damit dies in dem Kühlrohre nicht erstarren könne, muß das Kühlwasser in nicht zu niedriger Temperatur gehalten, das heißt nicht

allzu rasch erneuert werden. Aus dem gleichen Grunde ist nöthig, daß das Kühlrohr seiner ganzen Länge nach hinlänglichen Fall habe, damit nicht kleine Ansammlungen von Flüssigkeit beim Abkühlen bis zu einer folgenden Operation zum Auskrystallisiren des Naphthalin und zu Verstopfungen Anlaß geben. Man destillirt in die gewechselte Vorlage so lange, bis das Destillat in Wasser fallend unter sinkt. Das Destillationsproduct heißt ebenfalls Leichtöl. Es ist nicht ein fertiges Präparat, sondern wird bei folgenden Operationen immer dem Leichtöle wieder beige-mischt, um die letzten Antheile flüchtigerer Körper (rohe Naphtha) daraus abzu-scheiden.

Den Retortenrückstand läßt man etwas erkalten und zapft ihn dann in den Behälter, worin das Schweröl „Kreosotöl“ von der ersten Theerdestillation sich be-findet.

Die „rohe Naphtha“ hat Aehnlichkeit mit den Destillaten aus dem Vorlauf. Es geht, wenn man sie umdestillirt, bis zu 110° C. nur wenig über. Bei etwa 150° C. läßt sich ungefähr die Hälfte und bei 170° C. ungefähr 80 Proc. vom Bolum derselben überdestilliren.

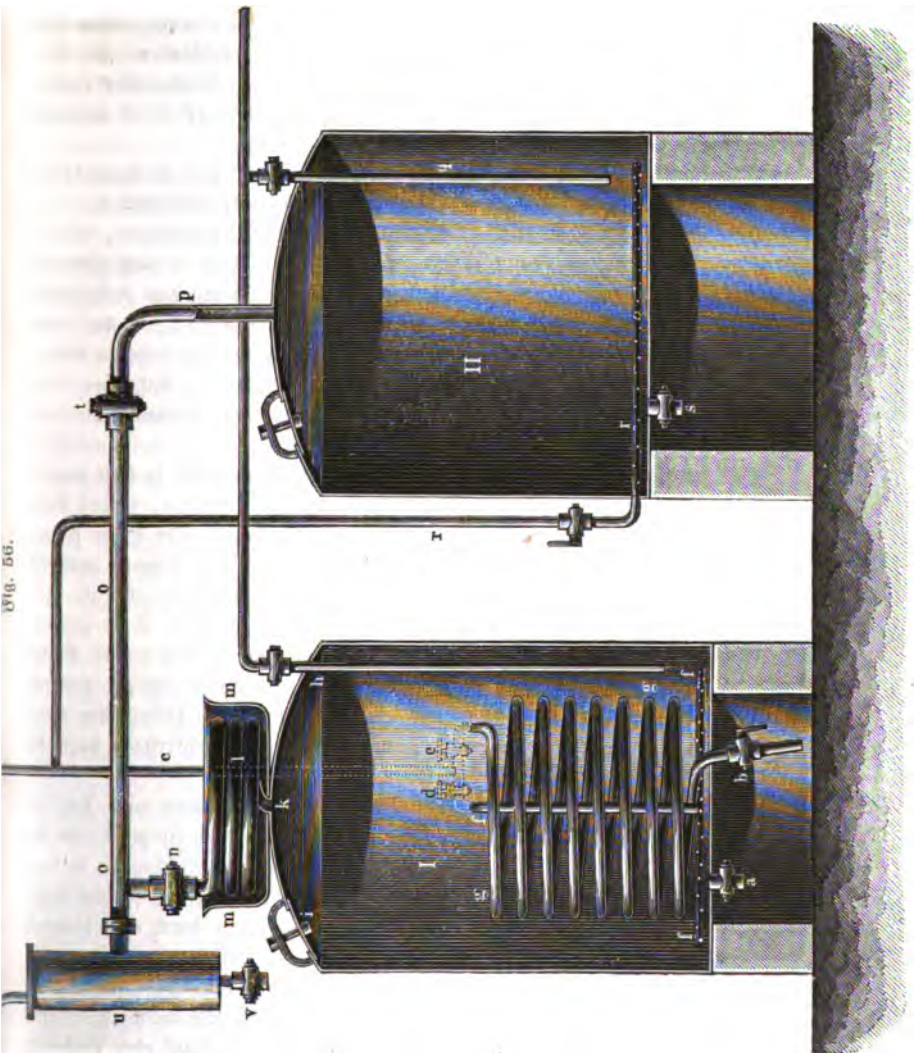
Die rohe Naphtha wird entweder für sich allein oder gemischt mit den Vor-läufen den Processen unterworfen, die oben Seite 221 angeführt sind, d. h. sie wird mit Schwefelsäure behandelt und unter fractionirtem Auffammeln des Destillates rectificirt. Man erhält an leichtem Del (bis 140° C. übergehend) aus roher Naphtha 30 bis 33, und vom zweiten Destillat (zwischen 140 und 170° C. über-gehend) 40 Proc. Um zu dem gewünschten Endproducte, Benzin, zu ge-langen, müssen sowohl die beiderlei Destillate aus dem Vorlauf als die aus der rohen Naphtha nochmals einer Destillation unterworfen werden.

47

Diese letzte Destillation geschieht nach übereinstimmendem Urtheil der Praktiker am besten unter Anwendung von Dampf als Heizmittel. Es sind die verschiedensten Destillirblasenformen und Einrichtungen hierfür im Gebrauch. Ein vielleicht nur für eine größere Fabrik passender Destillirapparat wird von Lunge genau be-schrieben. Wir folgen im Wesentlichen, unter Reproduction der Abbildung, zunächst der Beschreibung, wie sie dieser Autor giebt. Modificationen, der Größe des Be-triebes und abweichenden Bedürfnissen der Fabrik angepaßt, lassen sich ohne Schwie-rigkeit anbringen.

Da die leichter siedenden Destillationsproducte (die bis 140° C. übergegan-genen), die wir I. nennen wollen, einer etwas anderen Behandlung bedürfen, als die II., die bei höherer Temperatur siedenden (zwischen 140 und 170° C. überdestilli-renden) Oele, mag es zweckmäßig erscheinen, auch zwei verschiedene Blasen für jede dieser Oelarten anzuwenden. Für Fabriken mit nicht sehr großem Betriebe reicht eine einzige Dampfblase hin. Weil aber auch in den größten Benzoldestillir-anstalten es selten nöthig sein wird, die beiderlei Blasen gleichzeitig in Gebrauch zu nehmen, kann ein und dieselbe Kühlvorrichtung für beide dienen. Es ist Fig. 56 I. die Blase für die Destillate I. und II. diejenige für die Destillate II. Beide sind cylindrisch aus Eisenblech, haben flachen Boden und gewölbten Deckel, beide stehen auf Mauerkränzen, haben im Boden Hähne *a* und *s* und sind mit Mann-schloß durch Bügelschraube schließbar und einer Luftöffnung, die beim Füllen offen,

sonst aber geschlossen ist, versehen. Gefüllt werden sie durch die senkrechten Röhren *g* und *h*, die mit Hähnen versehen sind und mit einer horizontalen Röhre in Verbindung stehen, durch die die Destillate I oder II mittelst einer Pumpe zugeführt



1/98

werden. Gemeinsam den beiden Blasen ist auch die Röhre *o*, die Fortsetzung der Helme *k* und *p*. Jeder dieser Helme ist mit Hahn versehen, *p* bei *t* und *k* bei *n*, die beim Betrieb geöffnet, beim Stillstehen der zugehörigen Blase geschlossen werden. Jede der beiden Blasen kann Dampfszufuhr aus der Röhre *c*, die mit dem Generator verbunden ist, erhalten, die Blase II durch *r*, ein Rohr, dessen Ende in drei horizontale Verzweigungen ausläuft, die am Ende verschlossen, aber ihrer ganzen Länge nach mit kleinen Löchern für Austritt des Wasserdampfes versehen sind. Der Kessel I hat ein ganz ähnliches Dampfszufuhrrohr *ff* bei *d*, außerhalb der Kesselwand mit einem Hahn verschließbar.

Gemeinsam ist ferner beiden Blasen die 3 Fuß hohe, 1 Fuß weite, aus Gußeisen gemachte Ueberspritzblüchse *u* mit dem Hahn *v* und dem Kühlrohre *w*.

Unterschieden sind die beiden Blasen 1. durch ihre Dimensionen, indem I auf 5 Fuß Weite 6 Fuß Höhe, II aber auf  $5\frac{1}{2}$  Fuß Weite 5 Fuß Höhe hat. 2. durch ein spiralförmiges Dampfrohr *g*, das von *c* abzweigt mit dem Zulafshahn *e* oben und dem Ablafshahn *b* unten versehen ist. Dasselbe hat 15, in der Zeichnung nur zum Theil wiedergegebene Windungen. Es ist wie die anderen Röhren alle aus Schmiedeeisen. Die dritte Verschiedenheit liegt darin, daß über I ein Kühlgefäß *mm* angebracht ist, in welchem das Helmrohr *k* in dreifacher Windung *l* liegt, während das Helmrohr *p* aus II direct aufsteigt.

Soll das leichtere Destillationsproduct I umdestillirt werden, so läßt man es durch *h* in die Blase I laufen, schließt den Dampfshahn *d*, öffnet *e*, so daß durch die Spirale *g* Dampf eintritt, der den Kesselinhalt erwärmt. Der Hahn *b* wird nur so weit geöffnet, daß das Condensationswasser, nicht aber Dampf austreten kann. Der Wasserdampf hat im Dampfessel  $2\frac{1}{2}$  Atmosphären. Es ist überdies gut, wenn man ihn, ehe er in die Blasen eintritt, noch erhitzt. Dies geschieht sehr einfach dadurch, daß man ihn durch einen flachen, nur 6 Zoll weiten Kasten führt, der im Kamine zunächst dem Kesselherde an der Wand anliegt und auf diese Weise den Zug des Kamins wenig beeinträchtigt. Man schließt den Hahn *t* und öffnet *n*, so daß die dampfförmig werdenden Kohlenwasserstoffe durch die Blüchse *u* nach *w* in den Kühlapparat treten können.

Das Gefäß *m* ist mit kaltem Wasser gefüllt, wodurch bewirkt wird, daß alle Kohlenwasserstoffe von höherem Siedepunkt, die namentlich nach einiger Dauer der Destillation mitgerissen wurden, zurückfließen. Hatte man die Vorlauföle so fractionirt, daß man das, was bis  $110^{\circ}$  C. übergang, gesondert auffing, so wird dieser Theil zuerst in die Blase I gegeben, ein voller Dampfstrom durch *ceg* hindurch gelassen, dieser aber gemäßiget oder abgestellt, sobald die Destillation beginnt, weil sie sonst zu stürmisch erfolgen und die Destillate die ganze Kühlröhre füllen würden. Man fährt mit der Destillation so fort, bis nur noch sehr wenig Flüssigkeit übergeht und füllt dann die Kohlenzöle ein, die man aus Vorlauf oder Leichtölen bis  $140^{\circ}$  C. erhielt. Es erfolgt bald kräftigeres Laufen aus dem Kühlrohr. Läßt auch dieses nach, so schließt man *e* und öffnet *d*, so daß der Dampf durch *f* in die Blase einströmt. Die Destillation beschleunigt sich hierdurch aufs Neue, es geht aber nebst den Oelen natürlich auch Wasser über.

Wie lange die Destillation fortgesetzt oder in welchem Zeitpunkt die Vorlage

gewechselt werden soll, dies beides hängt von der Beschaffenheit des Productes ab, das man erzielen will.

Will man z. B. 90 grädiges\*) Benzol darstellen, so wird man entweder nur die Oele, die bis 110° gewonnen wurden, oder nebst ihnen von den nachfolgenden bis 140° C. gewonnenen, nur einen kleinen Theil in eine erste Vorlage laufen lassen dürfen und diese bald zu wechseln haben. Es giebt, wie Praktiker versichern, keinen Anhaltspunkt für die Qualität der Destillate, weder ein in die Blase eingestelltes Thermometer noch die Ermittlung des specifischen Gewichtes des Uebergegangenen gewähren den gewünschten Aufschluß. Als das allein Befriedigende wird angegeben: Einfüllen einer gemessenen Portion des Destillates in eine tubulirte Retorte mit eingesenktem Thermometer und graduirter Vorlage, in welche die beim Erwärmen erzeugten und wieder gut gekühlten Dämpfe in flüssiger Gestalt sich sammeln. Ablesen der Temperaturen und übergegangenen Volumina giebt hinreichende Einsicht in die Natur der Destillate. Verarbeitet man nur Rohbenzol der eignen Fabrik, deren Eigenschaften sich stets gleich bleiben, so gewinnt man bald Uebung genug, um aus den übergegangenen Mengen der Oele auf ihre Flüchtigkeit einen Schluß zu machen.

Wird eine bestimmte Grädigkeit des Benzols gefordert, so kann diese durch Mischung der leichter und schwerer siedenden Producte erzielt werden, indem man nach folgender Gleichung verfährt:

$$m \cdot p + x \cdot p' = (m + x) \cdot p''$$

worin  $m$  ein gegebenes Maß des einen Destillates von der Grädigkeit  $p$ ,  $x$  das gesuchte Maß des andern Destillates von der Grädigkeit  $p'$ , und endlich  $p''$  die verlangte Grädigkeit ist.

$$\text{Es ist } x = \frac{(p - p'') m}{p'' - p'}$$

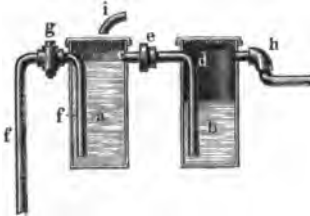
Was nach dem Uebergehen der Benzine von verschiedener Stärke noch gewonnen wird, dient theils in den Kautschulfabriken als Auflösungsmittel, theils als Beleuchtungsöl. Diese Producte haben für unsere Zwecke keinen Werth, wir verfolgen sie deshalb auch nicht genauer. Man destillirt gewöhnlich so lange, bis gelblich gefärbte Destillate übergehen. Der Blasenrückstand wird am häufigsten in die Blase II gegeben, um mit den dort zur Rectification gelangenden Producten II (zwischen 140 bis 170° C. überdestillirt) weiter verarbeitet zu werden. Diese liefern nur wenig oder kein Benzol mehr, dagegen 25 bis 50 Proc. der besseren Naphtasorten, 25 Proc. Brennnaphta und 25 Proc. Blasenrückstand, der schwerer als Wasser ist und wenig andere Verwerthung als die Schweröle findet. Die Destillation aus dieser Blase erfolgt durch Einstromen von Dampf durch  $r$ , Öffnen des Hahnes  $t$ , Schließen von  $n$ , und im Uebrigen ganz so wie es für Blase I beschrieben worden. Es bleibt nun noch übrig, den gemeinschaftlichen Kühlapparat und die Art, wie die Producte gesammelt werden, zu beschreiben.

Die Ueberspritzblase  $u$  dient dazu, das mechanisch mit Fortgerissene zurückzuhalten, um es zeitweise durch den Hahn  $v$  abzapfen, während die Dämpfe durch das Kühlrohr  $w$  weggehen. Dies ist ein Bleirohr zu einer „Schlange“ gewunden

\*) Siehe unter Cap. Benzol über diese Bezeichnungsweise.

im Kühlfaß liegend; man muß ihm eine beträchtliche Länge geben und für gute Abkühlung sorgen. Zwischen den Vorlagen und dem Ende des Schlangengerohres ist der Apparat (Fig. 57) eingeschaltet. Er besteht aus zwei Blechbüchsen *a* und *b* mit Deckeln, die in einer Rinne, mit Wasser gefüllt, eingesenkt sind, so daß Wassererschluß stattfindet. Das Ende des Schlangengerohres ist *i*. Am oberen Theile der Büchse *a* sind rechts und links genau in gleicher Höhe Oeffnungen, in welche die Röhren *c* und *f* eingelöthet sind. Die Röhre *f* ist ein Heber, dessen innerer Schenkel beinahe bis zum Bodenraum *a* reicht, und sie hat einen Hahn *g*. An die Röhre *c* stößt die Röhre *d* an, welche in die Blechbüchse *b* eingelöthet

Fig. 57.



ist. Zwischen *c* und *d* ist die Schraubenmutter *e*, durch die schnell Trennung und Zusammenfügen der Büchsen *a* und *b* ermöglicht ist. Bei *h* ist eine Röhre mit beweglichem Schnabel, die zu den Vorlagen führt.

Der Gebrauch des Apparates ist folgender: Man füllt *a* zu  $\frac{3}{4}$  seines Inhaltes mit Wasser. Sobald die Destillation beginnt, werden Kohlenwasserstoffe und Condensationswasser übergehen. Erstere sammeln sich oben und laufen durch *c* nach *b* ab, während letzteres durch *f* vom Boden des Gefäßes abfließt. Liegen die Oeffnungen, durch die *c* und *f* in die Büchse *a* münden, genau gleich hoch, so kann nicht etwa *f* als Heber wirken, und alle Flüssigkeit in *a* abführen. In *b* sammelt sich das Benzol (oder später die Naphthaarten) und fließt durch *h* ab in die Vorlagen. Man benutzt, sobald Naphtha übergeht, das Gefäß *b* zum Reinigen, indem man etwas Natriumcarbonatlösung in dasselbe bringt, durch welche die Dele hindurchgehen müssen, um etwa darin enthaltene saure Körper abzugeben. Die Vorlagen sollen nicht aus Eisen gemacht werden, da sie leicht rosten und einen Schlamm an die Dele abgeben, der diese verunreinigt. Billig farblos bleiben dieselben, wenn sie in Holzbottichen, die mit Blei ausgefüllt sind, gesammelt werden. Zum Aufbewahren der Benzol- und Naphthavorräthe dienen am besten stehende Cylinder aus gut genietetem Eisenblech von möglichst großen Dimensionen, die oben mit Mannloch und Füllrohr, unten einige Zolle über dem Boden sowie im Boden selbst mit Abflughähnen, letzterer für Wasser und Verunreinigungen versehen sind.

Ueber das Hauptproduct für unsere Zwecke, das Benzin (Benzol), seine Eigenschaften und die Methoden zu seiner Reinigung, wird unten im Capitel Benzol eingehender zu berichten sein, ebenso in den betreffenden Capiteln über das Naphthalin und Phenol. Die übrigen Producte, Brennnaphthen, Auflösungsnaphten, Pech, Ammoniakwasser, fallen außerhalb unseres Gebietes.

## Zweites Capitel.

## Phenylsäure.

## Homologe und Derivate derselben.

Die Phenylsäure, Phenol, Phenylalkohol, Hydroxybenzol, 48 Carbonsäure, Steinkohlenkreosot\*) wurde von Runge 1834 im Holztheer entdeckt. Vom Entdecker erhielt der Körper den Namen Carbonsäure. Laurent stellte den Körper 1840 im reinen Zustande dar und gab ihm den Namen Phenylhydrat, später Phenylhydrat. Der Name Phenol rührt von Gerhardt her. Ein gewisser Rapport zwischen dem Phenol und gewöhnlichen Alkohol (damals als Aethyloxyhydrat angesehen) ließ den Namen Phenylalkohol als passend erscheinen, und die früher geglaubte Identität des Körpers mit dem von Reichenbach 1832 aus Buchenholztheer dargestellten „Kreosot“ führte zur Bezeichnung Steinkohlenkreosot. Der Stamm „Phen“ (besser Phän) kommt aus dem Griechischen von φαῖνω, scheinen, leuchten, weil der Körper, den man für das Radical der Phenylsäure ansah (und den man für dem Benzol identisch oder isomer hielt) im Leuchtgase vorkommt.

Die Phenylsäure ist bis jetzt fertig gebildet nur in wenigen und zwar thierischen Substanzen und immer in geringer Menge gefunden worden, von Wöhler im Castoreum oder Bibergeil, von Stäbeler im Harn des Menschen, der Kühe und Pferde.

Sie ist dagegen häufig zu finden in den Zersetzungsproducten namentlich vegetabilischer Stoffe durch Hitze, in den Producten der sogenannten trocknen Destillation. In reichlichstem Verhältniß findet sie sich im Theer von Steinkohlen und Braunkohlen, und wird gebildet bei der trocknen Destillation gewisser Harze, des Benzoharzes (E. Kopp), des Botanybahharzes (Stenhouse), ferner der Salizylsäure (Gerhardt), der Moringerbsäure (R. Wagner), der Chinasäure (Wöhler), beim Durchleiten von Essigsäure- oder Alkoholdämpfen durch ein glühendes Rohr (Berthelot).

\*) Das eigentliche Kreosot (von κρέας, griechisch Fleisch, und σωζέω, schützen, bewahren, weil ihm die Eigenschaft Fleisch zu conserviren zukommt) im Jahre 1833 von v. Reichenbach im Buchenholztheer entdeckt, ist ein weniger genau bekannter, aber mit der Phenylsäure in nahen Beziehungen stehender, ja oft für unreine Phenylsäure gehaltener Körper. Es hat für die Farbenfabrikation bis heute keine irgendwie erhebliche Rolle. Seine Eigenschaften sind: eine lichtbrechende, farblose, nach einiger Zeit dunkler werdende, öartige, rauchartig riechende Flüssigkeit von heissem brennendem Geschmack, dem specifischen Gewicht 1,04 und dem Siedepunkt 205° C., die in Wasser wenig, in Alkohol und Aether aber leicht löslich ist. Eiweißlösungen werden durch Kreosot zum Gerinnen gebracht (blutstillende Wirkung des Kreosots). Nach manchen Widersprüchen zwischen den Analysen von Willel, v. Gorup-Besanez, v. Reichenbach, Ettling und Anderen und den daraus abgeleiteten Formeln wendet sich die Meinung einiger Chemiker der Ansicht Fairlie's zu, daß reines Kreosot als Kresol, Aethyloxyhydrat, das ist der nächst höhere Homologe des Phenols,  $C_7H_8O$ , anzusehen ist, während andere es als ein Gemisch von Kresol ( $C_8H_{10}O_2$ ) mit Guajacol ( $C_7H_8O_2$ ) die in sehr wechselnder Menge darin vorkommen können, betrachten.

Die Darstellung des Kreosots erfolgt aus Buchenholztheer, ähnlich wie die der Phenylsäure aus Steinkohlentheer, das rohe Kreosot wird durch fractionirte Destillation und gesondertes Auffangen des bei 203 bis 208° C. Uebergehenden gereinigt.

Sie entsteht auch aus gewissen Benzolderivaten, so z. B. aus Anilin und salpetriger Säure (Hofmann), aus salpetersaurem Diazobenzol durch Kochen mit Wasser (Grieff), aus der Benzolsulfosäure durch Schmelzen mit Kalihydrat (Kefulé), aus dem acetylen-schwefelsauren Kali durch Schmelzen mit Kalihydrat (Berthelot).

49 In der technischen Praxis verwendbar zur Darstellung der Phenylsäure ist nur Steinkohlen- und Braunkohlentheer. Die Methoden der Darstellung derselben beruhen sämmtlich auf dem Umstande, daß ihr Siedepunkt bei 183 bis 184° C. liegt, daß sie sich also vorzugsweise in den schweren Oelen, die bei der Rectification des Theers sich ergeben, finden muß. Ferner auf ihrer Eigenschaft, sich mit alkalischen Basen zu verbinden, wodurch sie von den indifferenten Kohlenwasserstoffen getrennt werden kann. Die Ausführung läßt mancherlei Modificationen zu, die theilweise von der Beschaffenheit des Theers, theilweise aber auch von dem Reinheitsgrad, in dem man das Product zu gewinnen wünscht, bedingt sind.

Mit einer einzigen Ausnahme wird von allen Denjenigen, welche die Darstellung der Phenylsäure beschrieben haben, die vorgängige fractionirte Destillation empfohlen. Boboef hingegen behandelt sämmtliche bei der Rectification des Theers sich ergebenden Oele mit kaustischem Alkali, wodurch er eine weit größere Ausbeute erzielen will. Schwerlich möchte dies Verfahren als das vortheilhaftere sich beweisen können, da die Hauptmasse der Phenylsäure sich in den Destillationsproducten findet, die zwischen 150 und 200° C. übergehen. Aus den eigentlichen Schwerölen ist sie schwieriger absehbbar. Entweder werden deshalb die sogenannten Leichtöle sämmtlich (siehe oben Seite 223) oder nur die letzten Parthien, die sich beim Umdestilliren der Leichtöle ergeben, und von dem Vorlauf das, was zwischen 140° und 170° übergeht, gemengt. Es ist nach einem patentirten Verfahren von Müller in Basel zweckmäßig, diese Oele, ehe Anderes damit vorgenommen wird, einige Zeit ruhig der Kälte zu überlassen, wodurch ein großer Theil des darin enthaltenen Naphthalins herauskrystallisirt. (Bei der Verarbeitung der Braunkohlentheeröle ist dies Ruhen- und Erkaltenlassen nicht nöthig, da Naphthalin nicht darin enthalten ist und die Abscheidung der das Paraffin enthaltenden Parthie der Destillationsproducte durch gesondertes Auffangen derselben vorher schon geschehen ist.)

Diese Oele, ob das Naphthalin durch Abkühlung daraus abgetrennt wurde oder nicht, werden nun mit Lösungen von kaustischem Natron oder mit Kalkmilch gemischt, auch sollen zuweilen beide Flüssigkeiten gemengt angewendet werden. Die Menge des Alkalis wird durch Versuche in kleinerem Maßstabe (wie Seite 223 angegeben) festgestellt. Zur Gewinnung des Phenols aus Braunkohlentheerölen dient immer Natronlauge. Man zieht concentrirte Lauge vor und nimmt häufig solche von 35 bis 40° B., das ist einem specifischen Gewichte von 1,3 bis 1,35 oder einem Natrongehalt von 21 bis 25 Proc. ungefähr.

Das Mischen geschieht in eisernen stehenden Gefäßen mit Rührvorrichtung, welche aus einer in der verticalen Ase des Gefäßes stehenden Welle mit ansetzenden Flügeln besteht, oder nach dem Princip des Stoßbutterfasses eingerichtet ist, d. h. so, daß ein Stempel, an dessen unterem Theile eine durchlöcherete Scheibe sitzt, auf- und abgeführt wird.



Sind größere Quantitäten Del zu behandeln, so werden sehr zweckmäßig die in den sächsischen Photogen- und Paraffinfabriken dienenden Mischapparate angewendet. Diese sind eiserne Cylinder, die an einer horizontalen Welle sitzen und mit dieser gedreht werden. Die Welle liegt nicht in der Ase des Cylinders, sondern dieser hat eine Neigung von ungefähr  $30^\circ$  gegen die Horizontale. Ist der Cylinder mit Flüssigkeit gefüllt, so wird diese bei jeder Umdrehung der Welle einmal nach dem untern, das andere Mal nach dem obern Ende des Cylinders geworfen und dadurch eine sehr innige Mischung hervorgebracht. Das Gemisch wird in stehende Cylinder gebracht und der Ruhe überlassen. Unten scheidet sich die Lösung der sauren Körper in Alkali aus, während das von Säure befreite Del obenauffchwimmt. Die alkalische Flüssigkeit ist zuweilen, wenn viel Phenylsäure vorhanden und concentrirte Natronlauge angewendet worden ist, dicklich, breiig, von ausgeschiedenen Krystallen des phenylsauren Natrons. In diesem Falle muß sie mit Wasser verdünnt und durchgeschüttelt werden, weil der dickflüssige Zustand das Zurückhalten öligler Theile ermöglicht, die erst bei der Verdünnung in die Höhe steigen können. Die alkalische Flüssigkeit muß nun zur Abscheidung der Phenylsäure mit einer Mineralsäure abgesättigt werden. Gewöhnlich dient dazu die wohlfeilste Mineralsäure, die Salzsäure, man kann sich aber auch nach dem Vorschlage von E. Kopp der sauren Flüssigkeit bedienen, die zur Abscheidung der organischen Basen aus dem Vorlauf und der rohen Naphta angewendet wurde (siehe oben S. 221). Diese Schwefelsäure ist nicht nur zum Theil an Basen gebunden, sondern auch durch Brandharze u. s. w. verunreinigt. Wird sie mit Wasser versetzt, so scheiden sich diese größtentheils aus und die verdünnte Säure kann ganz gut zur Sättigung des Natrons dienen. Im letztern Falle ist nöthig, einen Ueberschuß der sauren Flüssigkeit zu nehmen, damit die organischen Basen durch das Alkali nicht abgeschieden werden können.

Nach Hinzufügung der Säure scheidet sich das Phenol als dunkle, öartige Flüssigkeit oben aus, wird abgehoben und der Rectification unterworfen. Es ist gewiß ganz zweckmäßig, namentlich wenn man nicht mit zu großen Quantitäten Flüssigkeit zu thun hat und es sich um ein möglichst reines Product handelt, mit der Lösung der Phenylsäure in Alkali partelle Zersetzen durch Säure vorzunehmen, ehe man rectificirt. Dies von Hugo Müller empfohlene Verfahren bezweckt die vollständigere Entfernung des Naphtalins und die Befreiung der Phenylsäure von den sie begleitenden leicht oxydablen und sich bräunenden Substanzen. Es löst sich in einer concentrirten Lösung des phenylsauren Natrons, die überschüssiges Alkali enthält, das in Wasser unlösliche Naphtalin ziemlich reichlich und ebenso einige andere ihm ähnliche indifferente Substanzen. Wird eine solche Lösung zunächst mit Wasser verdünnt, so fällt das Naphtalin heraus. Man fügt so lange Wasser hinzu, als noch Fällung erfolgt. Die abgegebene Flüssigkeit wird nun in flache Schalen gebracht, einige Tage stehen gelassen und zum Zwecke kräftigerer Sauerstoffeinwirkung häufig umgerührt. (Man könnte diesen Zweck wohl leichter durch einen nur unvollständig gefüllten Mischapparat erreichen.) Durch Luftberührung bräunt sich die Flüssigkeit stark durch Bildung unlöslicher, brauner, harzartiger Körper, und sollte deshalb filtrirt werden. Versetzt man sie jetzt mit etwa  $\frac{1}{8}$  bis  $\frac{1}{6}$  der zu ihrer Sättigung nothwendigen, durch einen Versuch ermittelten Säure-

menge, so scheiden sich zunächst noch solche bräunliche unlöslich gewordene Substanzen aus, die man durch Filtration beseitigen kann. Fügt man dem Filtrat eine neue Säuremenge zu, so werden die höheren homologen Alkohole, Creosol-, Xylolalkohol u. s. w. früher gefällt als das Phenol, man kann also auch diese entfernen. Es erfolgt diese Reinigung freilich nur unter Verlust von Phenol. Das zuletzt durch Säure Ausgeschiedene ist die Phenylsäure, die jetzt gesammelt und umbefüllt, „rectificirt“, wird.

In der Regel kann die Destillation ohne weitere Vorbehandlung vorgenommen werden, nur müssen die zuerst übergehenden Partien, die noch wasserhaltig sind, beseitigt, um bei einer späteren Operation wieder zu Nutz gezogen zu werden. Die später übergehenden Mengen werden in einzelne passende Gefäße gefüllt in die Kühle gestellt, wo sie krystallisiren. Wäre die Phenylsäure etwas zu wasserhaltig, so könnte sie, wie H. Müller empfiehlt, bis nahe zu ihrem Siedepunkt erwärmt und ein trockner Luftstrom durch sie hindurch geführt werden, der die Feuchtigkeit fortnimmt, so daß bei der nachherigen Destillation sogleich ein krystallisirtbares Product gewonnen wird. Indeß scheint diese Methode mehr für die Phenylsäure-darstellung in kleinerem Maßstabe als für fabrikmäßigen Betrieb berechnet.

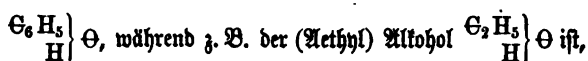
- 50 **Eigenschaften.** Farblose, lange Nadeln, wahrscheinlich dem orthorombischen Systeme angehörig, von eigenthümlich rauchähnlichem Geruch und ägendem, brennendem Geschmack. Das specifische Gewicht der Phenylsäure ist 1,066, sie schmilzt bei 37 bis 37,5° C., nach Anderen bei 41 bis 42°. Flüssig geworden lehrt sie, namentlich wenn sie nicht ganz frei von Wasser ist, gewöhnlich erst tief unter ihrem Schmelzpunkt in starren Zustand zurück. Man bewirkt aber ihr Wiedererstarren durch stärkeres Abkühlen und Hinzufügen einiger Phenolkristalle. Ihr Siedepunkt ist 183 bis 184° C. Sie nimmt aus feuchter Luft Wasser auf und zerfließt; an trockner Luft hält sie sich unverändert. Die Phenylsäure löst sich bei 20° C. in der zwanzigfachen Wassermenge\*). Sie soll (nach Calvert) mit einem Atom Wasser ein bei 16° C. schmelzendes, krystallisirtbares Hydrat bilden. Weingeist und Aether lösen die Phenylsäure in jedem Verhältniß, Essigsäure löst sie leichter als Wasser. Die Phenylsäure und concentrirte Lösungen derselben wirken äzend auf die Haut und färben sie zuerst weiß, die Flecken werden aber nach einiger Zeit rothbraun und schuppen ab. Sie dient in wässriger Lösung als kräftiges säulnißwidriges Mittel, auch einige ihrer Salze dienen in diesem Sinne.

Eiweißlösung, selbst die von nur 1 Proc. Gehalt, wird durch Phenylsäurelösung gefällt, ebenso Leimlösung. Die Phenylsäure ist giftig. Hunde werden von wenig Tropfen derselben getödtet, Pflanzen sterben selbst in verdünnten, wässrigen Lösungen. Sie ist eine schwache Säure, röthet nicht Lackmus und ist nicht im Stande, die Kohlensäure aus Alkalicarbonaten auszutreiben, wird sogar aus einigen ihrer Verbindungen durch Kohlensäure verdrängt.

- 51 **Zusammensetzung.** Moleformel =  $C_{12}H_6O_2 = (C_6H_5O)_2$ .  
Der Radicaltheorie angepaßt wird die Zusammensetzung durch  $C_{12}H_5O, HO$

\*) Nach anderen Angaben sollen sich bei 20° C. nur 3,26 in 100 Wasser lösen.

angedrückt, wobei das Radical Phenyl,  $C_{12}H_5$ , und die Phenylsäure als das Drydhydrat derselben angenommen wird. Daher der Name Phenylordhydrat. Wegen mancher, nach neueren Anschauungen übrigens nicht sehr tief gehender Ähnlichkeiten des Phenols mit den einatomigen Alkoholen hat man nach der Typentheorie dieselbe geschrieben:



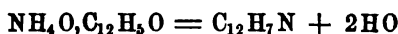
daher der Name Phenylalkohol.

Die Kekulé'sche gegenwärtig gewöhnlich angenommene Auffassung ihrer Zusammensetzung ist  $C_6H_5 \cdot \Theta H$ , wonach sie als ein Hydroxyderivat des Benzols und zwar als Monorxybenzol anzusehen ist, d. h. als ein Benzol  $C_6H_6$ , in welchem an die Stelle eines Wasserstoffatoms der Complex Hydroxyl,  $H\Theta$ , getreten ist.

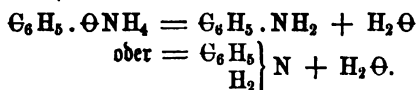
**Verbindungen der Phenylsäure.** Einige der Verbindungen des Phenols 52 mit mineralischen Basen haben salzartigen Charakter. Das phenylsaure Kali,  $C_{12}H_5O, KO = (C_6H_5 \cdot \Theta K)$ , ein Körper also, in welchem ein Wasserstoff des Phenols durch Kalium ersetzt ist und der sich sowohl beim Zusammenbringen von Kalium mit Phenol unter Wasserstoffentwicklung als auch durch Erhitzen des Phenols mit Kalihydrat bildet, ist eine in feinen Nadeln aus concentrirter Lösung auskrystallisirende Körper, der in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich ist.

Das phenylsaure Natron, Phenolnatron,  $C_{12}H_5O, NaO = (C_6H_5 \cdot \Theta Na)$ , ist der Kaliverbindung sehr ähnlich, aber leichter in Wasser löslich als diese, wird auch wie die entsprechende Kaliverbindung dargestellt.

Phenylsaures Ammoniak,  $C_{12}H_5O, NH_4O$ , bildet sich, wenn Ammoniakgas in Phenol geleitet wird, als ein weißes sublimirbares Salz, dessen weingeistige Lösung bei sehr langem Stehen oder besser bei längerem Erhitzen in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf  $300^\circ C$ . theilweise in Anilin und Wasser verwandelt wird:



oder nach den Molecularformeln:



Phenylsaurer Baryt wird beim Kochen des Phenols mit Barytwasser gebildet.

Phenylsaurer Kalk. Je nachdem in einem Gemenge von Kalkmilch und Phenol der erstere oder zweite Körper im Ueberschuß ist, bildet sich beim Schütteln eine Verbindung mit mehr oder minder basischem Charakter. Beide Verbindungen sind in Wasser löslich und werden beim Kochen durch Entweichen des Phenols noch basischer. Kohlensäure zerlegt sie ebenfalls.

Phenylsaures Bleioryd. Phenol löst Bleioryd in der Wärme auf, eine Verbindung  $C_{12}H_5O, 2PbO, HO = (C_6H_5\Theta, Pb\Theta)$  bildend, die an kochendes Wasser sehr viel Phenol abgibt.

53 Producte der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Phenol. Durch Mischen gleicher Theile von Phenol und englischer Schwefelsäure, Erwärmen während kurzer Zeit im Wasserbade und mehrtägiges Stehenlassen bilden sich Krystalle, die aus Monosulfophenolsäure, verunreinigt durch freie Schwefelsäure, bestehen. Man löst dieselben, digerirt mit kohlensaurem Baryt, um die freie Schwefelsäure zu entfernen, und bindet die Sulfophenolsäure an Kali durch Sättigen mit Kalicarbonat. Beim Stehenlassen scheiden sich zu Anfang tafelförmige und nach deren Entfernung gegen Ende mehr spießige Krystalle aus, die zwei Modificationen der Sulfosäure darstellen, die von Kekulé entdeckt und mit den Namen Meta-phenol und Paraphenolsulfosäure belegt wurden. Die Zusammensetzung der Monosulfophenolsäuren ist  $C_{12}H_6O_2 \cdot 2SO_2 = (C_6H_4 \cdot \Theta H \cdot S \Theta_3 H)$ . Die Salze der beiden Sulfosäuren sind in Wasser sämmtlich leicht löslich. (Solommanoff hat eine dritte isomere Phenolsulfosäure entdeckt).

Wendet man ein Gemisch gleicher Theile rauchender und englischer Schwefelsäure an, mischt dies mit Phenol im Verhältniß von 4:1 und erwärmt so lange, bis sich Schwefligsäureentwicklung zeigt, und verfährt im Uebrigen wie bei der Monosulfobenzolsäure zur Entfernung freier Schwefelsäure, so erhält man Disulfophenolsäure,  $C_{12}H_6O_2 \cdot 4SO_2 = (C_6H_3 \cdot \Theta H (S \Theta_3 H)_2)$ , an Baryt gebunden. Diese Säure bildet warzig vereinigte nadel förmige Krystalle und mehrere sehr schön krystallisirende Salze. Mit Salpetersäure liefert sie schon in gewöhnlicher Temperatur Pikrinsäure.

Die Monosulfophenolsäuren liefern mit Chlor, Jod, Nitryl u. s. w. substituirt Derivate, worin ein Theil des Wasserstoffes durch die genannten Körper vertreten ist. Die von Kekulé dargestellte Nitrophenolsulfosäure,  $C_{12}H_5(NO_2)O_2 \cdot 2SO_2 = (C_6H_3(NO_2) \cdot \Theta H \cdot S \Theta_3 H)$ , ist ein in Nadeln krystallisirender, blaßgelber, in Wasser, Weingeist und Aether löslicher Körper. Sie bildet zweierlei Salze, die mit einem Aequivalent Metall sind blaßgelb, die mit zwei Aequivalenten Metall dunkelgelb bis orangefarben.

Es sind ferner einige Reactionen namhaft zu machen, welche mit wahrscheinlich nicht ganz reiner Sulfophenolsäure und vor der vollständigeren Kenntniß ihrer verschiedenen Modificationen, die man Kekulé verdankt, vorgenommen, die Aufmerksamkeit der Farbentechniker auf sich gezogen haben. Gerhardi erhielt ein prachtvolles Violett, indem er in eine sehr verdünnte Lösung der Sulfophenolsäure einige Tropfen Eisenchloridlösung fallen ließ. Die Farbe konnte aber nicht rein, ja nicht concentrirt genug erhalten werden, um zum Färben zu dienen. Monnet ließ Sticcorhyd auf Sulfophenolsäure einwirken, und erhielt je nach dem Mengenverhältniß rothe, violette und blaue Lösungen, die durch Versetzen mit Wasser trüb und gelb wurden, mit Ammoniak aber sich in Blaugrün verwandelten. Ebenfalls nicht genug verfolgt und aufgeklärt ist die Einwirkung von Jodamyl auf Sulfophenolsäure, die Monnet versuchte, indem er das Gemisch beider Körper auf  $130^\circ C$ . erwärmte und eine orangegelbe, syrupöse Masse erhielt, die mit verdünnten Alkalien ein schönes, dem Fuchsin ähnliches Roth lieferte, das durch Säuren wieder gelb wurde.

54 Die Phenoläther, sogenannte Anisole, sind Substitutionsproducte des Phenols, in welchen ein Wasserstoffatom durch ein einatomiges Alkoholradical ersetzt ist.

Phenolmethyläther ist  $C_{12}H_5(C_2H_3)O_2 = (C_6H_5 \cdot \Theta \cdot C_2H_3)$ ,

Phenoläthyläther ist  $C_{12}H_5(C_4H_3)O_2 = (C_6H_5 \cdot \Theta \cdot C_2H_5)$  u. s. w.

Man erhält diese durch Erwärmen von Phenolkali (phenylsaurem Kali) mit den Jodüren der Alkoholradicale oder mit ätherschwefelsauren Alkalien. Diese Derivate lassen neue Substitutionen zu, indem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Brom, Jod oder  $NO_4$  ersetzbar sind. Diese interessante Körpergruppe spielt in der Farbenchemie eine bis jetzt nur unbedeutende Rolle.

Nitroproducte des Phenols, Nitrophenylsäuren. Es können 1, 2 55 oder 3 Atome des im Phenol enthaltenen Wasserstoffs durch die Gruppe  $NO_2$  ( $N\Theta_2$ ) vertreten werden, Mono-, Di- oder Trinitrophenylsäure bildend.

Mononitrophenol,  $C_{12}H_5(NO_2)O_2 = (C_6H_4(N\Theta_2) \cdot \Theta H)$ . Es sind zwei isomere Modificationen von einfach Nitrophenol bekannt. Sie bilden sich beide gleichzeitig, wenn in ein abgekühltes Gemisch von 2 Theilen Salpetersäure (von 1,34 specif. Gew.) und 4 Theilen Wasser allmählig 1 Theil krystallisirte Phenylsäure eingetragen, die untere ölige Schicht mit dem Scheidetrichter weggenommen, mit Wasser gewaschen und in einem Dampfstrom der Destillation unterworfen wird, welche fortgesetzt wird, so lange noch ein gefärbtes Product übergeht und der Rückstand noch Geruch zeigt. Das Destillat ist die eine Modification, aus dem harzartigen Rückstand wird durch Auskochen mit viel Wasser die andere gewonnen.

Die letztere Modification,  $\beta$ onitrophenol oder  $\gamma$ tritonitrophenol, bildet, aus der wässerigen Lösung krystallisirend, farblose lange Nadeln, am Licht sich leicht röthend, während es aus Weingeist und Aether krystallisirend, bräunliche dickere Krystalle darstellt. Es schmilzt bei  $110^\circ$  (unter Wasser bei  $48^\circ$ ), ist ohne Zersetzung destillirbar, und hat entschieden sauren Charakter. Sein Kalisalz ist goldgelb, das Silbersalz scharlachroth. Die andere Modification bildet transparente Prismen von schwefelgelber Farbe, schmilzt bei  $45^\circ$  und siedet bei  $214^\circ$ , hat einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch, löst sich in Wasser wenig, dagegen in Alkohol und Aether. Seine Lösungen reagiren sauer, das Kalisalz krystallisirt aus heißer wässriger Lösung in orangerothen Nadeln, die unter Aenderung ihrer Farbe in Roth bei  $130^\circ$  das Krystallwasser verlieren, das Natronsalz bildet scharlachrothe Krystalle.

Dinitrophenol. Dinitrophenylsäure,  $C_{12}H_4(NO_2)_2O_2 = (C_6H_3 \cdot (N\Theta_2)_2 \cdot \Theta H)$ . 56  
Wird Phenol oder  $\beta$ onitrophenol mit nicht zu starker Salpetersäure zusammengebracht, so entsteht diese Nitrosäure. Eine Darstellungsmethode besteht darin, auf 5 Theile Kohphenol, das sich in einer geräumigen Porzellansehale befindet, allmählig in kleinen Portionen 6 Theile gewöhnlicher Salpetersäure zuzusetzen und nach jedem Zusatz abzuwarten, bis die Einwirkung nur noch schwach ist. Die erzeugte Masse wird mit Wasser abgewaschen, dann mit wässrigem Ammoniak getocht, wodurch das Ammoniumsalz der Dinitrophenylsäure unter Zurücklassung eines braunen, zähen Körpers gebildet wird. Aus dieser Lösung setzt sich nach einiger Zeit das Salz ab, das, im Falle es nicht weiß ist, mehrere Male aus kochendem Wasser umkrystallisirt und zuletzt mit Salpetersäure zerlegt wird, wodurch die Dinitrophenylsäure sich abscheidet. Sie kann aus Alkohol umkrystallisirt und dadurch völlig gereinigt werden.

Sie bildet aus Weingeist krystallisirt blaßgelbe rechteckige Täfelchen, aus Wasser weiße farnkrautartige Blättchen, schmilzt bei  $114^{\circ}\text{C}$ ., ist in kleinen Mengen sublimirbar und bildet weiße, leicht gelblich werdende Blättchen, die Verflüchtigung zeigt sich schon bei  $70^{\circ}\text{C}$ ., von kaltem Wasser bedarf sie 7216 Theile, von kochendem 21 Theile zur Lösung, dagegen ist sie in Alkohol, namentlich in Aether löslich. Sie bildet leicht gut krystallisirbare Salze, meist von goldgelber Farbe.

Das Dinitrophenol wird durch heiße Salpetersäure in Trinitrophenol, durch chlorsaures Kali und Salzsäure in Chloranil, durch Schwefelammonium in Amidonitrophenol  $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{NO}_4\text{NH}_2\text{O}_2 = (\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{NH}_2\text{OH})$  verwandelt.

57 Trinitrophenol (Synonyme: Trinitrophenylsäure, Pikrinsäure, Trinitrococarbonsäure, Welters Bitter, Chrysolepinsäure, Kohlenstoffsäure, Nitrospirolsäure)  $\text{C}_{12}\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{O}_2 = (\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{OH})$ .

Diese in der Färberei zu großer Wichtigkeit gelangte Säure ist von Hausmann 1788 als das Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo entdeckt, von Welter durch Einwirkung von Salpetersäure auf Seide erhalten, von Chevreul, Liebig, Dumas und Laurent hinsichtlich ihrer Constitution näher studirt worden.

Die Trinitrophenylsäure bildet sich durch kräftige Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol, oder auf gewisse Derivate desselben, wie Dinitrophenol, Bromdinitrophenol und andere, ferner beim Zusammenbringen und Erwärmen der Salpetersäure mit einer großen Reihe organischer Substanzen, außer den genannten: Seide und Indigo, z. B. mit Wolle, Alos, Benzosäure, Botanybharz, Percubalsam, Phloridzin, Coumarin, Anilin, Salicin und Derivaten desselben.

Zur Darstellung der Pikrinsäure dient gegenwärtig meist nur Phenol in mehr oder minder gereinigtem Zustande, neben diesem zuweilen noch das Botanybharz als ein billigeres und ausgiebigeres Material als die anderen oben genannten.

Aus roher Phenylsäure. Wegen allzu heftiger Reaction ist zu empfehlen, die in Arbeit zu nehmenden Quantitäten in mehrere Gefäße zu vertheilen und Erwärmung, so lange noch stürmische Einwirkung zu fürchten ist, zu vermeiden.

Guinon stellt in ein Sandbad zwei Reihen Ballons; jeder enthält gleiche Gewichtstheile Salpetersäure von 1,3 specif. Gew., es wird durch ein Glasrohr aus einem über dem Ballon stehenden Gefäße tropfenweise die rohe Phenylsäure (die vom Natron geschiedene saure Flüssigkeit, Seite 223) einlaufen gelassen, ohne daß von außen Wärme zugeführt wird. Die Ballons stehen sämmtlich durch Glasröhren mit einem großen Gefäße aus Steinzeug in Verbindung, nach welchem die entwickelten sauren Dämpfe abgeleitet werden, um sich theilweise darin zu verdichten, andertheils von dort zusammen durch den Fabrikshornstein abgeführt zu werden, damit sie nicht belästigen. Ist die Reaction beendet, d. h. erfährt die hinzutropfelnde Phenylsäure keine Einwirkung mehr, so unterbricht man den Zufluß derselben und beginnt das Sandbad langsam zu erwärmen, um die harzartige Masse, die in den Ballons schwimmt, durch die noch vorhandene Salpetersäure so viel möglich in Pikrinsäure umzuwandeln. Der Inhalt der Ballons wird sodann in Schalen gegossen, in welchen beim Erkalten sich die Pikrinsäure absetzt. Sie besteht theils aus zusammenhängenden Klumpen, theils aus feinen Krystallen. Man

bringt sie auf Trichter, deren Ablaufrohr leicht mit einigen Quarzsteinchen oder kalkfreien Backsteinbrocken gefüllt ist, um die Salpetersäure ablaufen zu lassen, die Pikrinsäure aber zurückzuhalten. Die ablaufende Säure kann zu späteren Operationen mit hinzugenommen werden. Die noch mit etwas harziger Materie gemischte Pikrinsäure wird in kochendem Wasser, dem  $\frac{1}{1000}$  Schwefelsäure zugefetzt ist, gelöst, die harzige Materie bleibt ungelöst zurück.

Aus reiner Phenylsäure stellt Perra die Pikrinsäure in folgender Weise dar. In einem Ballon befinden sich 6 Gewichtstheile Salpetersäure von 1,3 specif. Gew., es werden langsam 100 Theile Phenol zulaufen gelassen und geforgt, daß die durch die Hitze verflüchtigte Salpetersäure verdichtet und wieder auf die Phenylsäure zurückgeleitet wird. Er will 90 bis 110 Proc. Pikrinsäure vom Gewichte der Phenylsäure erhalten haben. Das Product besteht zum Theil aus krystallisirbarer, in der Säure gelbster Pikrinsäure, zum Theil aus kuchenförmigen, spröden, aus ganz kleinen Krystallen bestehenden Massen, die ebenfalls wesentlich Pikrinsäure sind. Diese Massen sind ohne Rückstand in kochendem Wasser löslich und liefern reine Farben.

Aus Botanybharz (Acaroidharz, Harz von *Xanthorrhoea hastilis*, yellow gum). Stenhouse machte zuerst auf die Ausgiebigkeit dieses Harzes aufmerksam. Carey Lea giebt folgende Vorschrift: Es werden etwa 150 Gramm des gepulverten Harzes in einer 2 bis 3 Liter fassenden Schale mit 300 Gramm Salpetersäure von 1,42 specif. Gew. übergossen. Sobald die Einwirkung beginnt, werden 750 Gramm kochendes Wasser, das bereit gehalten werden muß, zugegeben. Man erwärmt, die Masse bläht sich auf und droht zuweilen überzusteigen, was durch Zusatz von ganz wenig kaltem Wasser oder besser durch gute Regulirung der Temperatur vermieden werden kann. Ist das Volum der Flüssigkeit auf die Hälfte gesunken, so setzt man 150 Gramm Salpetersäure zu und fährt fort zu erwärmen, bis die Flüssigkeit wieder auf das vorher eingenommene Maß gesunken ist. Dann braucht man noch etwa 120 bis 200 Gramm Salpetersäure, um das Präparat fertig zu machen. Ist diese letzte Portion Salpetersäure zugefligt, so dampft man ein bis die Flüssigkeit nur noch den Raum von 120 bis 150 Cubiccentimetern einnimmt. Nach dem Erkalten erstarrt die Masse zu einem mehr oder weniger harten Rückstand je nach der Concentration.

Die Ausbeute an Pikrinsäure aus dem Botanybharz giebt Stenhouse zu 50 Proc. an, während Andere nur 25 Proc. und selbst noch weniger erhielten, was sich zum Theil aus dem Vorkommen von Holztheilchen erklären läßt, die sich zuweilen im Harze finden.

Die Pikrinsäure, wie sie aus den beschriebenen Methoden hervorgeht, ist nicht als chemisch rein zu betrachten. Die Reinigung der rohen Pikrinsäure kann auf verschiedene Weise geschehen. Man wäscht sie zuerst mit kaltem Wasser ab, löst sie sodann in kochendem Wasser, dem auf den Liter 18 bis 20 Tropfen Schwefelsäurehydrat zugefetzt worden, filtrirt, sättigt mit doppeltkohlensaurem Kali, läßt das pikrinsaure Salz zweimal umkrystallisiren und zerlegt es durch Schwefelsäure oder Chlornasserstoffsäure. Eine andere ebenfalls von Carey-Lea vorgeschlagene Methode der Reinigung ist: Sättigen der rohen Säure mit Natroncarbonat unter Vermeidung jeden Ueberschusses dieses Salzes, da sonst etwas Harz mitgelöst wird,

Filtriren der heißen Lösung und Zufügen einiger Sodakrystalle zum Filtrat. Beim Erkalten scheidet sich das pikrinsaure Natron leicht und fast vollständig krystallinisch aus der alkalischen Lösung aus.

Man sammelt und löst dasselbe in heißem Wasser und zerlegt es mit Schwefelsäure (nicht Salzsäure) in kleinem Ueberschuß, wodurch nach dem Erkalten die Pikrinsäure vollständig ausgeschieden wird. Durch Lösen in Weingeist und Krystallisirenlassen erhält man sie rein.

Die Eigenschaften der Pikrinsäure sind:

Sie krystallisirt aus Wasser oder Weingeist in blaßgelben, starkglänzenden, rechteckigen Blättchen. Beim freiwilligen Verdunsten namentlich der ätherischen Lösung erhält man sie oft in fast zolllangen Prismen mit sechs Seiten und octaëdrischer Zuspitzung. Sorgfältig bis zu ungefähr  $117^{\circ}$  erwärmt schmilzt sie zu einem gelben Oele, das beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Sie verpufft bei raschem Erhitzen, kann aber bei langsamer und nicht zu hoch getriebener Erwärmung sublimirt werden.

Sie löst sich nach Marchand bei  $5^{\circ}$  in 160,  
 bei  $15^{\circ}$  in 86,  
 bei  $20^{\circ}$  in 81,  
 bei  $22^{\circ}$  in 77,  
 bei  $26^{\circ}$  in 73,  
 bei  $79^{\circ}$  in 26 Theilen Wasser.

In Weingeist und Aether ist sie leichter löslich. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen sie ebenfalls, Wasser fällt sie wieder aus diesen Lösungen. Die Lösungen der Pikrinsäure färben ächt und intensiv gelb. Wolle und Seide im ungebeizten Zustande, auch die Haut wird darin stark gelb gefärbt. Sie reagiren sauer und schmecken heftig bitter (daher der Name  $\piικρος$ , griechisch = bitter). Es kommt im Handel ein Körper unter dem Namen Pitringelb (Anilingelb) vor, der theils aus Pikrinsäure, mehr aber noch aus Verbindungen derselben mit alkalischen Basen besteht, und wahrscheinlich nichts anderes ist als der Abdampfungsrückstand der Mutterlaugen, die sich bei der Pikrinsäuredarstellung ergeben. Dieses Gelb hat mit den pikrinsauren Alkalien das gemein, daß es sehr leicht detohirt; der kleinste Funke kann eine große Masse des Präparates zum gefährlichsten Explodiren bringen.

Die Pikrinsäure erleidet mannigfache Zerlegungen. Durch Zinn und Salzsäure wird Triamidophenol, das sogenannte Pitramin,  $C_{12}H_8(NH_2)_3O_2 = (C_6H_2(NH_2)_3, \Theta H)$ , gebildet. Mit Eisenvitriol und Barytwasser sowie durch Schwefelammonium wird Pitraminsäure oder Dinitroamidophenol,  $C_{12}H_8(NH_2)(NO_2)_2O_2 = (C_6H_2(NH_2)(NO_2)_2, \Theta H)$ , gebildet.

Eine interessante Zerlegung erfolgt durch Einwirkung von Chantalium auf die Pikrinsäure, nämlich die Bildung der 3fopurpurssäure, die aber nur in ihren Salzen bekannt ist.

Diese Säure ist nach Hlajivek isomer mit der Purpurssäure und es kommt ihr die Zusammensetzung  $C_{16}H_8N_5O_{12} = (C_8H_4N_5O_6)$  (nach Wayer  $C_8H_3N_5O_5$ ) zu. Man erhält das Kalisalz der 3fopurpurssäure,  $C_{16}H_4KN_5O_{12} = (C_8H_4KN_5O_6)$ , durch Lösen von 1 Pikrinsäure in 9 heißem Wasser und langsames Eingießen dieser Lösung in eine auf  $60^{\circ} C.$  erwärmte Lösung von 2 Chantalium in 4 Wasser.



Die Mischung wird roth, erstarrt beim Erkalten zum Krystallbrei, der abgepreßt, mit kaltem Wasser gut abgewaschen, in viel kochendem Wasser gelöst und daraus umkrystallisirt wird. Es stellt schuppige, braunrothe Krystalle mit grünem Reflexe dar, ist, wie die Darstellung zeigt, in kaltem Wasser fast nicht, in heißem mehr löslich, auch löslich in Weingeist. Die Lösungen, auch die verdünnten, erscheinen schön roth.

Das Ammoniumsalz,  $C_{16}H_4(NH_4)N_5O_{12} = (C_8H_4(NH_4)N_5O_6)$ , welches durch Versetzen einer concentrirten Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorammonium sich bildet, stellt kleine braunrothe krystallinische Blättchen mit Cantharidenglanz dar, welche sich in ihrem optischen und krystallographischem Verhalten von Murexid nicht unterscheiden.

Unter dem Namen „Granat soluble“ ist von J. Casthelaz in Paris ein Farbstoff im Jahre 1867 ausgestellt worden, der nach verschiedenen Mittheilungen wesentlich nichts anderes als isopurpursaures Ammoniak ist. Aus dem geringen Preis des Präparates, das in der Wolle- und Seidenfärberei Verwendung findet, muß geschlossen werden, daß er nicht aus reiner Pikrinsäure, sondern wahrscheinlich aus Mutterlaugen und Rückständen derselben dargestellt wurde.

Versuche, die Zulkowsky mit dem Kali-, dem Ammoniumoxyd-, dem Baryt- und dem Anilinsalz der Isopurpursäure anstellte, ergaben, daß das Kalisalz, dessen Darstellung die einfachste wäre, weil es unmittelbar aus der Reaction von Cyanalium auf Pikrinsäure hervorgeht, die wenigst befriedigenden, das Ammonialsalz bessere, die schönsten Resultate aber das Anilinsalz beim Färben auf Wolle und Seide lieferte. Die Salze wurden nur in Lösung durch Zufügen von Chlorammonium, Chlorbaryum oder salzsaurem Anilin zu isopurpursauerm Kali dargestellt und verwendet. An Anilinsalz braucht es 42 Procent vom Gewichte des isopurpursauern Kalis. Wolle in gewöhnlicher Weise (mit 4 Alaun auf 1 Weinstein) zwei Stunden lang angesotten, nahm in allen vier Bädern schnell kastanienbraune Farbe an, während ungebeizte Wolle nur mit dem Anilin und Barytsalze einigermaßen satt gefärbt wurde.

Seide mit abgestumpftem Alaun (siehe Beizen) gebeizt, wurde mit dem Kali und Ammonialsalz nur rosenroth, ins Violett stechend, mit dem Baryt- und Anilinsalz aber tief granatbraun gefärbt. Den zwischen 30 und 80° C. erwärmten Bädern ist nach Casthelaz etwas Essigsäure oder Weinsäure, nicht eine Mineralsäure zuzusetzen.

Die Verbindungen der Pikrinsäure mit Basen, die Pikrate, sind fast ohne Ausnahme gelbe krystallinische Körper. Die wichtigsten sind:

Das pikrinsaure Kali,  $C_{12}H_2(NO_4)_3O, KO = (C_6H_2(NO_2)_3OK)$ , wird erhalten durch Sättigen einer Pikrinsäurelösung mit Kali. Es krystallisirt aus der heißen Lösung in glänzenden gelben, oft bräunlichgelben rhombischen Säulen. Es braucht 260 Theile kaltes und 14 kochendes Wasser zur Lösung, in Weingeist ist es nicht löslich. Beim Erwärmen nimmt es ohne Gewichtsänderung eine rothe Farbe an und schmilzt bei höher steigender Temperatur. Es betonirt, wenn stärker in einem Glasröhrchen erhitzt, heftig.

Das pikrinsaure Natron, dem Kalisalze analog zusammengesetzt, bildet ebenfalls gelbe glänzende Nadeln, löst sich viel leichter in Wasser als das Kalisalz,

indem es nur 10 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur zur Lösung braucht.

Piktrinsaures Ammoniak krystallisirt ebenfalls in gelben, stark glänzenden, achtfseitigen, vierflüchtig zugespitzten Nadeln des zwei- und zweigliedrigen Systems, und löst sich in Wasser leicht, in Alkohol schwer.

Die Piktrinsäure geht auch Verbindungen mit den Radicalen der einatomigen Alkohole ein, und endlich sind wichtig die Verbindungen der Piktrinsäure mit mehreren Kohlenwasserstoffen. Wird Piktrinsäure in heißes Benzol, bis nichts mehr aufgenommen wird, eingetragen und die Lösung erkalten gelassen, so scheiden sich Krystalle aus von der Zusammensetzung  $C_{12}H_6, C_{12}H_3(NO_2)_2O_2 = (C_6H_6 \cdot C_6H_2(NO_2)_2OH)$ , welche an trockner Luft das Benzol wieder vollständig verlieren. Die Verbindung löst sich ohne Zersetzung in Alkohol und Aether, und schmilzt bei  $149^\circ$ .

Man hat von der Verbindungsfähigkeit verschiedener Kohlenwasserstoffe mit Piktrinsäure Anwendung zur Scheidung ersterer von einander gemacht.

### Anhang zur Phenylsäure.

58 1. Rosolsäure. Weder die Zusammensetzung noch die Bildungsweise der Körper, welchen man den Namen Rosolsäure gegeben hat, sind befriedigend aufgeklärt, ja es sind sogar viele Unsicherheiten und Widersprüche in den Eigenschaften derselben noch zu lösen.

In die Praxis der Farbenerzeugung zu technischer Verwendung ist nur eine Methode unter den vielen, die zur Rosolsäureerzeugung vorliegen, eingeführt worden; wir erwähnen der übrigen Methoden deshalb nur kurz der historischen Vollständigkeit wegen und zur mehrseitigeren Kenntniß der, Rosolsäure genannten Producte.

Die Rosolsäure wurde von Runge im Jahre 1834 in dem Rückstande entdeckt, der bei der Destillation der rohen Phenylsäure in der Retorte zurückblieb. Dieser Rückstand ist zähe und schwarz von Farbe. Er wird mit Wasser abgewaschen bis der Phenolgeruch ziemlich entfernt ist, dann in Weingeist aufgenommen, die Lösung wird mit etwas Kaltmilch geschüttelt. Es entsteht eine rosenrothe Lösung von rosolsaurem Kalk, während ein brauner Niederschlag, brunolsaurer Kalk, sich bildet, beide werden durch Filtration von einander getrennt. Der rosolsaure Kalk wird mit Essigsäure gemengt, die ausgefällte Säure wieder in Kaltmilch aufgenommen, wodurch etwas brunolsaurer Kalk zurückbleibt, und so mehrere Male verfahren, um die Säure zu reinigen. Die wieder mit Essigsäure ausgefällene Rosolsäure wird in Alkohol gelöst und durch Verdunsten desselben als harte, glasartige, orangefarbene Masse erhalten, die in Wasser unlöslich, in Alkohol aber löslich ist. Runge erhielt sie auf dem angegebenen Wege nur in geringer Menge. Sie liefert hochrothe Farbtöne auf gebeizten Stoffen, die von Runge als sehr rein und lebhaft bezeichnet werden.

Tschelnitz stellte die Rosolsäure durch mehrmonatliches Stehenlassen der Schwärze von der Theerrectification mit Kalhydrat im Ueberschuß dar. Es verlor sich der Theer- (Phenol-) Geruch beinahe vollständig und blieb eine rothe Masse,

die mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt wurde. Die blartige Ausscheidung wurde gesammelt und mit Wasser gelocht, bis die flüchtigen Oele daraus entfernt waren. Der Rückstand wurde in Weingeist aufgenommen und aus der Lösung das Kalisalz mit Kalhydrat dargestellt, aus dem nach dem Verfahren von Kunge die reine Rosolsäure abgeschieden wurde. Die von Tschelnitz an seiner Rosolsäure beobachteten Eigenschaften stimmen so ziemlich mit den von Kunge beobachteten überein. Die Säure schmilzt bei  $80^{\circ}$  und bildet nach dem Erkalten eine grüne, metallisch schimmernde Masse. Er bemerkte, daß die mit der Rosolsäure vorgenommenen Färbungen nicht haltbar sind, sondern an der Luft bald matt werden. Verschieden von den beiden vorigen, in der Hauptsache gleichen Methoden ist die, welche Ang. Smith 1858 anwandte. Er hatte sich überzeugt, daß die Bildung der Rosolsäure aus Phenol unter Einwirkung des Kalhydrates nur langsam vor sich gehe und daß dazu Sauerstoffzutritt die Hauptbedingung sei. Daher brachte er in einer Schale 2 Theile Phenol, 1 Theil Alkali mit wenig Wasser und 5 Theile feingepulverten Braunstein zusammen, erwärmte, zog das gebildete rosolsaure und mangansaure Kali aus, zerlegte mit Schwefelsäure, trennte durch Alkohol die Rosolsäure vom Mangansuperoxyd und reinigte sie wie oben angegeben. Die Eigenschaften des Productes sind den erwähnten als sehr ähnlich angegeben. Auch Smith fand die Rosolsäurefarben sehr vergänglich und nur in Gegenwart von Alkalien haltbar. Smith hält die Rosolsäure für Phenol, das Sauerstoff aufgenommen hat und zwar  $2(C_{12}H_6O_2) + O_2 = C_{24}H_{12}O_6$  ( $C_{12}H_{12}O_3$ ).

Hugo Müller zerlegt den nach der Methode von Tschelnitz gewonnenen rohen rosolsauren Kalk durch Kochen mit kohlensaurem Ammoniumoxyd, verdampft die abfiltrirte carminrothe Lösung beinahe zur Trockne, wobei unter Ammoniakentweichung orangefarbene Flocken sich abscheiden, die unreine Rosolsäure sind und welche nach Kunge's Methode weiter gereinigt werden können. Die letzte Reinigung wird vorgenommen durch Aufnehmen der (alkalhaltigen) Rosolsäure in etwas angesäuertem Weingeist und Mischen der Lösung mit viel Wasser. Die Rosolsäure ist nach Müller braun, amorph, hat Cantharidenglanz, das Pulver ist roth. Aus Lösungen niedergeschlagen bildet sie hochrothe Flocken, die sich bei  $60^{\circ}$  zusammenballen, bei  $100^{\circ}$  schmelzen. Concentrirte Säuren lösen sie, Wasser fällt sie wieder heraus. In heißem Wasser ist sie etwas löslich, beim Erkalten scheidet sie sich ab. Alkohol, Aether, Phenol lösen sie leicht, Benzol und Kohlenstoffdioxid aber nicht. Mit Alkalien bildet sie braune, mit rother Farbe lösliche Verbindungen, die durch Metallsalze nicht gefällt werden.

Dufart macht eine breiartige Mischung von Phenol, Alkali und Kalilauge und erwärmt. Nach einigen Stunden ist die Masse rosenroth geworden, mit Wasser behandelt giebt sie rosolsaures Kali ab, das durch Chlornasserstoffsäure zerlegt rohe Rosolsäure liefert, die wie oben gereinigt werden kann.

H. Müller und Dufart weichen in ihren Elementaranalysen und ihren Ansichten über die Zusammensetzung von einander ab. Ersterer leitet die Formel  $C_{23}H_{22}O_4$ , letzterer die  $C_6H_8O_2$  ab, die sich von Smith's oben angegebener Formel nur durch größern Sauerstoffgehalt (da  $C_{12}H_{12}O_3 + \theta = 2 \cdot C_6H_8O_2$ ) unterscheidet.

Jourdin erwärmt phenylsaurer Natron mit Quecksilberoxyd nicht ganz auf

150° C. etwa 10 Minuten lang und erhält so eine prachtvoll rothe Lösung von rosolsaurem Natron, die zur Darstellung der Rosolsäure wie angegeben benutzt werden kann. Die Formeln, welche Jourdin seinem Präparat giebt, stimmen mit denen von Ang. Smith,  $C_{12}H_{12}O_2$ , überein.

Interessant, weil die Vielsältigkeit der Wege zur Rosolsäurebildung beweisend aber ohne Aussicht auf praktische Verwendung, sind die Nachweise von Schützenberger und Sengenwald, daß durch Jod und Dijodphenol, von Schützenberger und Paraf, daß durch Jodchlorür und Phenol, von Perkin und Duppa, daß durch Bromessigsäure und Phenol, von Caro und Wanklyn, daß durch Behandeln eines Rosanilinsalzes mit salpetriger Säure (zuerst ein Diazorosanilin und durch Einwirkung von Salzsäure auf dieses) Rosolsäure erzeugt werden könne, sowie die Beobachtung von Körner, daß sich rosolsaures Kali durch Erhitzen von Monobromphenol mit alkoholischer Kalilösung bilde. Einer eigenthümlichen Entstehungsweise der Rosolsäure ist endlich zu erwähnen: Binder erhielt sie durch Einwirkung von Zink auf Sulfophenolsäure, einen Reductionsproceß, während die Rosolsäure doch wahrscheinlich ein Oxydationsproduct des Phenols ist.

Es ist ein merkwürdiges Zusammentreffen, daß Versuche mit Phenol, welche ebensowenig nach theoretischen Betrachtungen als nach vorangegangenen experimentellen Erfahrungen die Bildung von Rosolsäure oder überhaupt eines gefärbten Phenolabkömmlings erwarten ließen, fast gleichzeitig in dem Laboratorium zu Marburg von Kolbe und Schmitt und in dem des Conservatoire des arts et metiers in Paris von J. Persoz vorgenommen wurden. Sie sind genauer zu besprechen, weil sie die einzigen sind, die zu praktisch verwendbaren Resultaten führten.

Im Jahre 1861 wurde eine Notiz von Kolbe in den Annalen der Chemie und Pharmacie mitgetheilt, beginnend mit den Worten: „gelegentlich der zahlreichen Versuche, welche vor zwei Jahren im hiesigen Laboratorium angestellt wurden, um das Phenylorxydhydrat in Salicylsäure umzuwandeln, habe ich in Gemeinschaft mit K. Schmitt folgende Beobachtungen gemacht.“

Es wird nun beschrieben, daß man durch Mischen von 1 Theil Oxalsäure,  $1\frac{1}{2}$  Theilen Phenylsäure und 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure in einer tubulirten Retorte und Erwärmen auf 140 bis 150° C., unter Zerfallen der Oxalsäure in Kohlenoxyd und Kohlensäure nach 4 bis 5 Stunden, nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, einen dunkelrothbraunen Rückstand erhält, der, sobald er anfängt sich zu blähen, in Wasser geschüttet, und damit unter Erneuerung des Wassers so lange gekocht wird, bis der Phenolgeruch verschwunden ist. Das Wasser enthält Schwefelsäure und Sulfophenolsäure gelöst, und unlöslich befindet sich in der Flüssigkeit eine schwarzbraune teigige Masse, die erkaltet zu einem festen Harz erstarrt. Die Ausbeute an diesem harzartigen Körper ist sehr beträchtlich. Er wird mit prachtvoll purpurrother Farbe von Ammoniak, noch leichter von Kali und Natronlauge, auch von kohlenfauren Alkalien gelöst. Baryt- und Kalkwasser nehmen ihn ebenfalls, aber in weit geringerer Menge mit rother Farbe auf. Wird die wässerige ammoniakalische Lösung eingedampft, so geht alles Ammoniak fort und es bleibt ein brauner, amorpher, dem Schellack sehr ähnlicher Körper zurück. Werden die alkalischen Lösungen mit verdünnter Schwefelsäure

oder Salzsäure neutralisirt, so fällt die gelbste Substanz in schön orangefarbenen, amorphen Flocken aus heißer Lösung als zusammengeballter Niederschlag nieder. Der Körper schmilzt bei  $80^{\circ}$  C.; bei starker Erhitzung in einer Glasröhre wird er unter Abgabe von Phenol zerlegt. Kolbe giebt dem Resultate der Analysen den Ausdruck  $C_{10}H_4O_2$  oder verdoppelt  $C_{20}H_8O_4$ . Als einfaches Oxydationsproduct des Phenols kann nach den analytischen Ergebnissen Kolbe's der von ihm erhaltene Körper nicht angesehen werden. Er ist nicht nur sauerstoffreicher als dieses, sondern auch wasserstoffärmer. Nicht nur, daß sich der Körper in seiner Zusammensetzung von derjenigen, die Smith und Dufart analysirten, und namentlich von H. Müller's Rosolsäure, deren Zusammensetzung sich derjenigen der Phenylsäure am meisten nähert, unterscheidet, es ist auch das bemerkenswerth, daß H. Müller angiebt, daß die löslichen Rosolsäuresalze — die alkalischen Verbindungen — weder mit einfach noch basisch essigsaurem Bleioxyd Niederschläge liefern, während Kolbe angiebt, daß damit ein schön rother Niederschlag erhalten werde. Kolbe hat den rothen Körper sowohl durch Eisenfeile und Essigsäure als durch Natriumamalgam, letzteres bei Anwendung einer alkalischen Lösung zu einem weißen flockigen Körper reducirt, der in Wasser unlöslich ist, sich aber allmählig an der Luft wieder röthet.

J. Perroz hatte im Jahre 1859 dieselbe Reaction wie Kolbe und Schmitt beobachtet; aber erst nachdem es ihm gelungen war, aus dem Producte derselben einen haltbareren Farbstoff (siehe unten) darzustellen, machte er 1860 dem Lyoner Farbenfabrikations- und Färbereigeschäfte von Guinon, Marnas und Bonnet Mittheilung von seiner Beobachtung. Nach den Mittheilungen dieser Firma aus dem Jahre 1862 ist das in Lyon angewandte Verfahren folgendes: 3 Theile Phenol, 2 Theile Oxalsäure und 2 Theile englische Schwefelsäure werden während einiger Stunden mäßig erwärmt, es erfolgt unter Aufschäumen Bräunung der Masse und Dicklichwerden; man prülft von Zeit zu Zeit durch Einfallenlassen eines mit dem Rührstabe herangegenommenen Tropfens in ammoniakalisches Wasser, ob die dadurch erzeugte Flüssigkeit intensiv roth ist und gießt das Ganze, sobald dieser Fall eingetreten, in kaltes Wasser. Im Uebrigen wird verfahren wie Kolbe angiebt, um die freie Schwefelsäure und Sulfophenolsäure zu entfernen und die harzartige, rückständige Masse zu reinigen.

Caro, die Identität aller der besprochenen Producte als festgestellt annehmend, spricht als Bedingung zur Bildung der Rosolsäure die Gegenwart der höheren Homologen (Kressylsäure), ähnlich wie für Rosanilinbildung Toluidin neben Anilin nöthig ist, aus. Aus reinem Phenol wäre nach ihm nur in dem Falle Rosolsäurebildung möglich, wenn eine einfache Verbindung aus der Reihe der Fettkörper (Oxalsäure z. B.) gleichzeitig zugegen ist. Er mit Wanklyn will gefunden haben, daß ein saures Rosanilinsalz mit salpetriger Säure behandelt Diazorosanilin,  $C_{40}H_{10}N_6$ , liefert, das mit Chlorwasserstoffsäure gekocht unter Stickstoffabgabe und Wasseraufnahme zu Rosolsäure, der die (wiederum abweichende) Formel  $C_{40}H_{16}O_6$  zugesetzt wird, umgewandelt werde.

**Corallin oder Pëonin.** J. Perroz bereitet einen beständigeren Farb- 59  
stoff aus dem eben erwähnten, durch Zusammenbringen von 1 Theil desselben mit 3 Theilen Ammoniak von der Stärke, wie es im Handel vorkommt, und Erhitzen

des Gemisches während 3 Stunden in einem papinianischen Digestor bis zu einer Temperatur, die  $150^{\circ}\text{C}$ . nicht übersteigt. Die nach dieser Zeit herausgenommene Flüssigkeit zeigt sich vom schönsten Carmoisinroth. Durch Salzsäure wird der Farbstoff daraus gefällt. Dieser Körper wurde zuerst „Päonin“ wegen der Ähnlichkeit seiner Farbe mit der Blüthe der Paeonia genannt, jetzt wird er meist als „Corallin“ bezeichnet, weil die damit gefärbten Töne der Farbe der rothen Coralle am ähnlichsten kommen. Das Corallin ist in Wasser fast unlöslich, in Weingeist löst es sich leicht mit rother Farbe, die Lösungen werden durch Säuren nicht entfärbt. Die alkalischen Lösungen verändern sich nach einiger Zeit durch Luftberührung in Braun. Es scheint, daß dasselbe eine Aminosäure der Rosolsäure ist. Es hat wenigstens noch sauren Charakter und entwickelt mit Natronalkali Ammoniakgas.

Die weingeistige Lösung des Corallin giebt mit essigsaurem Bleioryd hochrothe (ponceau), mit essigsaurer Thonerde und essigsaurer Kalkerde orangegefärbte Niederschläge.

Das Corallin wird in der Färberei gebraucht, um Farbtöne zwischen Fuchsinroth und Cochenille liegend, zu erzeugen. Zu den ächten Farben kann es nicht gezählt werden, seine Anwendung ist daher eine beschränkte.

Auch bedarf es zum Fixiren dieses Körpers auf Wolle oder Seide Methoden, die von den gewöhnlichen etwas abweichen. Eine derselben ist: Lösen des Corallin in Weingeist, Zusatz von ganz wenig Sodablösung, Eingießen der alkalischen Flüssigkeit in viel Wasser, Zusatz von etwas Weinsäure, wodurch der Farbstoff frei wird ohne niederzufallen, Durchführen der Seide oder Wolle durch dies Bad.

Eine andere besteht nach Schützenberger in Folgendem: Man löst das Corallin in kaustischer Natronlauge von  $12^{\circ}\text{Bé}$ . oder in einer gesättigten Sodablösung, wovon 4 Liter auf ein Kilogramm Farbmateriale nöthig sind, und erwärmt auf  $40^{\circ}$ . Diese Lösung wird in 10 Liter Wasser gegossen und 4 Liter verdünnte Schwefelsäure von  $10^{\circ}\text{Bé}$ . zugegeben, wodurch der Farbstoff nicht gerade gefällt, aber in einen Zustand versetzt wird, in welchem er von der Faser angezogen wird. Wolle und Seide werden ohne Beize gefärbt. Baumwolle wird mit Zinnchlorid und einer Gerbsäureabkochung gebeizt. Man färbt bei  $50^{\circ}\text{C}$ . und läßt die Faser  $1\frac{1}{2}$  Stunden in dem Färbebad. Waschen in Wasser und Dämpfen wird von der Farbe ausgehalten, aber Seife, Alkalien und Licht sind ihr sehr schädlich.

Das Corallin hat, wie hieraus hervorgeht, sowohl in der Behandlung zum Färben als hinsichtlich seiner Unbeständigkeit sehr große Ähnlichkeit mit dem Farbstoff des Safflor. Die von mehreren Seiten gemachte Angabe, daß das Corallin als Gift wirke, hat sich als unrichtig ergeben. Ein weiteres Derivat der nach dem Verfahren von Kolbe und Schmitt oder J. Persoz dargestellten Säure, einen blauen Farbstoff, das sogenannte Azulin, werden wir bei den Anilinfarben zu erwähnen haben.

60 2. Phönizienne. Unter dem Namen „Phönizienne“ oder „Phenylbraun“, auch zuweilen „Kothine“ (vom ersten Darsteller Roth), kommt ein Product in den Handel, das in der Wollfärberei zu verschiedenen Nuancen von Braun ziemlich viele Verwendung hat. Der Körper entsteht durch gleichzeitige

Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure, der sogenannten Salpeterschwefelsäure (2 Volume englischer Schwefelsäure auf 1 Volum Salpetersäure von 1,35 specif. Gew.) auf Phenol. Ein bei Einwirkung von Salpetersäure auf Sulphophenolsäure entstehender brauner Farbstoff hat zwar viele Aehnlichkeit der äußeren Eigenschaften mit dem Phenizienne, doch bestehen auch Verschiedenheiten der Eigenschaften dieser Producte, so daß man auf deren Identität nicht schließen darf.

Nach Roth wird zu 1 Gewichtstheil Phenol 10 bis 12 Gewichtstheile Salpeterschwefelsäure von eben genannter Zusammenfügung portionsweise und so zugefetzt, daß immer das Verlaufen der ersten heftigen Wirkung, Sticorxydentwicklung, abgewartet wird, ehe man neue Säure zugeibt, und daß man während der ganzen Zeit des Mischens die Schale, worin sich das Phenol befindet, kühl erhält. Ist die flüssige Masse nach Zusatz aller Salpeterschwefelsäure, deren letzte Portion eine kräftige Einwirkung nicht mehr zeigt, rothbraun geworden, so wird sie in ein zwanzigfach größeres Volum Wasser eingegossen, wobei sich sogleich ein brauner Niederschlag bildet. Dieser ist das sogenannte Phenizienne. Man sammelt es auf dem Filter und wäscht längere Zeit aus, bis die Säure so viel als möglich entfernt ist.

Das Phenylbraun ist in kaltem Wasser wenig, in heißem (nach Roth) nicht, dagegen in Alkohol, Aether und Essigsäure löslich. Das Lösungsvermögen der letztern wird durch Zusatz von etwas Weinsäure erhöht. Auch Sodaaflung, Aetzkali und Aetznatron, Ammoniaklösung und Aetzkalk lösen das Phenizienne. In höherer Temperatur schmilzt es harzartig zusammen.

Das Phenylbraun färbt Seide und Wolle ohne Beize in dem sogenannten Savannaton, aber es läßt sich die Farbe je nach der Stärke der Bäder von Dunkelgranatbraun bis zum Rothbraun variiren. Die Farbe ist ächt gegen Licht und Seife.

Baumwolle ist mit zinnsaurem Natron, dem sogenannten Präparirsalz, und einer Gerbsäureabkochung zu beizen und nach dem Färben in Pheniziennelösung durch ein heißes Bad von doppeltchromsaurem Kali zu ziehen. Das Braun auf Baumwolle verändert sich aber durch Alkalien ins Bläuliche und kann durch Seife entfernt werden.

Alfraise bereitet Sulfophenylsäure (siehe oben Seite 234), wahrscheinlich Monosulfophenylsäure, und behandelt ihre Lösung mit einer Salpeterlösung, dampft zur Extractdiele bei 100° C. ab, wobei sich ein brauner Körper bildet, der sich in 10facher Wassermenge lösen soll (wodurch er sich von dem obigen Phenylbraun unterscheidet) und Wolle, Seide, die Haut und Federn ohne Beize färbt. Leider ist dieser Farbstoff selbst hinsichtlich seines Verhaltens in Lösungsmitteln nur sehr ungenau beschrieben; er fällt wahrscheinlich nahe mit dem Phenizienne zusammen.

Ueber die Zusammenfügung des nach ersterem Verfahren bereiteten braunen Farbstoffs wird von Roth nur gesagt, es enthalte zwei verschiedene Substanzen, einen gelben und einen schwarzen Farbstoff.

Dagegen haben Volley und Hummel nachgewiesen, daß ein wesentlicher Bestandtheil desselben Dinitrophenol (vergl. S. 56) ist. Diese Substanz färbt an und für sich und namentlich seine alkalischen Lösungen Wolle, Seide, die Haut u. stark gelb. Kein Zweifel, daß dieser Körper einen wichtigen Antheil an

den färbenden Eigenschaften des Phenizienne nimmt. Neben dem Dinitrophenol ist darin enthalten ein amorpher brauner Farbstoff, der weder eine Sulfo- noch eine Nitroverbindung des Phenols ist und dessen Bildung sehr wahrscheinlich durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Dinitrophenol erfolgt. Wird nämlich Dinitrophenol mit englischer Schwefelsäure zusammengebracht und erwärmt, so entweicht Kohlenäure und Stickgas und es bleibt eine braune, bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure dunklere Substanz, die in allen Eigenschaften, unter welchen freilich sehr charakteristische fehlen, mit dem von Dinitrophenol befreiten braunen Körper übereinstimmt. Dieser braune Körper ist in Wasser unlöslich, löslich aber in Weingeist und Alkalien.

Es verdient an diesem Orte erwähnt zu werden, daß Monnet durch Einwirkung von Stickoxyd auf Sulfophenylsäure, je nach dem Grade der Sättigung, rothe, violette und blaue Farblösungen erhielt, die nur in Gegenwart von Säuren ihre Farbe behalten, unter Zusatz von Wasser aber gelb werden und sich trüben, während Ammoniak damit eine grünblaue Lösung herstellt. Zum Färben haben diese Producte bis jetzt nicht dienen können.

Ein Product, das vielleicht nur die Farbe mit dem oben beschriebenen Phenylbraun gemein hat, wurde von Dullo durch Zusammenbringen von in Wasser gelöstem sulfophenylsaurem Ammoniak mit etwa  $\frac{1}{2}$  Aequivalent doppeltchromsaurem Kali erhalten. Es bildet sich eine klare braune Lösung, die beim Abdampfen gallertartig werden, in Alkalien schwer, in Säuren aber leicht löslich sein soll. Auch dieser Körper ist ohne Bedeutung für die Praxis geblieben.

**61 Kressol.** Das Kressol oder der Kressylalkohol, Kressylsäure, der nächst über dem Phenol stehende Homologe, ist sowohl im Steinkohlentheer als im Holztheer aufgefunden worden. Man kann es aus den Schwerölen des Steinkohlentheers auf gleiche Weise wie das Phenol und gemengt mit diesem durch Behandlung mit Natronlauge erhalten. Die Trennung der beiden vorher von Wasser vollkommen befreiten Körper geschieht durch fractionirte Destillation. Man kann diese Arbeit dadurch abkürzen, daß man sich der Seite 231 angegebenen fractionirten Fällung bedient. Das Kressol verbindet sich nicht so leicht mit Alkali als das Phenol, wird also aus einem Gemenge beider zuletzt aufgenommen, und aus einem Gemisch beider Alkaliverbindungen durch Säure zuerst ausgeschieden. Nachdem auf diese Weise ein großer Theil des Phenols entfernt ist, tritt die fractionirte Destillation zur vollkommenen Trennung ein.

Rein kann man das Kressol aus salpetersaurem Toluidin mit salpetriger Säure erhalten. Hierbei bildet sich salpetersaures Diazotoluol, welches zunächst in schwefelsaures Diazotoluol verwandelt werden und dann mit Wasser zersetzt werden muß.

Das reine Kressol ist ein fester, krystallisirbarer, bei  $201^{\circ}$  C. siedender Körper, gewöhnlich aber erhält man es nur im flüssigen Zustande, den es auch bei  $-18^{\circ}$  C. nicht verläßt. Das flüssige Kressol soll bei  $203^{\circ}$  C. sieden.

Es ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether aber leicht löslich. Wiederholte Destillationen erträgt es nicht ohne theilweise Zersetzung. Salpetersäure bildet damit Nitroproducte, deren, wie beim Phenol, drei beobachtet sind. Auch



gegen Schwefelsäure verhält es sich dem Phenol ähnlich, indem es eine Sulfosäure bildet.

**Nitroproducte.** Das Mononitroressol,  $C_{14}H_7(NO_2)O_2 = (C_7H_6(NO_2)OH)$ , durch Einwirkung sehr verdünnter Salpetersäure auf eine wässrige Lösung von Kressol bei einer Temperatur von  $60^\circ$  bis  $70^\circ$  entstehend, stellt einen gelbbraunen Syrup dar, der in Alkohol löslich ist und die Haut gelb färbt.

**Dinitroressol**,  $C_{14}H_6(NO_2)_2 \cdot O_2 = (C_7H_5(NO_2)_2OH)$ , erhält man gewöhnlich mit anderen Nitroproducten gemengt durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf ein Gemenge von wässrigem Kressol und Schwefelsäure durch Erwärmen. Reiner kann man es darstellen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Toluidin. Es stellt gelbliche Krystalle dar, die bei  $84^\circ$  C. schmelzen, und ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroin und kochendem Wasser.

**Victoriageleb** oder **Anilinorange** ist ein im Handel vorkommendes rothes Pulver, welches intensiv gelbe Lösungen liefert und in der Färberei gebraucht wird. Dasselbe ist nach C. A. Martius und H. Wichelhaus ein beinahe reines alkalisches Dinitroressolsalz. Wie es im Großen dargestellt wird ist nicht bekannt. Das aus diesem Salz ausgeschiedene Dinitroressol stimmt nicht vollkommen in seinen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen, es schmilzt z. B. erst bei  $109$  bis  $110^\circ$  C.

**Trinitroressol**,  $C_{14}H_5(NO_2)_3O_2 = (C_7H_4(NO_2)_3OH)$ , erhält man durch allmähliches Zusammenbringen von künstlich abgekühlter, rauchender Salpetersäure mit künstlich abgekühltem Kressol. Wenn ein dem Kressol gleiches Volumen von Salpetersäure gebraucht ist, so entstehen zwei Schichten, wovon die untere eine schwarze theerige Masse darstellt, während die obere tiefrothe das Trinitroressol enthält. Es krystallisirt aus dieser Lösung, gemengt mit Oxalsäure, die von demselben durch Wasser entfernt werden kann, aus, und kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Das Trinitroressol bildet gelbe Nadeln, die bei ungefähr  $100^\circ$  C. schmelzen, löst sich in 449 Theilen Wasser von  $20^\circ$  und in 123 Theilen kochendem Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Benzol. Die Trinitroressollösungen reagiren sauer und färben Wolle, Haare und Haut gelb.

### Drittes Capitel.

#### Benzol.

#### Homologe und Derivate.

**Benzol.** Das Benzol, Benzin, Phenylwasserstoff, Phenylhydrür ist 1825 62 von M. Faraday, der dem Körper den Namen Bicarburet of Hydrogen gab, im Leuchtgas, das aus Del bereitet war, entdeckt worden. Mitscherlich zeigte 1834, daß es das Hauptproduct, das bei der trocknen Destillation von Benzoesäure mit Kalk erhalten wird, sei und diese Darstellung aus Benzoesäure veranlaßte den

Namen Benzin. A. W. Hofmann wies 1845 sein Vorkommen im Steinkohlentheeröl in reichlicherer Menge nach. Darcet stellte es dar, indem er Benzoesäuredämpfe über glühendes Eisen leitete; Marignac erhielt es bei der Destillation der Phtalsäure über gebrannten Kalk. Es bildet sich Benzol nach Wöhler bei der trocknen Destillation der Chinasaure, nach Ohme, wenn Bergamotteöhdampf über glühenden Kalk, nach Berthelot, wenn Alkohol- oder Essigsäuredampf durch glühende Röhren geleitet wird.

Benzol ist fertig gebildet nachgewiesen worden in verschiedenen Steinölen, so im sogenannten Rangoonöl von Burmah von Warren de la Rue und H. Müller, und in dem von Boroslaw in Gallizien von Pebal und Freund.

Das Benzol wird trotz der zahlreichen Mittel, es darzustellen, für die Zwecke der Industrie fast ausnahmslos\*) aus dem Steinkohlentheer gewonnen. Zum Behufe chemischer Studien, wozu ein ganz reines Präparat nöthig ist, dient vielfach die Benzoesäure als Material. Wir haben deshalb nur diese beiden Methoden der Darstellung näher zu betrachten.

Mitscherlich schrieb ein Verfahren vor, das jetzt noch gebräuchlich ist, um Benzol aus Benzoesäure darzustellen. Die Säure wird mit ihrem dreifachen Gewicht Kalkhydrat oder gebranntem und mit möglichst wenig Wasser gelöschtem Kalk gemischt, die Mischung bei langsam steigender Hitze in einer Glasretorte der Destillation unterworfen und das mit Wasser übergegangene blartige Destillationsproduct, nachdem es mit wässerigem Aetkali oder Natron geschüttelt worden, umdestillirt. Man gewinnt auf diesem Wege ein Drittheil vom Gewichte der angewandten Benzoesäure an Benzol.

Das Benzol des Handels, das Product, welches nach der im Capitel Theer beschriebenen Behandlungsweise gewonnen wird, ist nicht rein. Die hauptsächlichsten Verunreinigungen desselben sind seine Homologen, Toluol und höhere. Diese haben höhere Siedepunkte als das Benzol, das zwischen 80 und 82° C. siedet (siehe unten). Ein hauptsächlichstes Reinigungsmittel wird darum das Umdestilliren bei einer die obige nicht weit übersteigenden Temperatur sein. Ferner wird benutzt der Umstand, daß das Benzol bei + 3° C. erstarrt, während die höheren Homologe desselben noch weit unter 0° flüssig bleiben.

Die Rohbenzole haben je nach ihrer Zusammensetzung verschiedene Siedepunkte. Man unterscheidet „hochgräbige“, d. h. solche, in welchen mehr von den bei höherer Temperatur siedenden Homologen, und „tiefgräbige“, in welchen mehr Benzol enthalten ist.

Im Handel bezeichnet man den verschiedenen Gehalt der Benzole in Procenten, jedoch nicht in dem Sinne, daß man die Procente an reinem Benzol anzugeben meint. Ein 90 procentiges Rohbenzol ist demnach nicht ein solches, worin 90 Proc. reines Benzol enthalten ist, sondern ein Product, von welchem 90 Volumprocente bei einer Temperatur bis 100° C. überdestilliren.

Soll aus Rohbenzol reines oder möglichst reines dargestellt werden, so wählt man selbstverständlich ein solches Rohmaterial, worin sich von vornherein ein reichlicher Benzolgehalt findet, z. B. 90 procentiges.

Das Rohbenzol wird vor Allem nochmals mit concentrirter Schwefelsäure

\*) Neuerlich haben Caro, Clemm und Engelhorn ein Patent auf Gewinnung von Benzol aus Steinkohlengas ohne Verminderung der Leuchtfrakt desselben genommen.

gut durchgeschüttelt, wenn man in kleinerem Maßstabe arbeitet, oder bei Operationen im Großen in einer der beschriebenen Mischmaschinen damit innigst in Verührung gebracht, dann ruhig stehen gelassen, bis die Säure sich unten abgesetzt hat. Nun wird diese abgezapft, Wasser zum Oele zugesetzt, nochmals innig gemischt, dies mehrere Male wiederholt und schließlich mit Kaltwasser die letzte Waschung vorgenommen. Durch die Schwefelsäure soll nicht allein die letzte Spur organischer Basen entfernt werden, sondern sie soll auch andere Kohlenwasserstoffe zerstören. Man hat deshalb zuweilen nöthig gefunden, mehrmalige Mischungen mit Schwefelsäure vorzunehmen, bis das Benzol beim Schütteln mit kalter concentrirter Säure farblos bleibt.

Man beginnt nun mit der Rectification des Benzols unter Anwendung eines Thermometers, indem man das, was zwischen 80 und 88° übergeht, gesondert auffängt. Es kann die Ausbeute etwas erhöht werden, wenn man die Dämpfe bei ihrem Aufsteigen einer unvollständigen Abkühlung unterwirft, so daß der bei höherer Temperatur verdichtbare Theil derselben sich condensirt und in die Blase oder Retorte zurückfließt. Zu diesem Zwecke kann ein hoher mit warmem Wasser von etwa 90° C. umgebener Helm oder ein aufwärts geführtes Schlangenrohr dienen, das in einem mit Wasser von genannter Temperatur gefüllten Gefäße liegt. E. Kopp hat schon vor längerer Zeit den Vorschlag gemacht, Apparate, ähnlich wie die in der Spiritusfabrification gebräuchlichen, anzuwenden. Dieser Methode der unvollkommenen Abkühlung beziehungsweise unvollkommenen Verdichtung der aus der Rectificationsblase aufsteigenden Dämpfe bedient sich Coupier in Poissy bei Paris um Benzole und Toluole darzustellen, die sich chemischer Reinheit ziemlich nähern. Das Destillat wird nun künstlich auf — 10° C. abgekühlt, wodurch das Benzol zum Erstarren gebracht wird. Man preßt das Flüssiggebliebene mit Beachtung der Erhaltung der niedrigen Temperatur ab. Der feste, wieder geschmolzene Preßrückstand ist auf seinen Siedepunkt, der zwischen 80 und 84 liegen soll, zu prüfen, und darf, wenn dieser Siedepunkt zutrifft, als beinahe reines Benzol betrachtet werden. Durch Wiederholung der eben beschriebenen Verfahrensarten aber immer nur mit sehr verminderter Ausbeute kann ein Product vom constanten Siedepunkt von nahezu 81° erhalten werden.

Eigenschaften. Das Benzol ist bei gewöhnlicher Temperatur ein dünnflüssiges, leicht bewegliches, farbloses, das Licht stark brechendes Liquidum. Sein specifisches Gewicht ist bei 0° nach H. Kopp 0,8991, bei 15,5° C. nach Faraday und Mitscherlich 0,85. Abgekühlt auf + 3° C. erstarrt es zu farrenkraut-ähnlichen Blättern oder zu einer kampferähnlichen Masse, die bei — 18° C. hart, spröde und pulverisirtbar ist. Das starre Benzol schmilzt etwas unter 6° C. unter Vergrößerung seines Volums um etwa  $\frac{1}{8}$ . Sein Siedepunkt wird nicht ganz übereinstimmend angegeben, er liegt nach Mansfield zwischen 80 und 81° C., nach H. Kopp (bei 0,76 Meter Barometerstand) bei 80,4, nach Freund bei 82° C. Es hat einen eigenthümlich ätherischen, nicht eben unangenehmen Geruch. Die Dichte seines Dampfes ist zu 2,75 gefunden (berechnet 2,704). Es ist in größeren Dosen giftig, sein Dampf wirkt als Anästheticum, aber zugleich Krämpfe erregend. In Wasser ist es nicht löslich, obschon es demselben seinen Geruch mittheilt; Weingeist, Holzgeist, Aceton und Aether sind Lösungsmittel des Benzols. In demselben lösen sich Fette, fetten und ätherische Oele (Fleckenwasser), Kampfer,

Wachs, Kautschuk und einige Harze sowie Schwefel, Phosphor und Jod. Auch Piktrinsäure löst sich in demselben. Unreines Benzol kommt in Frankreich unter dem Namen Benzino Collas, in Deutschland vielfach unter dem Namen „Brönnner'sches“ Fleckenwasser zum Entfernen von Fettflecken vor.

Church hat einen Körper im leichten Steinkohlentheer gefunden, der wie das Benzol zusammengesetzt ist, aber bei  $97,5^{\circ}\text{C}$ . siedet und bei  $-20^{\circ}\text{C}$ . noch nicht erstarrt, und welchem er den Namen Parabenzol gegeben hat. Die Existenz eines solchen Körpers ist durch Untersuchungen Anderer noch nicht bestätigt.

Zusammensetzung. Die Molekülformel des Benzols ist  $\text{C}_{12}\text{H}_6 = (\text{C}_6\text{H}_5)$ .

Zuweilen wird es als Phenylwasserstoff  $\left. \begin{matrix} \text{C}_{12}\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} = \left( \text{C}_6\text{H}_5 \right)$  angesehen. Das Benzol ist das niedrigste Glied in der Reihe der Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel  $\text{C}_n\text{H}_{n-6}$  ( $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ ). Es können die einzelnen Wasserstoffatome durch entsprechende Methylmoleküle  $\text{C}_2\text{H}_5$  ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) ersetzt und dadurch die höheren Homologe des Benzols erhalten werden, deren jedes höhere sich von dem vorhergehenden um  $\text{C}_2\text{H}_4$  unterscheidet. Anstatt oder nebst dem Methyl lassen sich die demselben homologen einatomigen Alkoholaradicalen für austretenden Wasserstoff einführen, wodurch entsprechende isomere Körper der höheren Homologe des Benzols sich darstellen lassen.

Verbindungen und Derivate des Benzols werden, soweit sie von technischer Bedeutung sind, nach den Homologen desselben besprochen werden.

63 Toluol. Das Toluol, Benzylwasserstoff, Toluin, Toluol, Benzol, Drachyl, Retinaphtha, Methylbenzol ist von Pelletier und Walther entdeckt. Sie stellten es aus den ärtartigen Destillationsproducten des Fichtenharzes dar, die sie mit Schwefelsäure und Aetzkalklauge behandelten und fractionirter Destillation unterwarfen. Sie nannten den auf diese Art erhaltenen Körper Retinaphtha. Deville fand es später in den Producten der trocknen Destillation des Toluobalsams, daher die Namen Toluol, Toluin, Toluol. Glenard und Doudault erhielten es auf gleichem Wege aus dem Drachenblut (Drachyl). Cahours sowie Bökler zeigten seine Gegenwart im Holztheer, Mansfield im Steinkohlentheer. Von großem Interesse ist die von Fittig und Tollens erwiesene Möglichkeit einer Synthese des Toluols durch Zusammenbringen von Derivaten des Benzols (Brombenzol) mit Derivaten des Methyls (Jodmethyl) unter Zusatz von Natrium. Dies Toluol sowie dasjenige was Berthelot durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Toluidin und Pseudotoluidin hervorbrachte, sind identisch mit den Toluolen direct aus Theer oder aus Toluobalsam gewonnen.

Das Material, das sich zu Darstellung reinen Toluols am besten eignet, möchte der Toluobalsam sein. Man befreit nach E. Kopp denselben durch wiederholtes Auslöchen mit Sodabüsung von Zimmtsäure, kocht den Rückstand mit starker Natronlauge und destillirt die braune beim Erkalten körnig werdende, dickliche Lösung bei langsam steigender Hitze. Es geht nebst Wasser ein öliger Körper über, dessen Menge gegen Ende der Operation etwa ein Zehntel vom Volum des Destillates beträgt; man decantirt und rectificirt dieses Del, entwässert mittelst Chlorkalcium und rectificirt nochmals.

Aus Steinkohlentheer, beziehungsweise aus den Rectificationsproducten

desselben, die bis  $120^{\circ}$  C. übergehen, oder aus hochgrädigen (nur wenig reines Benzol haltenden) Rohbenzinen wird das Toluol durch Abscheiden des bei  $-10^{\circ}$  C. nicht erstarrten Theiles (siehe Seite 249) gewonnen. Man unterwirft denselben wiederholten Rectificationen, engt bei jedem Umdestilliren die Temperaturgränzen mehr ein, und saumelt schließlich das zwischen  $109$  und  $112^{\circ}$  C. Uebergehende in einer geforderten Vorlage. Coupier trennt aus den Rohbenzolen das Benzol vom Toluol durch einen Destillirapparat, der mit einem „Separator“, das ist eine Art Dephlegmator versehen ist, welchen er während der Destillation nur wenige Grade unter dem Siedepunkt der zu sammelnden überdestillirenden Flüssigkeit erhält.

Eigenschaften. Das Toluol ist eine klartige, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von benzolähnlichem Geruch und einem specifischen Gewicht von  $0,8824$  bei  $0^{\circ}$  und  $0,872$  bei  $15^{\circ}$  C. Ueber seinen Siedepunkt schwanken die Angaben um einige Grade. Mit Beseitigung derjenigen von E. Church ( $103,7^{\circ}$ ) bewegen sich die Beobachtungen zwischen  $108$  und  $114^{\circ}$  C. Die Bestimmung von Warren:  $110,3^{\circ}$ , scheint mit großer Sorgfalt gemacht zu sein. Selbst bei  $-20^{\circ}$  C. wird das Toluol nicht fest. In Wasser ist dasselbe nicht löslich, dagegen in Alkohol, obgleich weniger als das Benzol, und leicht in Aether. Es löst fette und ätherische Oele und verhält sich als Lösungsmittel dem Benzol sehr ähnlich.

Zusammensetzung. Diese wird durch die Formel  $C_{11}H_8 = (C_7H_6)$  ausgedrückt. Es kann als Methylbenzol  $C_6H_5$  ( $CH_3$ ) angesehen werden.

Nach Kekulé's Ansicht kann ein dem Toluol isomerer Homologe des Benzol nicht bestehen. Die Entdeckung einer dem Toluol isomeren Base, des Pseudotoluolins (siehe unten bei Toluolins), welche der Annahme eines solchen einige Wahrscheinlichkeit giebt, hat zu Untersuchungen nach dieser Richtung Veranlassung gegeben. Es ist aber bis jetzt nach Berthelot und Rosenstiehl die Auffindung eines isomeren Toluols nicht möglich gewesen.

**Xylol.** Das Xylol, Xylen, Xylwasserstoff, Dimethylbenzol wurde von Casson 1850 im Holztheer gefunden; der von ihm wie der von Böttcher beschriebene Körper scheinen jedoch toluolhaltig gewesen zu sein. Ein viel reineres Präparat stellten Warren de la Rue aus den Destillationsproducten des Steinkohls von Burmah und H. Müller aus den Oelen von der Destillation der Steinkohlen herrührend dar. Beilstein gewann es unter Mitwirkung von Wahlfors ebenfalls rein aus Steinkohlentheeröl, und die Angaben von H. Müller und Beilstein über seine Eigenschaften stimmen unter sich sowie mit denjenigen von Fittig, der das Xylol durch Zusammenbringen von Monobromtoluol und Jodmethyl mit Natrium, ähnlich wie das Toluol (siehe oben Seite 250) hervorbrachte. Es müssen nach den Untersuchungen von H. Müller, Beilstein und Fittig die früheren Mittheilungen über die Eigenschaften des Xylols modificirt werden. Die Darstellung des Xylols erfolgt nach Beilstein und Wahlfors durch abwechselndes Behandeln des aus den Benzolfabriken beziehbaren, über  $130^{\circ}$  C. übergehenden Steinkohlentheeröles mit Schwefelsäure und Natronlauge. Das so gereinigte Oel wird unter Zusatz von wenig Natrium mehrere Male umdestillirt, die Destillationsproducte fractionirt aufgefangen und der Natriumzusatz bei den Destillationen so lange beibehalten, bis das Oel farblos bleibt. Nach 6 bis 8 maliger Rectification

bemerkt man constanter bleibende Siedepunkte bei  $82^{\circ}$  (Benzol),  $111^{\circ}$  (Toluol) und  $141^{\circ}$  (Xylol). Das bei ungefähr der letztgenannten Temperatur Uebergehende wird mit rauchender Schwefelsäure verjagt, die das Xylol löst, und einen andern, wasserstoffreichern Kohlenwasserstoff, der bei  $151$  bis  $153^{\circ}$  siedet, ungelöst läßt. Die erhaltene Xylolschwefelsäure wird der trocknen Destillation unterworfen, wobei reines Xylol erhalten wird.

**Eigenschaften.** Das Xylol ist eine blartig fließende, farblose Flüssigkeit von schwachem, dem Benzol nicht ähnlichem Geruch, dem specifischen Gewichte von  $0,86$  (bei  $19^{\circ}$  C.) und dem constanten Siedepunkt von  $139^{\circ}$  C.

**Zusammensetzung** =  $C_{10}H_{10} = (C_8H_{10})$ . Betrachtet man es mit Kekulé als Dimethylbenzol, so ist die Formel  $C_6H_4 (CH_3)_2$ .

Isomer mit dem Xylol ist ein Körper, der von Fittig und Tollens auf synthetischem Wege aus Aethylbromid und Monobrombenzol durch Einwirkung von Natrium dargestellt wurde. Dieser Körper ist eine leichtbewegliche, dem Toluol mehr ähnliche, bei  $133^{\circ}$  C. siedende Flüssigkeit. Dies Aethylbenzol,  $C_6H_5 (C_2H_5)$ , ist unter technischem Gesichtspunkte bis jetzt bedeutungslos. Ob es unter den Destillationsproducten von Steinöl, Holztheer oder Steinkohlentheer sich finde, ist nicht bekannt.

**65 Cumol.** Das Cumol, Cumen, Cumpylwasserstoff findet sich nebst den vorigen Kohlenwasserstoffen ebenfalls im Steinkohlentheeröl. Wie für das Benzol, Toluol und Xylol giebt es auch für diesen Körper andere Quellen, aus welchen es sich darstellen läßt. Es müssen jedoch nach neueren Untersuchungen die Cumole aus der Cuminsäure, aus Phoron (Camphoron), und aus nelkensaurem Baryt als isomere Modificationen angesehen werden. Auch das Mesitylen hat mit dem Cumol nur die Zusammensetzung gemein.

Das als Trimethylbenzol anzusehende Cumol (von Kekulé Pseudocumol genannt) ist das im Steinkohlentheer und wahrscheinlich im Erdöl von Burma vorkommende Product. Es hat einen Siedepunkt von  $166^{\circ}$  C., wie das von Fittig und Ernst aus Bromxylol und Jodmethyl dargestellte Präparat.

Selbst dies Cumol hat bis heute in der Technik der Theerfarben nur insofern einige Bedeutung, als es der Begleiter unreiner Benzole ist.

Die Zusammensetzung der Cumole ist  $C_{10}H_{12} = (C_9H_{12})$ , die des Steinkohlentheercumols wäre nach Obigem =  $C_9H_8 (CH_3)_3$ , Trimethylbenzol.

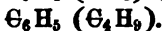
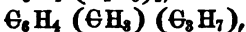
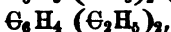
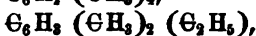
Das Aethylmethylbenzol,  $C_6H_4 (CH_3) (C_2H_5)$ , ist bis jetzt nur künstlich dargestellt.

Als Propylbenzol,  $C_6H_5 (C_3H_7)$ , ist wahrscheinlich das aus Cuminsäure und Phoron dargestellte Cumol anzusehen.

**Cymol.** Das Vorkommen dieses Körpers im Steinkohlentheer ist nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Jedenfalls ist es ohne Bedeutung in der Industrie der Theerfarben, wie diese heute steht. Die Cymole aus Kampfer und aus Römisch-Kümmelöl sind isomere Körper.

Die Zusammensetzung des Cymol ist  $C_{10}H_{14} (C_{10}H_{14})$ . Sieht man die Cymole als Benzole, in welchen Wasserstoffatome durch einatomige Alkoholradicale

vertreten sind, so lassen sich eine Reihe von Isomeren herleiten. Das Cymol im Steinkohlentheer ist man geneigt als Tetramethylbenzol,  $C_6H_2 (CH_3)_4$ , anzusehen, die anderen Modificationen wären Dimethyläthyl oder Methylpropyl, Diäthylbenzol und Butylbenzol, oder  $C_6H_2 (CH_2)_4$ ,



### Verbindungen und Derivate des Benzols und seiner Homologen.

Es sind hier nur kurz zu erwähnen unter den Verbindungen diejenigen, 66 welche das Benzol mit einem oder mehreren Atomen der Halogenstoffe: Chlor, Brom, Jod eingeht, und diejenigen, die sich bilden, ohne daß eine entsprechende Anzahl von Wasserstoffatomen austritt; die sogenannten Additionsproducte, die sich mit den höheren Homologen des Benzols übrigens nicht so leicht herstellen lassen wie mit Benzol. Technische Wichtigkeit hat keiner dieser Körper.

Von den Derivaten des Benzols und der Benzolhomologe haben die Substitutionsproducte, die sie mit den Halogenen eingehen, technisch nur indirecte Bedeutung insofern, als einige derselben dazu dienen, die Alkoholaradiale in die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe  $C_nH_{2n-6} (C_nH_{2n-6})$  einzuführen.

Das Phenol als Hydroxyderivat des Benzols angesehen sowie die Sulfo-derivate desselben haben wir schon, soweit sie zum Verständniß der Herstellung von Tincturfarben nöthig sind, betrachtet.

Es bleiben als die für unsern Zweck wichtigsten Derivate des Benzols und seiner Homologe übrig: die nitrirten Producte, Nitroproducte, d. h. solche, in welchen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch den Complex  $NO_2 (NO_2)$ , gewöhnlich Nitryl genannt, ersetzt sind. Wir beginnen die Betrachtung dieser Körper mit der Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften der reinen Präparate und lassen auf diese die industriell gebräuchlichen Darstellungsmethoden der nur annähernd reinen Producte folgen.

**Nitrobenzole.** Das Benzol bildet, soviel bis jetzt bekannt, nur zwei Nitro- 67 derivate, das einfache Nitrobenzol und das Dinitrobenzol.

**Nitrobenzol.** Dasselbe ist 1834 von Mitscherlich entdeckt worden. Man stellt es im kleinen Maßstabe dar durch Zusammenbringen von Benzol mit concentrirter Salpetersäure, und zwar, indem man ersteres sehr langsam der möglichst starken, rauchenden Salpetersäure unter fortgesetztem Schütteln zusetzt oder umgekehrt, die Säure dem Benzol allmählig zugiebt. Anstatt rauchender Salpetersäure dient, wie es bei der Fabrication im Großen auch geschieht, ein Gemisch von gewöhnlicher Salpetersäure mit englischer Schwefelsäure. Die Mischung soll so viel Schwefelsäure enthalten, daß der Wassergehalt, den sie von der Salpetersäure aufgenommen, nicht über 3 Aequivalente auf 1 Aequivalent wasserfreier Schwefelsäure steigt. Das Nitrobenzol schwimmt auf dem Säuregemisch oben auf, man zieht die größte Menge der Säure mittelst eines Scheidetrichters ab, setzt Wasser zu und schüttelt,

wodurch das Nitrobenzol zum Sinken gebracht wird; das Wasser wird behufs genauen Auswaschens einigemal erneuert. Man kann die letzte Waschung unter Zusatz von wenig kohlenstoffsaurem Natron vornehmen. Zur vollständigen Reinigung kann man das erhaltene Nitrobenzol einer Destillation unterwerfen.

**Eigenschaften und Zusammensetzung.** Das Nitrobenzol ist eine gelbliche, stark lichtbrechende, süßschmeckende und nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht nach *H. Kopp* (bei  $14,4^{\circ}\text{C.}$ ) = 1,1866, nach *Mitscherlich* (bei  $15^{\circ}\text{C.}$ ) = 1,209 ist. Der Siedepunkt des Nitrobenzols liegt nach *Mitscherlich* bei  $213^{\circ}\text{C.}$ , nach *H. Kopp* bei 219 bis  $220^{\circ}\text{C.}$  (*Rékulé* giebt  $205^{\circ}$  an). Bei  $+3^{\circ}\text{C.}$  erstarrt es. Es ist in Wasser soviel als unlöslich, indem wenigstens die 500fache Wassermenge zu seiner Lösung gebraucht wird, dagegen löst es sich in Weingeist und Aether in allen Verhältnissen.

Es wird in gewöhnlicher Temperatur weder von verdünnter Schwefelsäure, noch von gewöhnlicher Salpetersäure, noch von Chlor oder Brom angegriffen. Wird es aber mit Brom in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt, so entstehen substituirte Brombenzole unter Abscheidung von Stickstoff. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in Dinitrobenzol. Durch Reductionsmittel wird es in Anilin, in Azorybenzol oder in Azobenzol umgewandelt (siehe Anilin).

Das Nitrobenzol hat die Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{NO}_4$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ), das heißt es ist ein Wasserstoffatom des Benzols durch den Complex  $\text{NO}_2$  ( $\text{NO}_2$ ) ersetzt.

Dinitrobenzol von *Deville* 1842 entdeckt, entsteht nach *Hofmann* und *Muspratt*, wenn Benzol oder Nitrobenzol mit einem Gemenge von gleichen Theilen rauchender Salpeter- und concentrirter Schwefelsäure, so viel sich davon auflöst, zusammengebracht und kurze Zeit zum Kochen erhitzt wird. Auch kann es nach *Deville* aus Nitrobenzol, das man längere Zeit mit rauchender Salpetersäure kochend behandelt, obschon schwieriger, erhalten werden. Der erhaltene Krystallbrei wird mit Wasser abgewaschen, in kochendem Weingeist gelöst und aus diesem umkrystallisirt.

**Eigenschaften.** Es bildet lange, fast farblose Nadeln, die einen Schmelzpunkt von ungefähr  $86^{\circ}\text{C.}$  haben, in kaltem Wasser nicht, in heißem wenig, dagegen in heißem Alkohol leicht löslich sind.

Zusammensetzung:  $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$  ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ ).

**68 Nitrotoluole.** Das Toluol bildet drei substituirte Nitroderivate, worin ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff durch Nitryl ( $\text{NO}_2$ ) vertreten sind.

Mononitrotoluol wird nach *Deville* durch tropfenweises Eintragen in rauchende Salpetersäure, so lange es sich noch schnell darin löst, oder umgekehrt durch Eintröpfeln von starker Salpetersäure in das Toluol, Vermischen mit Wasser, wodurch das noch unreine Nitrotoluol niedergeschlagen wird, erhalten. Auch Salpeterschwefelsäure kann dienen, das Nitrotoluol löst sich aber nicht in derselben auf, man muß daher länger schütteln, um die vollständige Einwirkung zu erhalten. Das ausgewaschene, flüssige, noch röthliche Product wird der Destillation unterworfen und diese so lange fortgesetzt, bis ein übergehender Tropfen, gesondert gesammelt, oder eine aus dem Retortenrückstand gezogene Probe bald erstarrt. Die Destillationstemperatur, bei der dies erreicht wird, liegt ungefähr bei  $230^{\circ}\text{C.}$



Das Festgeworbene wird zwischen Filzpapier abgepreßt und aus Weingeist umkrystallisirt.

**Eigenschaften.** Während man früher das Nitrotoluol für einen flüssigen, dem Nitrobenzol ähnlichen Körper, vom Siedepunkt 220, 225 bis 230° ansah, wurde durch die Untersuchungen von Sawonsky und diejenigen von Kekulé dargethan, daß er ein krystallisirender, weißer Körper ist, der bei 54° C. schmilzt und bei 237 bis 238° C. siedet. Kekulé hielt jedoch das bei ungefähr 223° C. siedende Nitrotoluol für ein Gemenge von Nitrotoluol und Nitrobenzol. Nun haben aber Beilstein und Kuhlberg gezeigt, daß dieser Siedepunkt constant sei und einer isomeren Modification angehöre, die sie mit dem Namen flüssiges Nitrotoluol bezeichnen. Dieses flüssige Nitrotoluol ist derselbe Körper, der durch Entfernen der zweiten Nitrylgruppe aus dem Dinitrotoluol durch Wasserstoff erhalten wird. Dieser Körper ist in gewöhnlicher Temperatur flüssig, siedet zwischen 222 und 223° C. und hat ein specifisches Gewicht von 1,162 bei 23° C.

Die Zusammensetzung des Nitrotoluols ist  $C_{14}H_7NO_3 = (C_7H_7, N\Theta_2)$ .

Dinitrotoluol wird gebildet beim Erwärmen von Toluol oder Nitrotoluol mit Salpeterschwefelsäure oder Kochen dieser Körper mit starker Salpetersäure, Waschen und Krystallisiren aus Weingeist.

**Eigenschaften und Zusammensetzung.** Weiße, glänzende, spröde, lange Nadeln, bei 71° C. schmelzend, die bei ungefähr 300° C. sieden, dabei aber theilweise zersetzt werden. Die Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{14}H_6, 2NO_4$  ( $C_7H_5(N\Theta_2)_2$ ).

Trinitrotoluol wird erhalten durch mehrtägiges gelindes Sieden von Toluol mit rauchender Salpetersäure in Form weißer Nadeln, die bei 82° C. schmelzen, in kaltem Alkohol wenig, dagegen in heißem und in Aether leicht löslich sind. Zusammensetzung:  $C_{14}H_5, 3NO_4$  ( $C_7H_5(N\Theta_2)_3$ ).

**Nitroxylol.** Wir handeln hier nur von den Nitrobimethylbenzolen (siehe 69 Xylol).

**Mononitroxylol.** Wird Xylol bei gewöhnlicher Temperatur oder besser unter einiger Abkühlung in sehr starker Salpetersäure gelöst und dann Wasser zugefetzt, so fällt bald ein schweres Del aus, das meist Nitroxylol ist, aus welchem sich jedoch zuweilen nach längerem Stehen Krystalle von Dinitroxylol ausscheiden. Das vollständigst beschriebene Verfahren rührt von Deumelandt her. Er wandte ein bei 140° constant siedendes Xylol an. Es bilden sich leicht Di- und Trinitroproducte. Man schüttelt das Gemenge mit Ammoniak, wäscht aus und trocknet und destillirt im Kohlenäurestrom bei einer 240° C. nicht übersteigenden Hitze. Durch wiederholtes Fractioniren erhält man ein Product vom constanten Siedepunkt von 240° C.

Es ist flüssig und hat die Zusammensetzung  $C_{16}H_9, NO_4$  ( $C_8H_9, N\Theta_2$ ).

Das Dinitroxylol, aus dem vorigen auskrystallisirend und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet stark glänzende Krystalle, die bei 93° C. schmelzen. (Es scheint neben diesen ein isomeres Dinitroxylol aus künstlichem Methyltoluol dargestellt zu bestehen, das bei 123,5° C. schmilzt). Zusammensetzung:  $C_{16}H_8, 2NO_4$  ( $C_8H_8(N\Theta_2)_2$ ).

Trinitroxytol bildet sich bei Einwirkung der Salpeterschwefelsäure auf Xylol, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als (schneller) beim Erwärmen, in Nadeln, die aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden können, und bei 177° C. schmelzen.

- 70 Nitrooumol wird aus Cumol wie das Nitrobenzol aus Benzol erhalten. Am besten wendet man rauchende Salpetersäure an und füllt mit Wasser; es ist gelb, flüchtig, riecht schwächer als Nitrobenzol.

Zusammensetzung:  $C_{18}H_{11}NO_4 = (C_9H_{11}(NO_2))_2$ .

### Darstellung des Nitrobenzols des Handels.

- 71 Als erster Wegweiser für die Fabrication der Nitrobenzole des Handels muß das dienen, was oben über die Darstellung reinen Nitrobenzols gesagt wurde. Da das Zusammenbringen größerer Mengen Benzols und Säure mit Gefahr verbunden ist, wird bei allen älteren und neueren Methoden der Nitrirung des Benzols darauf gehalten, daß die Einwirkung der Körper aufeinander eine allmähliche sei. Aus derselben Rücksicht der Vermeidung von Explosionen sollen nicht Benzole, die Phenol oder Creosylsäure enthalten, angewendet werden, weil vornehmlich diese beiden Körper unter heftig verlaufender Reaction von der Salpetersäure angegriffen werden.

Naphthalinhaltige Benzole sowie solche, welche viel der höheren Homologe über dem Toluol enthalten, liefern unreine Nitroproducte und in weiterer Verarbeitung Farben mit viel harzähnlichen Beimengungen, weshalb Benzole von diesem Grade von Unreinheit zu verwerfen sind. Das Umdestilliren des Nitrobenzols ist eine beschwerliche, mit Verlusten und Gefahren verbundene Arbeit, deshalb wird dieses mit Nitrobenzolen des Handels niemals vorgenommen.

Apparate und Vorschriften zur Nitrobenzolfabrication sind viele angegeben, von welchen wir nur diejenigen älteren mittheilen, die entweder hervorragendes historisches Interesse haben oder sich zu kleinerem Betrieb eignen, während wir das Neueste gegenwärtig in allen größeren Etablissements Angenommene eingehender zu betrachten haben.

Mansfield, dem wir die fabrikmäßige Gewinnung des Benzols aus Steinkohlentheer zu verdanken haben, beschreibt in seinem ersten Patente vom Jahre 1847 folgendes Verfahren. Ein dünnwandiges, mit Tubulatur versehenes Glasgefäß von etwa dem dreifachen Inhalt der zu verarbeitenden Benzolmenge wird in kaltes Wasser gestellt und dann starke Salpetersäure von 1,5 specif. Gew. hineingegossen, und zwar etwas mehr als das Benzinolum beträgt. Letzteres wird allmählig und unter Umrühren zugegeben bis die legt zugelegten Antheile sich nicht mehr vollkommen lösen. Es wird auf gelindem Feuer (Sandbad) so lange erwärmt, bis die Flüssigkeit durch Lösung der Benzinreste klar geworden, dann nochmals Benzin zugelegt, bis sie sich nochmals trübt, und schließlich die Erllbung wieder aufgehoben durch einige Tropfen Salpetersäure. Das Gemisch wird in das 5- bis 6fache Volum Wasser geworfen, wobei das Nitrobenzol zu Boden sinkt. Man zieht das Wasser

davon ab und wiederholt das Waschen mehrmals, bis die Waschlöslichkeit nicht mehr sauer reagirt, zuletzt kann man auch anstatt Wasser eine schwache Sodablösung zum Waschen anwenden. Depouilly empfiehlt zuletzt Waschen mit etwas Ammoniak und Erwärmen auf 105 bis 110°C., wobei Spuren gebildeten salpetersauren Ammoniumoxydes zerlegt werden sollen. Arbeitet man mit etwas schwächerer Salpetersäure als die von 1,5 specif. Gew., so unterläßt man die äußere Abkühlung mit kaltem Wasser. Wird Salpetersäure des Handels (von 1,35 spec. Gew.) angewendet — und stärker verdünnte soll nie gebraucht werden —, so versetzt man sie mit dem halben Volum englischer Schwefelsäure (genauer mit so viel, daß die Salpetersäure dadurch zu Monohydrat entwässert wird) und verfährt nach der beschriebenen Weise. Mansfield findet jedoch, daß nach diesem Verfahren es leichter geschehe, daß nicht alles Benzol nitriert wird, eine Meinung, die wohl daher rührt, daß das in Nitrobenzol umgewandelte Product nicht in dem Säuregemisch gelöst wird, und daß deshalb ein vortreffliches Zeichen der vollendeten Reaction abgeht. Die Fabrication des Nitrobenzols mit Salpetersäure von 1,5 specif. Gew. hat indessen auch ihre Schwierigkeiten. Diese Säure ist viel lästiger und gefährlicher in der Handhabung, und kostet, nach Aequivalent, berechnet mehr als die gewöhnliche verdünntere, die ein gewöhnliches, während die rauchende ein ausnahmsweises Handelsproduct ist.

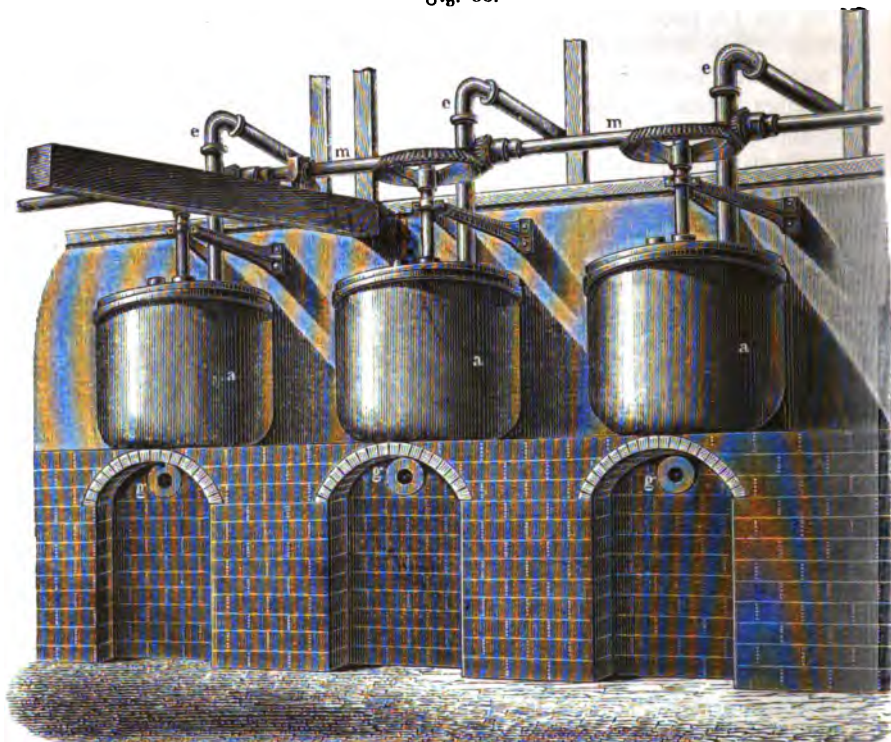
Mansfield versah sich später zum Zweck der fabrikmäßigen Darstellung des Nitrobenzols mit besondern Apparaten, die auf eine intensivere Reaction und sichereres Inhandhalten des Verlaufs, gegenüber einer Explosionsgefahr, berechnet sind. Der wesentlichste Bestandtheil des Apparates ist ein Schlangrohr aus Steinzeug oder Glas, das in einem Kühlfasse liegt und an seiner obern Mündung in zwei Zufüllröhren ausläuft, die mit Trichtern versehen sind. Man regelt den Zufluß der Säure durch den einen Trichter zu dem des Benzols in den andern Trichter so, daß beide im Verhältniß ihrer Aequivalente, oder besser mit einem kleinen Säureüberschuß zusammentreten, und sorgt zugleich, daß dies immer nur in ganz kleinen Quantitäten geschehe. Der Zufluß wird durch Glasähne regulirt, die in Thongefäßen stecken.

Anstatt des Schlangenhohres dient auch ein gerades, geneigt in einem langen trogartigen Wasserkasten liegend und an beiden Enden daraus hervorragend. Das obere Ende hat eine Biegung zuerst nach unten und dann senkrecht über die Abkühlflüssigkeit bis zum Einfülltrichter. Die Reaction verläuft bei diesem Apparate sehr genau, allein die Fabrication unterliegt dem Uebelstande einer langsamern Production, und die beschriebenen Röhren sind zerbrechlich, was ebenfalls nicht zu ihrer Verbreitung beitragen konnte. Das Waschen geschieht wie oben angegeben.

Collas, der schon in den dreißiger Jahren die sogenannte „Mirbaneffenz“ (Essence de Mirbane) — ein ganz ohne bestimmte Ableitung gewählter Name — in den Handel brachte, beschreibt sein Verfahren wie folgt: Man mische 1000 Theile Salpetersäuremonohydrat mit 500 Theilen englischer Schwefelsäure (es ist nicht einzusehen, daß bei Anwendung von Monohydrat die Schwefelsäure nützen kann), gebe das Gemisch in einen Kolben von 6 Liter Inhalt, der mit doppelt durchbohrtem Kork versehen ist. In der einen Durchbohrung steckt ein mehrere Fuß langes Glasrohr, in der andern ein unten zu seiner Spitze ausge-

zogener Trichter, durch welchen man das Benzin allmählig, namentlich im Anfange, sehr langsam zugießt, während man den Ballon etwas bewegt. Die Operation ist als beendet anzusehen, wenn die Flüssigkeit dunkel gelb geworden ist. Bei einer Temperatur von etwa  $15^{\circ}$  C. ist dieselbe in 3 bis 4 Stunden fertig, das Product jedoch

Fig. 58.



ist um so besser, je länger man der Einwirkung Zeit läßt. Die durch Decantiren getrennte Flüssigkeit wird mehremale mit kalkfreiem Wasser gewaschen. Sie diente früher als Surrogat für Bittermandelöl namentlich in der Parfümerieisenfabrikation, scheint jedoch in neuerer Zeit nicht mehr sehr beliebt zu sein.

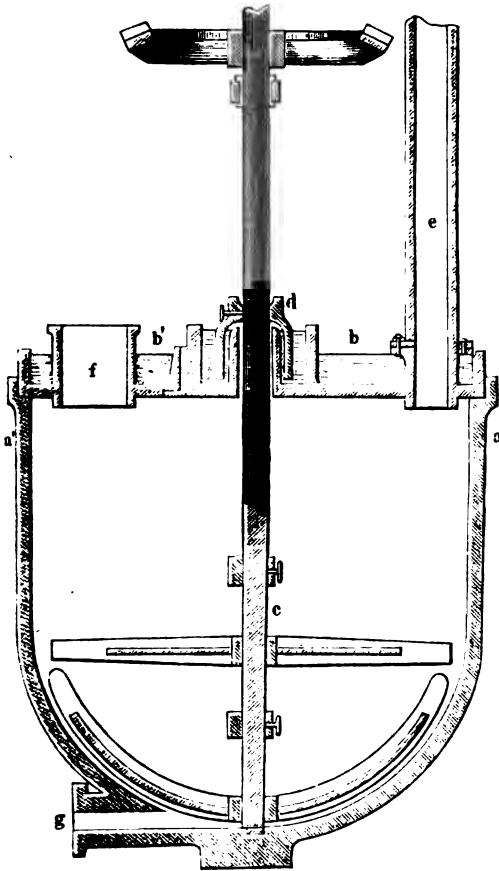
Das Neue, was in späterer Zeit, da das Bedürfniß stärkerer Production sich einstellte, zur Fabrikation des Nitrobenzols nach den beschriebenen Methoden hinzukam, besteht wesentlich in größeren und zweckmäßigeren Apparaten. Diese führten bei ihrer ersten Einführung dazu; anstatt Salpetersäure und Schwefelsäure ein Gemenge von salpetersaurem Natron mit dem doppelten Aequivalent Schwefelsäure anzuwenden. Man ist jedoch bald wieder davon ab- und zu dem Säuregemisch, welches gegenwärtig fast ausnahmslos dient, zurückgekommen.

Bei Anwendung der Salpeterschwefelsäure fand man es jedoch besser, das Benzol in das Gefäß zu bringen und die Säure allmählig zulaufen zu lassen, weil man beim umgekehrten Verfahren einen doppelten Fehler beobachtete, indem die

ersten Benzolparthien zu heftig angegriffen wurden, wodurch sich theilweise Dinitrobenzol bildete, während gegen das Ende der Operationen, nachdem die meiste Salpetersäure consumirt war, die letzten Reste des Benzols unverändert blieben.

Der gegenwärtig in England und meist auch auf dem Continent gebräuchliche

Fig. 59.



von Perkin beschriebene Apparat ist in Fig. 58 und Fig. 59 dargestellt. Fig. 58 giebt eine Ansicht mehrerer neben einander aufgestellter gußeiserner Mischgefäße *a*, mit der über sie hinlaufenden Welle *m* zur Bewegung der Rührer. In größeren Fabriken finden sich 12 und mehr derartige Gefäße in einer Reihe aufgestellt. Der Inhalt eines solchen Mischgefäßes ist gewöhnlich auf Verarbeitung von 80 Kilogr. Benzol berechnet, beträgt deshalb ungefähr das Dreifache, 200 bis 240 Liter. Fig. 59 ist ein senkrechter Schnitt durch die Mitte eines der Mischgefäße *a* (Fig. 58), *g* ist die Abflußöffnung für die Säure und das Nitrobenzol, *b* und *b'* sind die beiden ungleichen Hälften des Deckels, der ebenfalls aus Gußeisen gemacht und in den hervorstehenden Rand des Gefäßes *a* dicht eingesenkt ist. In jedem dieser Deckeltheile befinden sich mehrere Oeff-

nungen für das Zuführen der Materialien und das Entweichen der Gase, ferner für die Rührerstange. Die beiden Deckeltheile haben noch oben aufgebogene Ränder von mehreren Zollen Höhe, die zur Aufnahme von Wasser dienen. Der eiserne Rührer *c*, von oben durch ein gezahntes konisches Rad von der Welle *m* aus bewegt, ist nicht durch gewöhnliche Liderung im Deckel eingelassen, da das Liderungsmaterial durch die Säuren allzubald zerflört werden würde, sondern durch eine Blüchse mit Verschuß durch eine Flüssigkeit, wozu gewöhnlich Nitrobenzol dient. *d*, eine Kappe, liegt fest an der Rührerstange durch Verschraubung an, und taucht mit dem abwärts gelehrten Rande in die mit Nitrobenzol abgesperrte Blüchse, die auf dem breiteren Deckeltheil

angekoffen ist. Im gleichen Deckeltheil ist ferner eingefügt das Rohr *e*, durch welches die sauren, Stickoxyd und Benzol enthaltenden Dämpfe entweichen. Dies Rohr endet oben in einen spiralförmigen Theil, der durch ein Abkühlgefäß führt, wodurch das verflüchtigte Benzol verdichtet und zum Zurückfließen gebracht wird. Auch ist in *b* noch eine Oeffnung vorhanden, in welcher ein Rohr steckt, das zum allmäligen Zuließenslassen der Säure dient. Endlich befindet sich im schmaleren Deckeltheil die Oeffnung *f* für das Einfüllen des Benzols. Diese wird während des Ganges der Operation durch einen eisernen Deckel geschlossen gehalten. Das Wasser auf den Deckeln *b* und *b'* soll zum Niedrighalten der Temperatur und zum Verdichten von verflüchtigtem Benzol dienen. Es finden sich in französischen Fabriken Mischapparate, an welchen noch eine weitere Abkühlungsvorrichtung angebracht ist. Diese besteht in einem, in dem obersten Drittel des Gefäßes liegenden, horizontal um dasselbe gelegten und mit vielen kleinen Löchern versehenen Rohre, durch welches Wasser geföhrt wird, das aus den kleinen Löchern in vielen feinen Strahlen über die Wände des Gefäßes *a* hinabfließt. Auch sieht man an Apparaten französischer Fabriken anstatt des Rohres *e* ein engeres Glasrohr, das nach Art der Welter'schen Sicherheitsröhre gebogen ist und durch die darin verdichtete Flüssigkeit eine lockere Absperrung bildet. Bei ganz genau geleitetem Proceß sollen sich die rothen Dämpfe von Untersalpeter- oder salpetriger Säure nicht bilden, sondern alles  $\text{NO}_2$  aufgenommen, das übrige Sauerstoffatom aber mit Wasserstoff des Benzols zusammentreten, also eigentlich gar nichts Gas- oder Dampfförmiges entweichen. Das Zufüllrohr für die Säure ist gewöhnlich eine Art Ballon mit trichterförmiger Verlängerung und zuweilen mit Hahn versehen, um den Zufluß reguliren zu können. Dieser oben verengte, nicht große Trichter, wird stets voll erhalten, so daß nichts Gas- oder Dampfförmiges durch die Flüssigkeit aus dem Mischgefäß entweichen kann. Die Säure gelangt aus einem höherstehenden größern Gefäße zu dem Trichter. Der Rührer hat zuweilen eine von der in der Zeichnung gegebenen etwas abweichende Einrichtung. Anstatt der beiden Flügel sitzt eine Gußeisenplatte an der Ase des Rührers von einer Breite, die fast gleich dem Durchmesser des Cylinders *a* ist, und welche viele Löcher hat. Diese Einrichtung bewirkt auch bei langsamem Gang eine sehr innige Mischung. Die Mischgefäße endlich haben nicht immer die Kesselform wie in vorliegenden Figuren, sondern sind geradwandige Cylinder mit flachem Boden. Nachdem alle Säure langsam zugeföhrt worden, wird mit der Bewegung des Rührers noch einige Stunden fortgefahren bis keine Reaction mehr stattfindet, dann wird durch *g* der Inhalt des Gefäßes abgelassen. Es läuft zuerst die Säure aus. Diese wird gesondert in Glasballons gebracht. Sie ist braungelb, riecht etwas nach Nitrobenzol, enthält etwas Salpetersäure, ist aber, obgleich sie Wasser aus der Salpetersäure aufgenommen hat, noch concentrirt genug, um mit Natronsalpeter zur Darstellung von Salpetersäure verwendet zu werden. Das Nitrobenzol wird mehremale mit Wasser gewaschen, wozu hölzerne Bottiche mit Rührvorrichtung dienen. Zuerst wird wenig Wasser zugeföhrt, bei den späteren Waschungen aber mehr. Man giebt in der Regel etwas mehr Benzol zu der Mischung, als durch das Säurequantum nitriert werden kann, um die Bildung höherer Nitroproducte zu vermeiden. Deshalb ist es nöthig, den Benzolüberschuß zu entfernen. Man füllt zu dem Ende das Nitrobenzol in eiserne Cylinder mit Abzugs-

rohr und Kältsaß verbunden, und führt einen kräftigen Dampfstrom ein, welcher das viel flüchtigere Benzol mit fortreißt und nur sehr wenig von dem bei weit höherer Temperatur siedenden Nitrobenzol mit sich nimmt. An diesem Cylinder befinden sich einige Hähnen. Der Theil des Dampfes, welcher als Condensationswasser zurückbleibt, sammelt sich über dem Nitrobenzol, beide werden gesondert aus den Hähnen am Boden abgelassen. Das abgetriebene Benzol dient wieder zu späteren Operationen.

Die Ausbeute an Nitrobenzol, die gegenwärtig in den meisten Fabriken erreicht wird, steigt bis 130, selbst 135 Procent vom angewandten Benzol. Diese Gewichtszunahme entspricht beinahe der theoretisch erzielbaren Menge, wenn man das Rohbenzol als aus 2 Äquivalenten Toluol und 1 Äquivalent Benzol bestehend betrachtet.

Die Eigenschaften des erhaltenen Nitrobenzols können nicht ganz mit denjenigen des reinen Nitrobenzols übereinstimmen, sondern werden von denselben um so mehr abweichen, je mehr höhere Homologe in dem angewandten Benzol enthalten waren. Im Handel werden drei Sorten unterschieden, die Chateau charakterisirt wie folgt:

1. Leichtes, das aus Benzolen gemacht ist, die zwischen 80 und 95° übergehen. Dies ist die von den Parfümeriefabriken bevorzugte Sorte, das sogenannte Mirbanöl, Mirbanessenz.

2. Ein schwereres, das beinahe gänzlich zwischen 210 und 220° C. überdestillirt und einen schwärzlichen, bei 220° nicht flüchtigen Rückstand, zuweilen 16 Proc. des ganzen Gewichtes betragend, zurückläßt.

3. Das schwerste, wovon die Hauptpartie zwischen 222 und 230° C. überdestillirt.

Das Fabrikat wird immer beträchtlichen Schwankungen der Eigenschaften unterliegen müssen, nicht nur wegen der Verschiedenheiten der Rohbenzole, sondern auch wegen der mehrfach beobachteten Thatsache, daß das Toluol viel energischer und früher von der Salpetersäure angegriffen wird, als das Benzol, so daß im nitrirten Producte das Nitrotoluol und Nitrobenzol häufig nicht im gleichen Verhältnisse stehen, wie im Rohbenzol das Benzol und Toluol.

Man hat deshalb begonnen, eine viel weitergehende Trennung der Kohlenwasserstoffe vorzunehmen (s. o. S. 251) und nahezu reines Benzol sowie nahezu reines Toluol gesondert zu nitriren. Coupier hat diese Richtung im industriellen Betrieb mit gutem Erfolg eingeschlagen. Zu seinem Verfahren durch theoretische Erwägungen, die unten bei der Lehre der Farbenbereitung abzuhandeln sind, bestimmt, hat er durch dieselben neue Wege der Farbenherstellung geöfnet, die von nicht geringer Bedeutung sind. Die Arbeit des Nitrirens stimmt mit dem für die unreinen Benzole beschriebenen Verfahren überein.

Audere stickstoffhaltende (Azos- und Amido-) Derivate des Benzols und seiner Homologe.

Es entstehen durch Einwirkung reducirender Substanzen auf die Nitroderivate 72 des Benzols, sowie auf diejenigen der höheren beschriebenen Homologe mannigfaltige

neue Producte. Die auf diesem Wege unmittelbar entstehenden neuen Körper zerfallen je nach der Art und Stärke des Reduktionsmittels in zwei Reihen, von welchen die eine aus ausgesprochenen Basen, Amidbasen, Aminen (Anilin) besteht, die unser Interesse vorwiegend in Anspruch nehmen, während die anderen, allgemein als Azoderivate bezeichnet, technisch nur secundäre Bedeutung haben.

Zur vorläufigen Kenntniß des Reduktionsvorganges und der Zusammensetzung der zwei verschiedenen Reihen von Reduktionsproducten diene folgende, am Nitrobenzol veranschaulichte schematische Herleitung in Rohformeln.

Wird die Formel des Nitrobenzols verdoppelt  $2(C_{12}H_5NO_4)$  oder  $C_{24}H_{10}N_2O_8 = (C_{12}H_{10}N_2O_4)$  und einfach der sämmtliche Sauerstoff herausgenommen, so erhält man



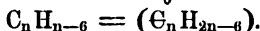
Wird aber aus der Formel des Nitrobenzols nicht nur der Sauerstoff entfernt ( $C_{12}H_5N$ ), sondern auch noch 2 Wasserstoff eingeführt, so entsteht  $C_{12}H_7N = (C_6H_7N) = \text{Anilin.}$

Das Azobenzol steht also zwischen dem Nitrobenzol und Anilin, es ist das weniger vollständige Reduktionsproduct.

Ähnliches kann vom Nitrotoluol und den höheren Gliedern der Benzolreihe dargethan werden.

Die Reduktionsmittel zur Darstellung der Amide oder Azoprodukte werden wir später bei den einzelnen Reihen oder deren Gliedern betrachten.

#### Amide, Amidoderivate des Benzols und seiner Homologen

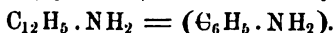


73 Die hierher gehörenden Körper werden gewöhnlich nach der typischen Vorstellungsweise als Ammoniate betrachtet, worin ein oder mehrere Wasserstoffatome durch die organischen Radicale Phenyl, Toluyl allgemein  $C_nH_{n-7} = (C_nH_{2n-7})$  ersetzt sind.

Das vom Benzol abgeleitete Amid, das Anilin, wäre demnach z. B. Phenylamin,  $\left. \begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix} \right\} N = \left( \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix} \right) N$ , neben welchen ein Diphenylamin,  $\left. \begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix} \right\} N$ ,  $= \left( \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix} \right) N$ , besteht, und ein Triphenylamin,  $\left. \begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix} \right\} N = \left( \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \right) N$ , dessen

Existenz aber noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen ist, angenommen werden kann.

Eine etwas abweichende Anschauungsweise ist die von Kekulé, wonach die in Frage liegenden Körper als „Amidoderivate“ der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{n-6} = (C_nH_{2n-6})$ , d. h. als Substitutionsproducte zu betrachten sind, in welchen 1, 2 oder 3 Wasserstoff durch den Complex  $NH_2$ , Amid, Ammoniakrest, vertreten sind. Das Anilin wäre demnach zu betrachten als Amidobenzol



Da auch zwei- oder dreimal der Complex  $NH_2$  anstatt 2 oder 3 Wasserstoffatomen eintreten kann, werden wir nach Kekulé's Schreib- und Bezeichnungsweise vom



Benzol z. B. ein Diamidobenzol,  $C_{12}H_4(NH_2)_2 = (C_6H_4(NH_2)_2)$ , und ein Triamidobenzol,  $C_{12}H_3(NH_2)_3 = (C_6H_3(NH_2)_3)$ , zu unterscheiden haben.

Diese letzteren Körper müssen, nach der Typentheorie, weil 2 oder 3 Atome Stickstoff enthaltend, als gedoppelte oder verdreifachte Ammoniale angesehen werden;

das Diamidobenzol also z. B. als  $\left. \begin{array}{c} C_{12}H_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right\} N_2$  oder  $\left. \begin{array}{c} C_6H_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right\} N_2$  oder Phenylendiamin.

Es soll hier nur noch erwähnt werden, daß in den Amididen der Radicale Phenyl, Toluyl u. s. w. ein Theil des Wasserstoffs auch durch Radicale einsäuriger (einaatomiger) Alkohole ersetzt werden kann, wie es auch beim Ammonial der Fall

ist. Wenn also beispielsweise das Anilin Phenylamin,  $\left. \begin{array}{c} C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{array} \right\} N = \left( \begin{array}{c} C_6H_5 \\ H \\ H \end{array} \right) N$ , ist,

so giebt es ein Aethylphenylamin,  $\left. \begin{array}{c} C_{12}H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{array} \right\} N = \left( \begin{array}{c} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{array} \right) N$ , und ein Diäthylphe-

nylamin,  $\left. \begin{array}{c} C_{12}H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{array} \right\} N = \left( \begin{array}{c} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array} \right) N$  u. s. w.

### Anilin.

(Syn. Phenylamin, Amidobenzol, Krystallin, Rhanol, Benzidam.)

Das Anilin erhielt seinen Namen von Indigofera anil, einer Indigopflanze 74 (anil heißt im Portugiesischen Indigo), weil es zuerst unter den Producten der trocknen Destillation des Indigo entdeckt wurde. Der erste Beobachter dieses Körpers war Unverdorben, der es im Jahre 1826 auf angegebene Weise aus Indigo erhalten hatte, aber Krystallin benannte, um die Eigenschaft desselben, mit Säuren krystallisirbare Salze zu liefern, zu bezeichnen. Fritzsche, der es aus den Producten der Behandlung des Indigo mit Alkali darstellte, gab ihm den Namen Anilin. Zinin gewann es aus Nitrobenzol und nannte es Benzidam. Runge hatte einen blartig fließenden Körper, der mit Chlorkalk sich blau färbte, aus Steinkohlentheeröl erhalten und ihn Rhanol benannt. A. W. Hofmann zeigte 1843, daß diese auf so verschiedene Weise und aus so verschiedenen Materialien gewonnenen Producte identisch seien.

Die Darstellung des Anilins aus Indigo geschieht durch allmähliges Eintragen fein gepulverten Indigs in eine siedende concentrirte Lösung von Alkali so lange, als derselbe noch mit gelber Farbe aufgenommen wird. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft, und der Rückstand in einer eisernen Retorte der Destillation unterworfen. Es gehen neben Anilin auch Ammoniak und blartige nicht basische Körper über. Man reinigt das Destillat durch Waschen zuerst, und dann durch Darstellen des oxalsauren Salzes und Wiederzerlegen desselben. Es ist nicht rathsam, mehr als 1 bis 2 Pfund Indigo zu einer Operation zu nehmen; man braucht das dreifache Gewicht Kalihydrat und erhält, namentlich wenn man unter stetem Wasserersatz das Kochen möglichst lange (mehrere Tage) fortgesetzt hat, etwa 20 oder etwas mehr Procente Anilin vom Gewichte des angewandten Indigos.

Aus Steinkohlentheeröl (in dem mit Säuren behandelten und durch Säure abgesehenen Theil) läßt sich, wegen der Gegenwart der homologen Basen und der geringen Menge des darin enthaltenen Anilins, dieser Körper nur mit unverhältnißmäßigen Schwierigkeiten darstellen.

Gegenwärtig dient als die ausgiebigste Quelle zur Darstellung des Anilins nur das Nitrobenzol. Es ist von hohem Interesse, die verschiedenen Methoden, die zur Umwandlung des Nitrobenzols in Anilin angewendet wurden, kennen zu lernen, die in die Fabrikpraxis übergegangen sind oder werden wir am geeigneten Orte eingehender besprechen.

Zinin's Methode besteht darin, daß einer alkoholischen Lösung von Nitrobenzol zuerst Ammoniak zugefugt, und dann Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung in dieselbe eingeleitet wird. Es scheidet sich durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffs Schwefel aus, dessen Menge nach etwa 24 Stunden Stehens in gewöhnlicher Temperatur nicht mehr zunimmt. Nach dieser Zeit wird aufs Neue Schwefelwasserstoff eingeleitet und dies so lange wiederholt, als noch Schwefelabscheidung erfolgt. Man kann den Proceß wesentlich beschleunigen, wenn man nach dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt. Eine vollständige Umwandlung des Nitrobenzols in Anilin ist indessen immer schwierig zu erreichen. Erfolgt nicht mehr Schwefelabscheidung nach erneuertem Einleiten von Schwefelwasserstoff, so wird der Flüssigkeit Salzsäure zugegeben, der Alkohol durch Destillation ausgetrieben und der Rückstand, der die chlorwasserstoffsauren Salze des Anilins und Ammoniaks enthält, durch Kali zerlegt. Das Anilin schwimmt ölarartig oben auf, wenn die Salzlösung nicht zu sehr verdünnt ist, und kann zunächst durch einen Scheidetrichter von der übrigen Flüssigkeit getrennt werden. Durch Schütteln mit destillirtem Wasser kann es vom Ammoniak, das etwa ihm noch beigemengt war, befreit, und durch Sättigen mit einer Säure, z. B. Schwefelsäure, Krystallisiren und Wiederzerlegen des schwefelsauren Salzes durch Kali und Umdestilliren, gereinigt werden.

Wöhler bringt eine concentrirte Lösung arsenigsauren Natrons in einer Retorte zum Kochen und setzt derselben tropfenweise Nitrobenzol zu. Die Reduction erfolgt sehr bald und vollständig; beim Kochen geht das Anilin über und kann durch Umwandeln in oxalsaures Salz und Zerlegen desselben gereinigt werden.

Béchamp's Verfahren ist die Grundlage der heute gebräuchlichen Methoden für fabrikmäßige Darstellung des Anilins geworden. Die anfängliche Vorschrift war: ein Gewichtstheil Nitrobenzol wird mit 1,2 Gewichtstheilen Eisenfeile in einer geräumigen Retorte und so viel schwacher Essigsäure gemengt, daß deren Volum demjenigen des Nitrobenzols gleichkommt. Die Reaction beginnt sehr bald ohne äußere Erwärmung unter Aufbrausen, und häufig unter nicht unbeträchtlicher Erhitzung durch sich selbst. Es gehen vermöge dieser Erhitzung Destillationsproducte über. Um zu vermeiden, daß zu viel Essigsäure abdestillire, muß die Retorte äußerlich sogar abgekühlt werden. Was in die Vorlage übergegangen, wird in die Retorte zurückgeschüttet und nun erwärmt, bis der Inhalt der Retorte trocken geworden ist. Das Destillat enthält neben freiem etwas essigsaures Anilin und gewöhnlich Antheile von zuletzt übergehendem Acetanilin. Die Beimengung dieser Körper wird vermieden, wenn man etwas Kaltmilch oder Kalilauge in die

Retorte giebt, ehe man mit dem Abdestilliren beginnt. Man hat bei diesem Proceß einen zu großen Zusatz von Eisen zu vermeiden, weil er zur Bildung von Azobenzol Veranlassung giebt, es wird sogar bei Anwendung von viel Eisen und starker Säure aus Nitrobenzol etwas Benzol unter Ammoniakentwicklung hergestellt; aus diesen Gründen wird neuerlich bei der Darstellung im Großen, bei welcher freilich auch der Materialverbrauch mehr maßgebend ist, sowohl Eisen als namentlich die Essigsäure in sehr verringertem Verhältnisse zugegeben.

Ein früheres von Béchamp vorgeschlagenes Verfahren, anstatt metallischen Eisens und Essigsäure das essigsaure Eisenorydul als Reduktionsmittel zu verwenden, scheint der geringen Ausbeute wegen gänzlich verlassen zu sein.

Bohl schlägt vor, das Nitrobenzol mittelst starker Kalilauge und Traubenzucker zu reduciren. Es soll nach kurzer Zeit von selbst Erwärmung eintreten. Sobald diese nachgelassen, soll Dampf in die Retorte eingeführt werden, der das Anilin austreibt. Durch Cohobiren und Fortsetzung der Destillation unter Dampfzufuhr (von  $1\frac{1}{2}$  Atmosphären Druck) soll alles Anilin als farbloses Del erhalten werden. Man vernimmt nicht, daß diese Methode Verbreitung gefunden hätte.

Kremer empfiehlt, das Nitrobenzol mit Zinkstaub ohne jede Hinzufügung von einer Säure in Anilin zu verwandeln. Man bringt in die Blase 2 bis  $2\frac{1}{2}$  Gewichtstheile Zinkstaub und 5 Gewichtstheile Wasser auf einen Gewichtstheil Nitrobenzol und erwärmt langsam. Es erfolgt Aufbrausen, das bei genannter Wassermenge und mäßigem Feuern indeß nicht bis zum Uebersteigen führt. Der Apparat ist mit zwei gesonderten Abkühlvorrichtungen in Verbindung. Aus der einen kann das Destillationsproduct (Wasser, Anilin und nicht zersetztes Nitrobenzol) zurückschießen in die Destillirblase. Zugleich ist an ihr eine Vorrichtung, um von dem Abdestillirten Probe nehmen zu können. Wird das Uebergegangene bei Zusatz eines Tropfens Salzsäure vollständig gelöst, so enthält es nicht mehr Nitrobenzol, und man läßt nun durch den zweiten Abkühlapparat die Dämpfe gehen, während man den ersten abschließt.

Wenn nicht mehr reichlich Wasserdämpfe übergehen, so liefert die Destillation auch kein Anilin mehr. Was nun noch kommt ist etwas Azobenzol. Kremer giebt an, von 100 Theilen englischen künstlichen Nitrobenzols 63 bis 65 Proc. Anilin erhalten zu haben, daneben war Einiges im mit übergegangenem Wasser enthalten, was in späteren Operationen wieder gewonnen werden kann, indem man dies Wasser anstatt gewöhnlichen zusetzt. Das Anilin soll reiner als das gemeinhin vorkommende, und dessen Herstellung billiger sein.

Brimmeyer ersetzt die Essigsäure im Béchamp'schen Proceß durch wenig Salzsäure, und wendet zugleich möglichst feines Eisenpulver an. Aus 10 Kilogr. Nitrobenzin und 7,5 Kilogr. Eisen, das durch ein Sieb mit  $\frac{9}{10}$ mm weiten Maschen gegangen, und welchen beiden Substanzen  $2\frac{1}{2}$  Procent vom Nitrobenzolgewicht Salzsäure, stark mit Wasser verdünnt, zugefetzt und damit zwei Tage in Berührung gelassen war, gewann er durch nachfolgende Destillation beinahe 6 Kilogr. Anilin, also 60 Proc. vom Gewichte des Nitrobenzols.

Gebrüder Coblenz in Paris bedienen sich der Gußeisendrehspäne, wovon sie die Hälfte in eine Kupfervitriollösung tauchen, so daß sie sich ganz mit Kupfer bedecken und dann mit der andern Hälfte mischen. Es entsteht ein galvanischer Strom, wenn auch nicht stark genug, das Wasser an und für sich, so doch in Ge-

genwart von Nitrobenzol (oder Nitrotoluol), zu zerlegen. Nachdem die Reduction durch den im Entstehungszustande wirkenden Wasserstoff beendet ist, wird eine Destillation vorgenommen. Ob diese Methode in die Industrie Eingang gefunden, ist nicht bekannt. War reines Nitrobenzol angewendet worden, so ist die Aufgabe, das abdestillirte Anilin zu reinigen, eine leichte. Dasselbe kann etwa noch unzerlegtes Nitrobenzol enthalten, das durch Sättigen des Anilins mit verdünnter Salzsäure, Filtriren der Lösung und Wiederzerlegen durch Aetzkali entfernt wird, indem das Nitrobenzol in Wasser unlöslich ist. War das Nitrobenzol nitrotoluolhaltig, so wird neben Anilin Toluidin gebildet sein. Von diesem das erstere ganz zu befreien ist umständlich. Es wird von der Trennung der beiden Körper beim Toluidin und unten bei der Beschreibung der Anilinfabrikation im Großen die Rede sein.

Eigenschaften. Das Anilin ist farblos, wasserhell, eine öartige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von nicht unangenehmem, schwach aromatischem Geruch, wenn es rein ist, und brennendem Geschmack. (Unreines Anilin hat einen sehr widerlichen Geruch.) Es erstarrt noch nicht bei  $-20^{\circ}\text{C}$ . und siedet bei  $+182^{\circ}\text{C}$ . An offener Luft stehend verdunstet es und färbt sich durch Einfluß von Licht und Luft braun. Der Anilindampf läßt sich anzünden und brennt mit ruhender Flamme. Das specif. Gewicht des Anilins ist, bei  $16^{\circ}\text{C}$ . bestimmt = 1,02. Es löst sich nur in sehr unbedeutender Menge im Wasser, besser in heißem als in kaltem; die heiße gesättigte wässrige Lösung reinen Anilins wird beim Erkalten milchig, die wässrige Lösung zeigt nur äußerst schwache alkalische Reaction. In Alkohol, Aether, Kohlenwasserstoffen, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Holzgeist, ätherischen und fetten Oelen ist es löslich. Schwefel und Phosphor lösen sich im Anilin. Thonerde-, Zinkoxyd-, Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze werden aus ihren Lösungen durch Anilin gefällt. Es ist giftig, oder doch von sehr heftiger Einwirkung auf den Organismus.

Zusammensetzung. Das Anilin ist von verschiedenen Chemikern analysirt worden. Die gefundene procentische Zusammensetzung findet ihren einfachsten Ausdruck in der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N} = (\text{C}_6\text{H}_7\text{N})$ . Dasselbe wird typisch als Phenyl-

amin  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$  (s. oben) oder nach Kekulé's Anschauungsweise als Amidobenzol,

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{H}_2\text{N}$ , d. h. als ein Benzol angesehen, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Amid,  $\text{H}_2\text{N}$ , vertreten ist.

## Verbindungen des Anilins.

### a. Eigentliche Salze.

75 Chlorwasserstoffsaures Anilin,  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}, \text{HCl} = (\text{C}_6\text{H}_7\text{N}, \text{HCl})$ , läßt sich durch Sättigen von Anilin mit starker Salzsäure und Krystallisiren der, wenn trüb, vorher zu filtrirenden Lösung erhalten. Es krystallisirt sehr leicht in farblosen Nadeln, die in Wasser und Alkohol sich leicht lösen und durch Wärme sich ohne Veränderung sublimiren lassen. Das Salz verbindet sich mit Platinchlorid wie auch mit Goldchlorid zu den entsprechenden Doppelsalzen.

Das bromwasserstoffsaure Anilin,  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}, \text{HBr} = (\text{C}_6\text{H}_7\text{N}, \text{HBr})$ , ist ein in schönen Krystallen vorkommendes Salz, etwas weniger löslich als das vorige, ebenfalls durch directes Zusammenbringen der Säure mit Anilin zu erhalten.

Jodwasserstoffsaures Anilin  $C_{12}H_7NHJ = (C_6H_7N, HJ)$ , bildet lange, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether schwerer lösliche Krystalle.

Schwefelsaures Anilin,  $C_{12}H_7N, SO_3, HO = (2 C_6H_7N. S O_4 H_2)$ . Wird Schwefelsäure,  $SO_3, HO = (S O_4 H_2)$ , mit Anilin zusammengebracht, so bildet sich sofort ein Krystallbrei, den man zwischen Fließpapier preßt und in Wasser wieder löst. Aus der Lösung krystallisirt das Salz in farblosen Blättchen von eigenthümlichem Glanz. Es ist in Wasser leicht, weniger leicht in verdünntem, noch schwieriger in absolutem Weingeist und in Aether gar nicht löslich. Eine siedend bereitete alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten. Man kann das Salz auf  $100^\circ C.$ , ohne daß es Veränderung erleidet, erwärmen. Ein saures Salz der Schwefelsäure konnte bis jetzt nicht dargestellt werden.

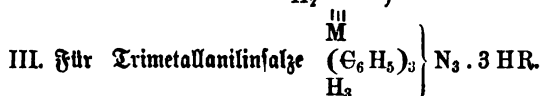
Salpetersaures Anilin,  $C_{12}H_7N, HO, NO_3 = (C_6H_7N. N O_3 H)$ , bildet Blättchen, zuweilen concentrisch zusammengewachsene Nadeln oder ausgebildete rhombische Tafeln. Bis  $150^\circ C.$  läßt es sich ohne Gewichtsverlust erhitzen. Es schmilzt ohne tiefeingreifende Zersetzung, bei  $190$  verdampft es, erleidet aber dabei Zersetzung.

Oxalsaures Anilin,  $2(C_{12}H_7N, HO) C_4O_6 = (2 C_6H_7N. C_2O_4 H_2)$ . Man erhält beim Mischen einer concentrirten Lösung von Oxalsäure mit Anilin einen Krystallbrei, den man in heißem Wasser löst. Aus der Lösung schießen klinorhombische oder triklinorhomboidische Prismen an, die in absolutem Alkohol wenig, in Aether nicht löslich sind. Dies Salz zerlegt sich schon bei  $100^\circ C.$  unter Entwicklung von Kohlenensäure, Kohlenoxyd, Anilin und unter Bildung von Anilin (s. unten).

Essigsaures Anilin ist bis jetzt nicht krystallisirt erhalten worden.

#### b. Additionssalze des Anilins, sogenannte Metallanilide.

Die Wahrnehmung, daß das Anilin sich mit Salzen direct verbinde, ist schon früher gemacht, die Gruppe dieser Verbindungen ist von S. Schiff zum Gegenstand eingehender Studien gemacht, und unter nachfolgende Anschauung von ihrer Zusammensetzung gebracht worden. Es sind nach diesem Autor Aniline, in welchen je nach der Atomigkeit des Metalls ein, zwei oder drei Atome Metall in den Complex von ein, zwei oder drei Anilinmolekülen getreten und mit entsprechenden Säuremolekülen verbunden sind. Wenn  $\overset{I}{M}$ ,  $\overset{II}{M}$ ,  $\overset{III}{M}$  ein-, zwei- oder dreiatomige Metalle bedeutet, und das Säureradical mit R bezeichnet wird, so sind die allgemeinen Formeln nach Schiff:



Rekulé betrachtet diese Verbindungen als einfache Additionen von Anilin mit Metallsalzen, also die Reihe I als  $\overset{\text{I}}{\text{MR}} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ , die Reihe II als  $\overset{\text{II}}{\text{MR}_2} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ , die Reihe III als  $\overset{\text{III}}{\text{MR}_3} \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ .

Wir können nur einige wenige dieser Verbindungen hier als charakteristische Beispiele anführen.

**Zinksalze.** Zinkanilchlorhydrat, Chlorzinkanilin:  $\text{C}_{12}\text{H}_5 \left. \begin{array}{l} \text{Zn} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N} \cdot \text{HCl}$

oder  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N} \cdot \text{ZnCl} = \left( \text{C}_6\text{H}_5 \left. \begin{array}{l} \text{Zn} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}_2 \cdot 2 \text{HCl} \right)$  oder  $(2 \text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{ZnCl}_2)$ .

Wird eine nicht zu verdünnte Chlorzinklösung tropfenweise mit Anilin versetzt, so löst sich letzteres, bildet jedoch bald einen weißen, krystallinischen Niederschlag, der beim Erwärmen sich löst, beim Wiedererkalten aber 6 Millimeter lange, dünne, glänzende Prismen des klinorhombischen Systems bildet.

Das Zinkchloridanilin wird an der Luft und durch schwache Säuren nicht verändert.

**Zinkanilsulfat,** schwefelsaures Zinkoxyd-Anilin:  $\text{C}_{12} \left. \begin{array}{l} \text{Zn} \\ \text{H}_5 \end{array} \right\} \text{N} \cdot \text{HOSO}_3$

oder  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 = \left( \text{C}_6\text{H}_5 \left. \begin{array}{l} \text{Zn} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}_2 \cdot \text{S} \text{H}_2 \text{O}_4 \right)$  oder  $(2 \text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \overset{\text{II}}{\text{Zn}} \text{S} \text{O}_4)$ .

Tafelförmige Blättchen, viel löslicher als das vorige Salz.

**Salze des Zinns.** Zinnchlorüranilin, Stannosanilchlorhydrat:

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N} \cdot \text{SnCl} = \left( \text{C}_6 \left. \begin{array}{l} \text{Sn} \\ \text{H}_5 \end{array} \right\} \text{N} \cdot \text{HCl} \right)$ . Werden gleiche Äquivalente wasserfreies

Zinnchlorür und Anilin zusammengebracht, so bildet sich dieses Salz unter Erwärmung in einigen Stunden als eine dichte, weiße, in kaltem Wasser und Weingeist etwas lösliche Krystallmasse. Die Lösungen zersetzen sich beim Erwärmen. Wasserhaltiges Zinnchlorür liefert diese Verbindung nicht.

**Zinnchloridanilin,** Stannisanilchlorhydrat:  $2 \text{C}_{12}\text{H}_7\text{N} \cdot \text{SnCl}_2$

$= \left( 2 \text{C}_6 \left. \begin{array}{l} \text{Sn} \\ \text{H}_5 \end{array} \right\} \text{N}_2 \cdot 2 \text{HCl} \right)$ . Wird zu wasserfreiem Zinnchlorid, das in Benzol gelöst

ist, tropfenweise Anilin gesetzt, so fällt unter Erwärmung ein schimmerndes, weißes Krystallpulver nieder. Dies Salz wird durch kaltes Wasser nur langsam, durch kochendes aber schnell zersetzt. Es ist an der Luft unveränderlich. Beim Schmelzen färbt es sich roth (Fuchstinbildung).

**Quecksilbersalze.** Salpetersaures Quecksilberoxydanilin, Mer-

curanilnitrat:  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N} \cdot \text{NO}_5 \text{HgO} = \left( 2 \text{C}_6 \left. \begin{array}{l} \text{Hg} \\ \text{H}_5 \end{array} \right\} \text{N}_2 \cdot 2 \text{NH}_3 \right)$ . Dies Salz wird

erhalten durch tropfenweises Zusetzen von Anilin zu einer mäßig concentrirten Lösung von Quecksilbernitrat und Schütteln nach jedem Zusatz. Das noch feuchte weiße

Salber wird bei mittlerer Temperatur mit verdünnter Salpetersäure digerirt und erlangt dadurch krystallinische Beschaffenheit.

Man erhält das Salz auch in Form schöner Blättchen beim Mischen von einer etwas angesäuerten Lösung salpetersauren Anilins mit salpetersaurem Quecksilberoxyd. Dies Salz ist in kaltem Wasser wenig löslich, bei längerem Digeriren mit Wasser zerlegt es sich, auch bei Anwendung heißen Wassers. Das Wasser entzieht in diesem Falle Anilinnitrat und es bilden sich Dimercur- und Trimercuraniline.

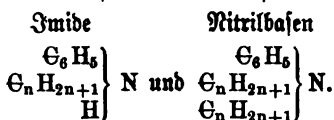
Wird eines dieser Mercuraniline erhitzt, so bildet sich neben anderen Producten rother Farbstoff (Fuchsin) und metallisches Quecksilber.

### Substitutionsproducte des Anilins.

#### a. Einatomige Alkoholradicale an der Stelle von Wasserstoff im Ammoniakrest.

Ähnlich wie das Ammoniak läßt sich das Anilin mit den Haloidverbindungen <sup>77</sup> der Alkoholradicale, Jodäthyl, Bromäthyl u. s. w. unmittelbar verbinden. Diese Verbindungen können durch Aetkali, das den Halogenstoff entzieht, in die entsprechenden substituirten basischen Aniline umgewandelt werden.

Das Anilin ist eine Aminbase, die Imide und Nitrilbasen können durch Vertreten der beiden Atome Wasserstoff im Ammoniakrest gebildet werden. Die Einführung von mehr als 2 Alkoholradicalen führt zur Bildung einer Ammoniumbase. Es begreift sich aus der Analogie mit den Ammoniakbasen, daß auch Anilinbasen mit zwei verschiedenen Alkoholradicalen sich bilden lassen, also z. B. daß ein Äthylmethylanilin, das ist ein Phenyläthylmethylamin bestehen kann. Die allgemeinen Formeln der Ammoniakbasen des Anilins sind:



Die wichtigsten der in diese Gruppen gehörenden Verbindungen sind die Äthyl- und Methylaniline.

Methylanilin:  $\text{C}_{12}\text{H}_8 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{N} = \left( \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right) \text{N}$ . Bringt man Me-

thyljodid mit Anilin in gewöhnlicher Temperatur zusammen, so wirken diese Körper sehr heftig unter Aufschäumen und häufig unter Uebersteigen der Gefäßwände aufeinander und das Ganze erstarrt bald zur krystallinischen Masse (Jodwasserstoffsaurem Methylanilin), aus welcher nach Zusatz von Kali das Methylanilin abdestillirt werden kann.

Diese Methode ist etwas theuer, sie liefert aber ein reines Product, falls reines Anilin angewendet worden ist.

Abweichende Verfahrensarten, die bis jetzt aber noch nicht auf reine Aniline angewendet worden zu sein scheinen, sind von Girard und Delaire angegeben worden; sie werden unten, bei den fabrikmäßig gebrauchten Methoden, näher besprochen werden.

Das Methylanilin ist eine durchsichtige, ölarartige, im Geruch und Geschmack dem Anilin ähnliche, bei 192° C. siedende Flüssigkeit, die mit unterchlorigsaurem Alkali sich violett färbt. Das Methylanilin bildet Salze, die denjenigen des Anilins sehr ähnlich sind.

Aethylanilin:  $C_{12}H_6(C_4H_5)_2N = \left( \begin{array}{c} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{array} \right) N$ . Wenn man Anilin

und Bromäthyl, beide im wasserfreien Zustande, mischt und in einem Kolben mit langem aufgesteckten Rohre gelinde erwärmt, so daß das verflüchtigte Bromäthyl zu dem Anilin zurückfließen kann, so geräth das Gemenge ins Sieden und erstarrt, sobald man es erkalten läßt. Die gebildeten Krystalle, die bei längerem Stehen der Mischung ohne Erwärmung etwas wohlgebildeter ausfallen, als beim Erwärmen, sind, wie die Flüssigkeit selbst, gelblich. In der Lösung findet sich dasselbe Salz mit Anilin gemengt, wenn dieses, und mit Bromäthyl gemengt, wenn Letzteres im Ueberschuß angewandt wurde. Wird Kalilauge zugelegt und destillirt, so erhält man die Base als farblose, durchsichtige, am Licht und der Luft sich bald bräunende Flüssigkeit, die bei 204° C. siedet und sich mit unterchlorigsaurem Alkali nicht violett färbt. Die Salze sind sehr löslich im Wasser, aber in schönen Krystallen nicht leicht zu erhalten. Das Aethylanilin bildet leicht Doppelsalze.

Diäthylanilin:  $C_{12}H_6(C_4H_5)_2N = \left( \begin{array}{c} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array} \right) N$ , wird erhalten, wenn

in ähnlicher Weise, wie für die Darstellung des Monäthylanilins angegeben wurde, diese letztere Base mit Bromäthyl oder Jodäthyl zusammengebracht wird. Bei gewöhnlicher Temperatur bedarf es 4 bis 5 Tage zur Ausscheidung der Krystalle des bromwasserstoffsauren Salzes. Ueberschuß von Bromäthyl ist zu empfehlen. Diese Base siedet bei 213° C. und bleibt der Luft ausgesetzt vollkommen klar.

Fabrikmäßige Verfahrensarten zur Hervorbringung von Derivaten des Anilins, worin Aethyl oder Methyl ein oder zwei Wasserstoffatome vertreten, und bei welchen die Anwendung der Jodlure der Alkoholaradiale wegfällt, liefern, da mit gewöhnlichem Anilin gearbeitet wird, nur unreine Präparate. Diese dienen jedoch zur Farbensabrikation sehr gut, wir werden sie darum am zweckmäßigsten bei den betreffenden Farben, dem Violett namentlich, abhandeln.

Amylaniline. Monamylanilin:  $C_{12}H_6(C_{10}H_{11})N = \left( \begin{array}{c} C_6H_5 \\ C_5H_{11} \\ H \end{array} \right) N$ .

wird, ähnlich wie die beschriebenen Methyl- und Aethylverbindungen, aus Bromamyl und Anilin durch Mischen und mehrtägiges Stehenlassen, Abscheiden der Krystalle des bromwasserstoffsauren Amylanilins und Zerlegen derselben durch Kali und Destillation als farblose, ölige, rosenähnlich riechende, bei 258° C. siedende Flüssigkeit erhalten. Es bildet schön krystallisirte, schwer lösliche, fettglänzende Salze mit mehreren Mineralsäuren.

DiAmylanilin:  $C_{12}H_6, 2(C_{10}H_{11})N = \left( \begin{array}{c} C_6H_5 \\ C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{array} \right) N$ . Wird die Monamylverbindung mit Bromamyl bis auf 100° C. erwärmt, so bilden sich Kry-



Stalle von bromwasserstoffsaurem Diamylanilin, die mit Kali destillirt die Base liefern. Dieses Derivat siedet zwischen 275 und 280° C. und bildet ebenfalls sehr schwer lösliche Salze.

### b. Säureradicale an der Stelle des Wasserstoffs im Ammoniakrest, Anilide.

Es ist in dieser Reihe besonders hervorzuheben das Acetanilin oder Acet- 78  
anilid, Acetylphenylamin:  $C_{12}H_9 \cdot (C_4H_3O_2)N = \left( \begin{array}{c} C_6H_5 \\ C_2H_3O \\ H \end{array} \right) N$ . Das

Acetanilin bildet sich beim Kochen von starker Essigsäure mit Anilin, bei Einwirkung von Acetylchlorid auf Anilin, und wird als Nebenproduct bei der Darstellung des Anilins nach der Methode von Béchamp (s. oben S. 264) erhalten.

Greville Williams stellt das Acetanilin her durch Zusammenbringen von starker Essigsäure mit Anilin, Destilliren und wiederholtes Zurückgießen des Uebergegangenen so lange, bis das Destillat beginnt im Retortenhals Krystalle anzusetzen, Wechseln der Vorlage, Warmhalten des Retortenhalses und Fortfahren mit der Destillation. Werden gleiche Aequivalente Eisessig und Anilin angewendet und eine Stunde lang gekocht, so gewinnt man an Acetanilin das gleiche Gewicht der angewandten Essigsäure.

Das Acetanilin ist eine paraffinähnliche, weiße, krystallinische Masse, wenn es durch Destillation gewonnen wurde, aus Wasser krystallisirt stellt es kleine, farblose Blättchen dar. Sein Schmelzpunkt liegt nach Greville Williams bei 101° C., nach Stäbeler bei 106,5°, nach Merz und Weith bei 112 bis 113°. Es siedet nach Gerhard bei 295° C., nach Stäbeler beginnt es schon bei 100° sich zu verflüchtigen und sublimirt bei 200° C. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol und ätherischen Oelen leicht löslich, in kaltem Wasser ist es sehr schwer, in siedendem leichter löslich. Wird dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so zerlegt es sich unter Bildung von Anilinsulfat vollständig.

Man hat die Leichtigkeit der Darstellung des Acetanilins und die Verschiedenheiten seines Verhaltens von dem des Acetoluidins benutzt, um Anilin und Toluidin von einander zu trennen, wie bei Toluidin gezeigt werden wird.

### c. Vertretung des Wasserstoffs im Ammoniakrest durch andere Radicale, aus Kohlen- und Wasserstoff zusammengesetzt.

Auch in dieser Gruppe haben wir nur Weniges, das zu praktischer Anwendung geführt hätte. In manchen Beziehungen zur Industrie der Fabrication steht das 79

Diphenylamin,  $C_{12}H_9 \cdot (C_{12}H_9)N = \left( \begin{array}{c} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ H \end{array} \right) N$  oder  $(C_6H_5)_2N$ .

Dieser Körper kann nicht auf so einfache Weise dargestellt werden wie die

Substitutionen des Wasserstoffs im Ammoniakrest durch die Alkoholradicale Aethyl, Methyl u. s. w., noch wie die Anilide, Acetanilid u. s. w.

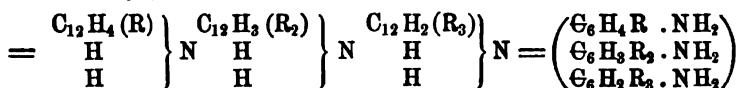
Hofmann erhielt Diphenylamin durch trockne Destillation desjenigen Anilinblaus, das aus Fuchsin und überschüssigem Anilin gewonnen wird (s. unten bei Anilinblau). In dem zwischen 280 und 300°C. übergehenden Antheile des Destillates findet es sich. Wird dieser Theil des Destillates mit Salzsäure versetzt, so erstarrt es zu einem in Salzsäure schwer löslichen Chlorid, das mit Alkohol gewaschen und umkrystallisirt weiße, an der Luft blau werdende Nadeln bildet. Versetzt man dies mit Ammoniak, so scheidet sich das Diphenylamin als farbloses, rasch krystallinisch erstarrendes Del ab.

In weniger theurer Weise wird dieser Körper von Girard und Delaire aus trockenem salzsaurem Anilin mit dem Doppelten seines Gewichts Anilin dargestellt. Die Mischung wird in einem Papinianischen Topfe auf 220 bis 225 Grade (3 bis 5 Atmosphären) während mehrerer Stunden erhitzt und der Inhalt des Digestors dann auf folgende Weise gereinigt. Man kocht die Rohmaterie mit starker Salzsäure und verdünnt dann mit einer 20- bis 30fachen Menge Wasser vom Gewicht der Salzsäure. Das nicht veränderte Anilin bleibt in Lösung, das salzsaure Diphenylamin soll sich durch den großen Wasserzusatz ähnlich zerlegen wie die Zinnoxydsalze, d. h. die Base mit wenig Säure fallen lassen. Der Niederschlag ist noch mit kaltem Wasser zu waschen, und wird zur vollständigen Reinigung einer Destillation unterworfen.

Das Diphenylamin hat einen eigenthümlichen, blumenähnlichen Geruch, schmeckt brennend aromatisch, schmilzt bei 45°C. und siedet bei 310°C. Es reagirt nicht alkalisch, ist in Wasser fast unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit concentrirter Salzsäure übergossen erstarrt es, die Krystallmasse zerlegt sich aber in Wasser unter Abscheidung der Base. Das Diphenylamin wie seine Salze werden durch concentrirte Salpetersäure prachtvoll blau gefärbt, auch durch Salzsäure und tropfenweise zuge setzte Salpetersäure wird es tiefblau gefärbt.

d. Vertretung des Wasserstoffs im Radical  $C_{12}H_5 = (C_6H_5)$   
durch Cl, Br, J oder  $NO_2 = (N\Theta_2)$ .

80 Diese Substitutionen haben insofern ein allgemeineres Interesse, als sie das Verhalten des Anilins gegen die Halogenstoffe und das sogenannte Nitryl ( $NO_2$ ) aufklären. Man hat bis jetzt drei Wasserstoffatome zu ersetzen vermocht und erhielt dadurch Mono-, Di- oder Trichlor-, Iod- oder Nitro- u. s. w. Verbindungen von der Zusammensetzung ( $R = Cl, J, Br, NO_2$ )



Man sieht ein, daß auch Verbindungen denkbar sind, die dieselbe Zusammensetzung haben, wie die hier aufgeführten, in welchen aber ein Atom H im Am-

moniatrest durch R ersetzt ist, z. B.  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{R} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ . Die in eine solche Reihe zu stellenden

isomeren Verbindungen sind indeß bis jetzt nicht dargestellt worden.

Der Wege zur Darstellung der in Frage liegenden Verbindungen bestehen mehrere. Der schematisch einfachste, wenn auch nicht in allen Fällen praktisch entsprechende, ist directe Einwirkung von Chlor, Brom oder Jod auf Anilin.

Das Chlor, Brom u. werden von den Aniliden sehr leicht aufgenommen, es bildet sich z. B. auf diesem Wege ohne Schwierigkeit Chloracetanilin. Solche substituirte Anilide lassen sich leicht zerlegen durch Kali und liefern die substituirten Aniline unserer Gruppe, z. B. Chloranilin u.

Anderer Methoden wollen wir bei der Darstellung der Nitroaniline, derjenigen Glieder der Gruppe besprechen, welche unter dem technischen Gesichtspunkte als die interessantesten erscheinen.

Mononitraniline,  $\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{N} = (\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{NH}_2)$ . Es bestehen zwei Modificationen dieser Verbindung.

Die eine ( $\alpha$ ) Modification kann leicht aus Acetonitrilid gewonnen werden. Dieser Körper,  $\text{C}_{12}\text{H}_5(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2)(\text{NO}_2)\text{N} = (\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{HN})$ , ist durch Einwirkung von kalter rauchender Salpetersäure auf Acetanilid zu erhalten. Das Acetanilid löst sich in der Säure, und das Acetonitrilid kann leicht aus derselben niedergeschlagen und durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Wird es mit Kalihydrat erwärmt, so bildet sich Nitranilin.

Das ( $\alpha$ ) Nitranilin stellt lange, gelbe Nadeln oder rhombische und sechsseitige Blättchen dar, die bei  $141^\circ$  schmelzen und ohne Zersetzung sich sublimiren lassen. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in siedendem und nur unvollkommen in kaltem Wasser.

( $\beta$ ) Nitranilin oder Paranitranilin wird nach Hofmann und Muspratt durch Reduction von Dinitrobenzol, indem dies in alkoholischer Lösung unter Vermeidung von Wärme mit Schwefelammonium behandelt wird, erhalten. Die alkoholische Lösung wird mit starkem Ammonial versetzt und dann Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis Salzsäure keine Fällung mehr hervorbringt. Es wird dann mit Salzsäure versetzt, vom niedergefallenen Schwefel abfiltrirt und aus der Lösung durch Kali das ( $\beta$ ) Nitranilin gefällt, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Kékulé empfiehlt 1 Theil Dinitrobenzol in heißem Alkohol zu lösen, 1 Theil granulirtes Zinn zuzusetzen und Salzsäure einzuleiten. Es tritt unter Auflösung des Zinns bald sehr lebhaft Reaction ein. Man verdampft, wenn diese beendigt ist, zur Trockne, nimmt den Rückstand in Wasser auf, fällt aus der Lösung das Zinn durch gasförmigen Schwefelwasserstoff, filtrirt, dampft etwas ein und setzt dem concentrirten Filtrat Kali zu. Man kann das niedergefallene ( $\beta$ ) Nitranilin durch Destillation in einem Dampfströme rein erhalten.

Das Paranitranilin bildet lange, gelbe Nadeln, die in Alkohol, Aether und kochendem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig (600:1) löslich sind. Sein Schmelzpunkt ist  $108^\circ \text{C}$ , es ist leicht sublimirbar.

Beide Nitraniline sind schwach basische Körper, die mit Säuren krystallisirebare Salze bilden.

Vinitranilin, Dinitranilin,  $C_{12}H_5(NO_2)_2N = (C_6H_5(NO_2)_2.NH_2)$ . Der beste Weg zur Darstellung dieses Körpers ist nach Hofmann der folgende: Man erhitzt Anilin mit Bernsteinsäure, wobei nach Laurent und Gerhard zwei Producte: Succinamid,  $(C_6H_5)_2.N_2H_2.C_4H_4O_2$ , und Succinamid,  $C_6H_5.(C_4H_4O_2)N$ , erhalten werden. Das letztere, in siedendem Wasser lösliche, wird in ein Gemenge von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure eingetragen und dadurch in Succinbinitranil,  $C_6H_5(NO_2)_2.(C_4H_4O_2)N$ , verwandelt, welches durch Behandlung mit Aetzkalilauge das Vinitranilin liefert.

Das Vinitranilin bildet kleine Blättchen oder tafelförmige Krystalle, die an den schmalen Seitenflächen bläulich schimmern. Es schmilzt bei  $185^\circ C.$  zu einer gelben, beim Erkalten wieder erstarrenden Flüssigkeit. Langsam erhitzt ist es sublimirbar. In kaltem Wasser ist es nicht, dagegen in heißem sowie in Alkohol und Aether löslich.

Das Nitranilin und das Vinitranilin sind für die Farbentechnik insofern wichtig, als sie zu gefärbten Verbindungen führen, die bis jetzt nicht im Gebrauch, dennoch vermöge ihrer Schönheit alle Aufmerksamkeit verdienen.

Wird Vinitranilin nach Gottlieb mit starkem, überschüssigem Schwefelammonium zwei Stunden lang gekocht, so färbt sich die Flüssigkeit roth und an der Stelle der gelben Krystalle des Vinitranilins treten feine Nadeln auf, die eine tiefrothe Farbe haben und die sich nach Beendigung der Einwirkung beim Erkalten vermehren. Man macht aus der Base ihr ozalsaures oder chlorwasserstoffsaures Salz. Diese Säuren lassen den niedergeschlagenen Schwefel und den größten Theil eines secundären krystallisirten Productes zurück, welches schmutzig grün ist. Wird aus dem salzsauren Salze durch Ammoniak die neue Base wieder niedergeschlagen und aus Alkohol umkrystallisirt, so wird sie rein erhalten. Es ist das Nitrophenylendiamin, Nitrodiamidobenzol oder Nitrazophenylamin  $(C_6H_5(NO_2)(NH_2)_2)$ . Dieser Körper stellt ein ziegelfarbenes Pulver oder orangerothe, goldglänzende Nadeln dar, die sich sowohl in Wasser als in Alkohol und Aether lösen. Die Lösungen sind tiefroth gefärbt. Beim langsamen Erhitzen löst sich das Nitrophenylendiamin sublimiren. Die Salze, die man bei einem Säureüberschuß krystallisiren lassen muß, da sie sonst Base fallen lassen, sind sehr lebhaft glänzende, meist irisirende, schöne Körper.

#### Phenylendiamin.

81 Phenylendiamin  $\beta$  (Diamidobenzol). Wird das  $(\beta)$  Nitranilin Hofmann's oder das Vinitranilin mit Eisen und Essigsäure behandelt, so wird ein Körper von der Zusammensetzung  $C_6H_5(NH_2)_2$ , das  $(\beta)$  Phenylendiamin, erhalten. Dies ist ein leicht krystallisirbarer, bei  $140^\circ C.$  schmelzender, bei  $267$  siedender und sublimirbarer Körper von basischen Eigenschaften, der sich mit verschiedenen Mineralsäuren zu Phenylendiaminsalzen verbinden läßt.

## Toluidin. Toluylamin. Amidotoluol.

Das Toluidin (oder nach Kekulé Amidotoluol) wurde 1845 von Hofmann und Muspratt entdeckt.

Für die Darstellung des Toluidins liegen mehrere Wege vor. 1. Reduction des reinen Nitrotoluols. 2. Trennen der Basen im Anilin des Handels. Diese beiden Methoden sind die häufigst angewandten, während eine dritte, bestehend in Einwirkung starker Kalilauge auf das gelbe Harz, das entsteht, wenn Salpetersäure mit Terpentinöl zusammengebracht wird, sowohl hinsichtlich der Arbeit als der Ausbeute die minder vortheilhafte ist.

Für die Reduction des Nitrotoluols lassen sich, kann man sagen, alle die Wege einschlagen, welche für die des Nitrobenzols (siehe oben Anilin S. 264) gebräuchlich geworden sind.

Das Verfahren, dessen sich Muspratt und Hofmann bedienen, ist folgendes: Man sättigt Weingeist zuerst mit Ammoniakgas, löst darin das Nitrotoluol und leitet in die Lösung so lange Hydrothiongas, bis nach längerem Stehenlassen der Geruch nach demselben gänzlich verschwunden ist, was unter Abscheidung von Schwefel geschieht. Man mischt sodann die Flüssigkeit mit Wasser und einem Ueberschuß von Salzsäure und schüttelt das Ganze mit Aether, der etwa unzerseht gebliebenes Nitrotoluol aufnimmt. Nachdem die übrige Flüssigkeit zur Entfernung eines Theils des Weingeistes in einer Retorte einige Zeit gekocht worden, bis sie nur noch ein Drittel ihres ursprünglichen Volums einnimmt, wird Aetzkali oder Aetznatron zugegeben und die Destillation fortgesetzt. Es geht Ammoniak und Toluidin über, welches letzteres sich als blartige Flüssigkeit am Boden der Vorlage sammelt.

Um es zu reinigen, wird die Masse mit Oxalsäure gesättigt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, das trockne Gemenge oxalsaurer Salze wird mit absolutem Alkohol gekocht und das Toluidinsalz dadurch ausgezogen. Es schießt in nadelförmigen Krystallen beim Abdampfen der Lösung an. Die Wiederherstellung des Toluidins erfolgt durch Aufnahme in Wasser, Versetzen mit Aetznatron, Sammeln der blartigen Ausscheidung, Waschen derselben mit Wasser und Umdestilliren oder Auflösen in Aether und langsames Verdunsten des Aethers.

Durch Einwirkung von feinvertheiltem Eisen und Essigsäure erfolgt nach H. Müller die Reduction des Nitrotoluols eben so leicht als die des Nitrobenzols. Das krystallisirte Product reinigt derselbe durch Aufnehmen in Petroleumnaphtha. Er bediente sich der bei 80 bis 100° C. übergehenden Kohlenwasserstoffe bei der Destillation des Birmanbles oder des amerikanischen Petroleums, die nach ihm hauptsächlich aus  $C_7H_{16}$  bestehen. Das Toluidin löst sich in denselben vollständig auf, während harzartige Körper und flüssige Basen sich fast nicht lösen und zurückbleiben. Das Toluidin wurde auf diesem Wege farblos erhalten und bräunte sich auch nach längerem Aufbewahren nicht.

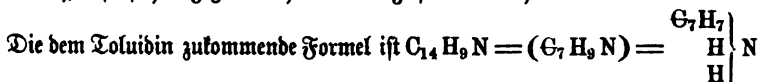
Unter den Methoden, die auf der Ausscheidung des Toluidins aus dem käuflichen Anilin beruhen, sind vornehmlich die folgenden hervorzuheben.

Brimmeyer bedient sich des Theiles von künstlichem Anilin, der bei zweimaliger fractionirter Destillation zwischen 195 und 205° C. übergeht, der aber nicht weniger als 10 Proc. Toluidin enthalten soll, übergießt ihn mit der Hälfte seines Gewichts Oxalsäure, die vorher in ihrem achtfachen Gewicht kochenden Wassers gelöst worden, erhitzt zum Sieden und zur völligen Lösung der Basen, erkaltet unter stetem Bewegen bis auf 80° C. und gießt das Flüssige von dem am Boden befindlichen festen Körper ab, welcher das oxalsaure Toluidin ist. Dies wird zwischen Papier gepreßt, in ammoniakhaltiges Wasser, dem so viel Alkohol zugesetzt ist, daß vollkommene Lösung erfolgt, eingetragen, damit gekocht, sodann erkalten gelassen, wobei sich das Toluidin in Tafeln absetzt.

Man kann auch nach Stäbeler und Arndt die blättrige Ausscheidung, die sich bei der Anilinfabrikation in dem letztübergegangenen Destillate ergibt und welche der Hauptsache nach aus Acetanilin und Acettoluidin besteht, zur Scheidung der beiden Basen anwenden.

Man preßt von dem übrigen Theile ab, löst in heißem Wasser und sammelt die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle, trocknet und löst sie in starker Essigsäure oder in englischer Schwefelsäure. Das Acetanilin bleibt, wenn die saure Lösung mit viel Wasser versetzt wird, gelöst, während das Acettoluidin niederschlägt. Nach Merz und Weith können 2 bis 3 Procent Acettoluidin in einem Gemenge mit Acetanilin nachgewiesen werden, wenn man dieselben in 4 Theilen Eisessig löst und die Lösung mit 80 Theilen Wasser verdünnt, wobei alles Acettoluidin ausfällt, während Acetanilin gelöst bleibt. Das Acettoluidin wird gesammelt, abgewaschen und in alkoholische Kalilösung eingetragen. Beim Kochen mit derselben wird es zerlegt in Toluidin und Essigsäure.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Das Toluidin aus festem Nitrotoluol dargestellt stellt, wenn es aus wasserhaltendem Weingeist austrystallisirt, farblose, ziemlich große Blättchen dar, welche das Licht durchlassen und einigermaßen dem Naphthalin ähnlich sind. Es krystallisirt leicht. Wird in flüssiges, erkaltetes Toluidin ein Krystall des festen geworfen, so erstarrt bald die ganze Masse. Es hat einen aromatisch weinartigen, dem Anilin sehr ähnlichen Geruch und einen brennenden Geschmack. Es ist schwerer als Wasser, reagirt nur sehr schwach alkalisch. Sein Schmelzpunkt liegt nach Muspratt und Hofmann bei 40,5°, nach Stäbeler und Arndt bei 45° C., sein Siedepunkt bei 198° C., nach Weilstein und Kuhlberg bei 200°. Es ist in kaltem Wasser wenig, in heißem aber etwas mehr löslich, löst sich dagegen leicht in Weingeist und Aether.



Toluyamin oder  $C_7H_7 \cdot H_2N = \text{Amidotoluol}$ .

### Verbindungen und Derivate des Toluidins.

83 Mit wenigen Ausnahmen kommen beim Toluidin die nämlichen salzartigen Verbindungen und Derivate vor, die wir beim Anilin angeführt haben.

a. Salze des Toluidins. Dieselben zeichnen sich vor den Anilinsalzen

durch größere Neigung zum Krystallisiren aus. Sie verändern an der Luft leicht ihre Farbe in blagroth.

Das schwefelsaure Toluidin,  $C_{14}H_9N.SO_3.HO = (2 C_7H_9N.SO_4H_2)$ , bildet einen weißen, krystallinischen Niederschlag, wenn zu einer Lösung von Toluidin in Aether Schwefelsäure zugetropft wird. Es ist in Wasser viel leichter löslich als in Alkohol, und unlöslich in Aether.

Das salzsaure Toluidin,  $C_{14}H_9N.ClH = (C_7H_9N.HCl)$ , stellt weiße Blättchen dar, die an der Luft bald gelblich werden, in Wasser und Alkohol löslich, in Wasser unlöslich sind und sich sublimiren lassen.

Das oxalsaure Toluidin,  $C_{14}H_9N, C_4H_2O_8 = (C_7H_9N.C_2O_4H_2)$ , besteht aus feinen, seidenglänzenden Nadeln, die in Aether unlöslich, in kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser und Alkohol aber löslich sind und in diesen Lösungen sauer reagiren.

b. Substitutionsproducte mit einatomigen Alkoholradicalen.  
Monäthyltoluidin  $C_{14}H_9(C_2H_5)N = (C_7H_8.(C_2H_5).N)$ .

Wenn man Toluidin mit Jodäthyl längere Zeit in einem zugeschmolzenen Glasrohre auf  $100^\circ C.$  erhitzt erhält, so bildet sich jodwasserstoffsaures Äthyltoluidin, aus welchem man mit Kalilauge das Äthyltoluidin als ein farbloses, bei  $218^\circ C.$  siedendes Del erhalten kann. Dieser Körper bildet sowohl mit Schwefelsäure als mit Oxalsäure krystallisirende Salze.

Es ist auch ein Diäthyltoluidin und ein Triäthyltoluidin dargestellt worden.

c. Substitutionsproducte mit Säureradicalen.

Acettoluidin,  $C_{14}H_9(C_2H_3O_2)N = \left( \begin{array}{c} C_7H_7 \\ C_2H_3O \\ H \end{array} \right) N$ . Dieser Verbindung 84

ist oben bei der Darstellung des Toluidins Erwähnung geschehen als eines Nebenproductes, das sich in den zuletzt übergehenden Parthien der bei der Anilindarstellung nach Béchamp's Methode abdestillirenden Körper neben Acetanilin findet.

Es bildet lange Nadeln, das sublimirte der Benzoesäure ähnliche Krystalle, die bei  $145,5^\circ C.$ , nach Beilstein und Kuhlberg bei  $147^\circ$  schmelzen und sich in 1786 Theilen Wasser von  $6,5^\circ$  (in 1123 von  $22^\circ$  nach Beilstein und Kuhlberg), leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Aether lösen. Aus der Lösung in concentrirten Säuren wird es durch Wasser gefällt. Ein Gemenge von Acetanilin und Acettoluidin in der vierfachen Menge Eisessig gelöst und mit 80 facher Wassermenge versetzt läßt das Acettoluidin fallen, das Acetanilin bleibt gelöst.

Von den Substitutionsproducten mit Chlor, Brom *cc.*, die einer vollständigen und genaueren Untersuchung noch nicht unterworfen wurden, ist das Jodtoluidin hervorzuheben, weil es nach Hofmann sich durch Schönheit der Farbe und des Glanzes auszeichnet. Nähere Mittheilungen darüber sind noch nicht erschienen.

Pseudotoluidin. Paratoluidin. Diese von Rosenstiehl entdeckte Base 85 kann auf folgende Art dargestellt werden. Das im Handel vorkommende flüssige Toluidin von Coupier wird unter  $0^\circ$  abgekühlt und dann einige Tropfen Wasser hineingeworfen. Es scheiden sich Toluidinkrystalle ab, von welchen das Flüssige abgepreßt wird. Man verwandelt den flüssigen Theil in oxalsaure Salze und zieht aus diesem Salzgemische durch Aether das oxalsaure Pseudotoluidin aus, in-

dem das Anilin- und das Toluidinsalz sich viel schwerer oder nicht in Aether lösen. Wenn der Rückstand der ätherischen Lösung in Alkohol oder Wasser aufgenommen und daraus umkrystallisirt wird, erhält man das reine Salz, welches man mit Natronlauge zerlegt, um das Alkaloid zu bekommen. Dies wird mehreremale über geschmolzenes Kali rectificirt. Aus dem flüssigen Toluidin Coupier's lassen sich auf diesem Wege 36, aus künstlichem Anilin für Roth oft 20 Proc. dieser Base darstellen.

W. Körner erhielt aus reinem krystallisirten Monobromtoluol, das er durch Eintragen in gut abgekühlte concentrirte Salpetersäure und Abwaschen des öligen Productes und Umdestilliren desselben im Wasserdampfstrom zuerst in Mononitrobromtoluol umwandelte, durch fractionirte Destillation reinigte und mittelst Zinn und Salzsäure reducirte, ein flüssiges Toluidin, das, soviel sie bis jetzt bekannt sind, viele Eigenschaften mit dem Rosenstiehl'schen Pseudotoluidin gemeinschaftlich hat. Weilstein und Kuhlberg erhielten bei der Reduction des flüssigen Nitrotoluols denselben Körper.

Es ist bei 25,5° C. eine farblose Flüssigkeit von 0,998 specif. Gew., im ganz wasserfreien Zustande kocht es bei 198° C. (bei 199° nach Weilstein und Kuhlberg). Die Salze desselben krystallisiren leichter als die entsprechenden Anilinsalze und sind in Wasser weniger löslich als diese, auch in ihren Formen, sowohl von denjenigen des Anilins als jenen des Toluidins verschieden.

Es wird mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali blau, mit Chlorfalk und Salzsäure violett, giebt aber so wenig wie das reine Anilin mit den gebräuchlichen Reagentien ein Roth, aber mit seinem doppelten Gewicht Toluidin gemischt erhält man 39 Proc. Roth, mit der Hälfte reinen Anilins versetzt kann man 50 Proc. rothen Farbstoff vom Gewicht des Gemenges darstellen.

Es entspricht dieser Base eine Acetverbindung, Pseudacetoluidin, das bei 102 bis 103° C. schmilzt und bei 290° C. siedet und in 118 Theilen Wasser von 19° löslich ist.

Das flüssige Toluidin, das Coupier in Paris in den Handel bringt, enthält nach Rosenstiehl 2 Proc. Anilin, 36 Proc. Pseudotoluidin und 62 Proc. krystallisirbares Toluidin.

### Xylidin.

86 **Xylidin. Amidoxylo.** Die Reduction des Nitroxyls wurde von Church 1855 vorgenommen und Deumelandt hat später das Xylidin aus ganz reinem Xylol dargestellt. Er brachte Nitroxyl vom Siedepunkt 240° C. mit Zinn und Salzsäure zusammen. Das Ganze erstarrt bald zu einer Verbindung von salzsaurem Xylidin mit Zinnchlorid. Man kann dieselbe durch Umkrystallisiren in concentrirter Salzsäure in Form schuppiger Krystalle erhalten. Durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff, Filtriren und Abdampfen gewinnt man salzsaures Xylidin, aus dem durch Destillation mit trockner Soda das Xylidin gewonnen wird. Besser aber gelingt die Reduction nach Béchamp's Methode mit Eisenfeile und Essigsäure, Zusatz von Natronlauge und Abdestilliren des Alkaloids aus einer Kupferblase. Um es zu reinigen, stellt man das salzsaure Salz dar und fällt die Base daraus durch Kali.

**Eigenschaften und Zusammensetzung.** Es ist eine farblose, an der



Luft sich bräunende Flüssigkeit, die in Wasser unter sinkt und einen Siedepunkt zwischen 214 u. 216° C. hat (A. W. Hofmann u. Martius geben 212° C. an).

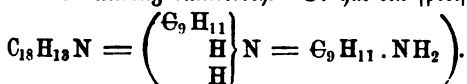
Seine Zusammensetzung ist  $C_{16}H_{11}N = \left( \begin{array}{c} C_8H_9 \\ H \\ H \end{array} \right) N$  oder  $(C_8H_9.NH_2)$  Amidopyrol.

Das schwefelsaure Salz ist nach Deumelandt nicht krystallisirbar, die oxalsauren und salpetersauren Salze krystallisiren in weißen, seidenglänzenden Blättchen. Es ist durch A. W. Hofmann und Martius wahrscheinlich gemacht worden, daß dies aus dem Theer gewonnene Xylidin als Dimethylphenylamin,  $C_{12}H_5(C_2H_5)_2N = C_6H_3(C_2H_5)_2NH_2$ , zu betrachten ist, weil der damit isomere Körper, das Aethylphenylamin,  $C_{12}H_5(C_2H_5)N = (C_6H_4(C_2H_5)NH_2)$ , das künstlich dargestellt wurde, zwar denselben Siedepunkt wie das Theerxylidin, sich aber ganz untauglich zur Hervorbringung von rothem Farbstoff zeigte, wozu das letztere mit Anilin gemischt vorzüglich brauchbar ist (s. Hofmann's Xylidinroth).

### Cumidin.

**Cumidin, Amidocumol**, entsteht aus dem Nitrocumol in ganz derselben 87 Weise wie das Anilin aus dem Nitrobenzol. Man verwandelt die durch Reduction gewonnene Base in das oxalsaure Salz, krystallisirt es um und zerlegt es mit Kalilauge.

**Eigenschaften und Zusammensetzung.** Das Cumidin ist blartig, frisch destillirt farblos, erstarrt aber in der Kälte zu quadratischen Tafeln. An der Luft wird es allmählig dunkelroth. Es hat ein specif. Gew. von 0,9526. Formel =



Die Salze des Cumidins sind in Alkohol löslich. Das salzsaure Cumidin, ein in großen, farblosen Säulen krystallisirendes Salz, löst sich ziemlich gut in Wasser, das schwefelsaure und salpetersaure Salz sind in Wasser weniger löslich.

Das aus Cuminsäure künstlich dargestellte Cumidin scheint zur Farberbereitung untauglich zu sein, ob dasselbe nicht identisch, sondern nur isomer mit dem Theercumidin ist, bedarf noch näherer Untersuchung.

### Fabrikmäßige Darstellung des Anilins des Handels.

Von sämmtlichen oben (S. 264 ff.) mitgetheilten Methoden der Umwandlung des 88 Nitrobenzols in Anilin (die Gewinnung aus dem Theer ist als die wenigst vortheilhafteste nie in industriellen Gebrauch gekommen) war diejenige, die von Béchamp grundzöglich angegeben wurde, lange Zeit hindurch die einzige in den Anilinfabriken als praktisch befriedigend erkannte. Noch jetzt ist sie die bei weitem häufigst gebrauchte. Man kann unter zahlreichen Modificationen, welche sich in der Hand des einz. lnen Fabrikanten ausgebildet haben, wesentlich zwei unterscheiden, die unter den Namen der französischen und der englischen bekannt sind. Die letztere hat gegenwärtig viel größere Verbreitung als die erstere.

Das französische Verfahren kennzeichnet sich gegenüber dem englischen

1. durch Vornahme des Reductions- und des Destillationsprocesses in getrennten Apparaten. 2. Durch Anwendung freien Feuers für das Abdestilliren des gebildeten Anilins. 3. Durch Zugabe größerer Menge Essigsäure.

Es werden nach diesem Verfahren angewandt: auf 100 Theile Nitrobenzol 60 bis 65 Theile Essigsäure des Handels und 150 Theile Eisendrehspähne von mittlerer Größe. Der Reductionsapparat ist ein stehender, gußeiserner Cylinders, in dessen Deckel gut verschließbare Oeffnungen für Einführung der Materialien und ein Abzugsrohr für entweichende Gase und Dämpfe angebracht ist. Dieses steht mit einem Kühlapparate in Berührung und steigt an, damit die condensirten Dämpfe zurückfließen können. Ferner ist am unteren Ende des Cylinders nahe dem Boden eine dicht schließende Thür angebracht zum Entfernen des Productes der Reaction, und endlich steckt in der Mitte des Deckels in dichter Fiderung eine eiserne Axe, an deren unterem Ende horizontale Arme sitzen und die am oberen Ende, sei es durch einen Mechanismus oder einfache Kurbel für Menschenhand in drehende Bewegung versetzt werden kann und dazu dient, die Masse umzurühren.

Man trägt zuerst die Eisenspähne und das Nitrobenzol ein. Die Essigsäure wird zuweilen sämmtlich, zuweilen nur zur Hälfte, und die andere Hälfte nach 12 Stunden zugegeben. Nach Verlauf einer Stunde erfolgt eine starke Reaction unter Aufbrausen und Wärmeentwicklung. Ist diese vorübergegangen, so bewegt man die Masse etwas mit dem Rührer, wodurch die Reaction wieder beginnt. Dies wird so oft und in stärkerem Maße wiederholt, als die Reaction und Erwärmung nochmals eintritt. Für die ganze Operation braucht es 36 bis 48 Stunden. Die resultirende Substanz ist ein teigförmiges Gemenge überschüssigen Eisens, mit essigsaurem Eisen, Anilin, vielleicht noch Spuren von Nitrobenzol und Nebenproducten in geringerer Menge.

Diese Paste wird aus der unteren Thür gezogen, in Blechtröge gefüllt und diese werden in horizontal liegende, große, halbcylindrische Retorten, den Gasretorten ähnlich, gebracht, welche am Boden mit einer Backsteinschicht zur Vermeidung allzustarker Erhitzung armirt sind. Das Abzugsrohr ist am unteren Theil der Retorte angebracht und lenkt geneigt in ein Kühlrohr. Die Erhitzung wird nur mäßig betrieben, damit nicht Anilindämpfe an den zu heißen Retortenwänden sich zersetzen können. Das übergegangene Gemisch von Anilin und Wasser wird mit etwas Kochsalz versetzt, wodurch sich ersteres auf der Oberfläche abscheidet und leicht abgezapft werden kann.

Das englische Verfahren. Das Mischungsverhältniß der drei Ingredienzien ist: 100 Nitrobenzol, 200 Eisendrehspähne und 8 bis 10 (nach einigen und zugekommenen Mittheilungen sogar nur 5) Essigsäure.

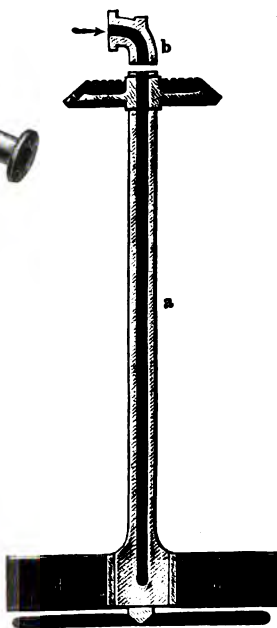
Die Verminderung der Essigsäure in so bedeutendem Maße beruht auf der Betrachtung, daß dieselbe Menge Essigsäure in ununterbrochener Folge mehremale ihre Functionen versehen kann. Durch Zusammentreten derselben mit metallischem Eisen wird Wasserstoff entwickelt, dieser wirkt reducirend auf Nitrobenzol, das gebildete Anilin zerlegt die Eisenacetate, die theils Drydul, theils durch reducirende Wirkung des Dryduls auf Nitrobenzol Drydsalze sind, schlägt die Basen wieder und verbindet sich mit Essigsäure. Das Anilinacetat wird in Gegenwart metalli-

schon Eisens wieder zerlegt unter Freiwerden des Anilins und nochmaliger Einwirkung der Essigsäure auf das Eisen u. s. f.

Der Apparat für die Reduktion und Destillation ist in Fig. 60 und 61 dargestellt. Er besteht aus einem stehenden, gußeisernen Cylinders von 1000 bis Fig. 60.



Fig. 61.



2000 Liter Inhalt. Häufig vorkommende Dimensionen sind 1 Meter Durchmesser auf 2 Meter Höhe. Der Deckel ist auf dem flantschenartig vorspringenden Rande aufgeschraubt. In demselben sind einige Oeffnungen für das Eintragen der flüssigen Materialien angebracht und außerdem ist der Hut oder Hals *e*, der für das Entweichen der Dämpfe dient, darauf befestigt. In der Mitte des Deckels ist eine Oeffnung für die Ase *a*, die in Fig. 61 gesondert gezeichnet ist. Sie ist hohl. Oben trägt sie ein konisches Zahnrad und über diesem den Ellbogen *b*, unten nächst

der Oeffnung *d* ist die Rührvorrichtung angebracht. Das konische Rad an der Axe greift in einen konischen senkrechten Trieb und dieser sitzt auf einer Axe, die zugleich eine Riemenscheibe trägt, durch welche der Rührer *ad* bewegt werden kann. Die obere Seite *c* steht mit einem Dampfkessel in Verbindung, so daß man in den unteren Theil des Cylinders Dampf einströmen lassen kann. An den Wänden des Cylinders befinden sich noch zwei Oeffnungen, die eine gegen den oberen Rand hin, *f* für das Eintragen des Eisens und *g* für das Herausziehen des Rückstandes. Man trägt gewöhnlich zuerst das Eisen und die Essigsäure in den Cylinder ein und fügt einen kleinen Theil des Nitrobenzols, etwa 20 Kilogramm, hinzu. Es beginnt eine kräftige Reaction; sobald sie aufgehört hat, wird der Rührer in Bewegung gesetzt und man öffnet zugleich den Hahn, damit Dämpfe einströmen können. Der Rest des Nitrobenzols wird aus einem höher stehenden Gefäß durch eine gebogene Röhre einfließen gelassen. Andere Fabriken tragen das sämmtliche Nitrobenzol und Eisen ein und lassen die Essigsäure allmählig nachfließen. Es beginnt, sobald der Dampf einströmt, das Abdestilliren des Anilins. Da zu Anfang noch unreducirtes Nitrobenzol übergehen könnte, wird entweder, wie bei dem beschriebenen französischen Verfahren, Sorge getragen, daß die zuerst übergehenden Dämpfe condensirt werden können und zurücklaufen müssen, wozu außer *e* ein zweites aufsteigendes Abzugsrohr vorhanden sein mußte, das später abgesperrt werden kann (vgl. oben die Einrichtung von Kremer), oder man leitet die Dämpfe zuerst durch *e* in einen zweiten ähnlichen Apparat, wo das noch unzerlegte Nitrobenzol derselben Einwirkung des Eisens und der Essigsäure nochmals ausgesetzt wird. Es geht indeß nur ganz zu Anfang und bei der ersten zuweilen stürmisch verlaufenden Einwirkung der drei Körper auf einander Nitrobenzol über. Ein hinreichend genaues Kennzeichen, ob das Destillat noch Nitrobenzol enthält, besteht darin, daß man aus dem Abzugsrohr der Dämpfe eine kleine Menge der condensirten Flüssigkeit sammelt und diese mit etwas verdünnter Salzsäure versetzt. Wird sie dadurch ganz klar, so ist Nitrobenzol nicht vorhanden. Die Dampfmenge wird so regulirt, daß auf 1 Theil Anilin ungefähr 14 Gewichtstheile Wasser sich condensiren. Es erscheint vortheilhaft, aus diesen Wassern das darin enthaltene Anilin, was gewöhnlich bis zu  $\frac{1}{2}$  Proc. betragen soll, nicht durch Kochsalz abzuschcheiden, sondern das Condensationswasser immer wieder zum Speisen des Kessels zu nehmen, wodurch das Anilin immer wieder in den Kreislauf der Operation eingeführt wird. Freilich ist diese Methode nur dann zulässig, wenn der Generator nur für diesen Proceß Wasser zu liefern hat.

In dem Widerstreit der Meinungen, ob das Anilin durch Wasserdampf vollständig abgetrieben werden könne, oder ob eine besondere Vorrichtung für das Abdestilliren vorzuziehen und zur verlustlosen Gewinnung des Anilins eine höhere Temperatur anzuwenden sei, scheint diejenige obzuziegen, die den Dampf (der als Behälter für die Anilindämpfe und als Heizmittel zugleich dient) für ganz ausreichend hält. Es ist, wie uns versichert wird, in einigen Anilinfabriken mit gutem Erfolg die Anwendung der Essigsäure ganz unterdrückt und diese, nach dem Vorgang von Brimmeyr (s. oben S. 265) durch wenig Salzsäure ersetzt worden. Der beschriebene Apparat sei beibehalten. Ob im Verfahren selbst starke Abweichungen stattfinden, ist nicht bekannt.

Die Eigenschaften des Anilins des Handels müssen natürlich mehr 89 oder weniger von denjenigen des reinen Anilins abweichen.

Es ist oben Seite 248 angegeben worden, daß man unter den Benzolen des Handels unterscheidet hochgräbige und tiefgräbige, erstere mehr, letztere weniger von den höheren Homologen des Benzols enthaltend. Man verarbeitet die einen wie die anderen nach dem heutigen Zustande dieser Industrie zu Nitroproducten und diese zu Anilinen. Somit werden die einen Aniline reicher an Amidoderivaten der höheren Homologen des Benzols, also Amidotoluol, Xylidin u. s. w. sein, die anderen ärmer. Seit durch Hofmann gezeigt wurde, daß, wie wir unten bei der Farbstoffdarstellung näher erfahren werden, zur Erzeugung von Roth (sogenanntem Fuchsin) reines Anilin untauglich, sondern eine gewisse Menge Toluidin dazu nöthig ist, werden die hochgräbigen Benzole zu solchen Anilinen verarbeitet, die man aus angegebenen Grunde Rothaniline nennt. Die tiefgräbigen Benzole werden zu Anilinen umgewandelt, die hauptsächlich in der Darstellung des Blau und zur Gewinnung von Diphenylamin dienen. Wir haben also Aniline, die wenig Toluidin, Xylidin u. s. w. enthalten, von solchen, die mehr dieser höheren homologen Basen enthalten, zu unterscheiden. Wie Rosenstiehl dargethan hat, enthalten die Aniline des Handels nicht nur Toluidin, sondern auch ansehnliche Mengen von Pseudotoluidin. Da das Anilin bei  $182^{\circ}$ , das Toluidin und Pseudotoluidin bei  $198^{\circ}$  C., die höheren Homologe bei noch höheren Temperaturen siedend, könnte im Allgemeinen gefolgert werden, daß die bei höherer Temperatur siedenden Aniline die an Toluidin zc. reicheren seien. Diese Annahme ist jedoch nur unter einer Voraussetzung richtig, daß nämlich nicht Nitrobenzole und Nitrotoluole unzersezt bleiben und in das Anilin übergingen, denn diese Körper haben Siedepunkte von  $213$  bis  $237^{\circ}$  C. Es können dagegen auch, obschon das seltener ist, die entweder nicht nitriert gewesen, das Nitrobenzol verunreinigenden Kohlenwasserstoffe oder die aus den Nitroproducten regenerirten Körper Benzol zc. beigemengt sein, welche sämmtlich den Effect des Siedens bei etwas niedrigerer Temperatur hervorbringen müßten. Es kommen ferner vor die homologen Diamine, die aus der Reduction des Dinitrobenzols, Dinitrotoluols u. s. w. entstanden sind. Aceton findet sich in Anilinen ebenfalls zuweilen, namentlich in solchen, bei deren Destillation Kalt zugesetzt wurde. Endlich ist des Acetanilids und Acettoluidins zu gedenken, die sich, namentlich da, wo etwas mehr Essigsäure angewendet worden, bilden\*).

Ein großer Theil dieser Verunreinigungen läßt sich durch Rectification entfernen. Nimmt man diese vor, so soll Alles, was unter  $180^{\circ}$  C. sowie Alles, was über  $200$  bis  $204^{\circ}$  C. übergeht, beseitigt, und nur was zwischen diesen Temperaturgränzen destillirt, verwendet werden. Wenn man es nur mit einem Gemenge von Anilin und Toluidin zu thun hat, so bemerkt man nach der Gebrüder Depouilly Mittheilung, daß das Thermometer ein erstes Mal, wenn es bis  $187$  oder  $188^{\circ}$  C. gestiegen ist, und ein zweites Mal, wenn es  $192$  bis  $193^{\circ}$  C. erreicht hat, stationär bleibt. Es entspricht das im ersteren Falle übergehende Destillat einem

\*) In dem Capitel über Erkennung, Prüfung und Werthbestimmung der Farbstoffe und der in der Färberei gebräuchlichen Materialien wird ausführlich von der Anilinprüfung die Rede sein.

Gemische von 2 Äquivalenten Anilin und 1 Äquivalent Toluidin, das zweite einem Gemenge von 2 Toluidin und 1 Anilin.

Dieser Umstand schon beweist, daß es mit Schwierigkeiten verbunden sein muß, die beiden Alkaloide aus dem Kohanilin durch fractionirte Destillation abzuscheiden. Auch das Umbestilliren und fractionirte Auffangen der Destillate des rohen Nitrobenzols ist mit Mühe und Verlust verbunden, deshalb ist bis zu den Kohlenwasserstoffen zurückzugehen, d. h. ein möglichst reines Benzol und Toluol zu erzielen, wenn es Aufgabe wird, reines oder fast reines Anilin und Toluidin darzustellen. Dieses Ziel, vom theoretischen Standpunkte für die Theerfarbenfabrikation schon lange als das Richtige erkannt, und gegenwärtig um so beachtenswerther, als die Rolle des Pseudotoluidins anfängt als bedeutend erkannt zu werden, ist von Coupier in Passy bei Paris seit einigen Jahren mit gutem Erfolg erstrebt (siehe oben Seite 251).

---

Die aus dem Anilin und seinen Homologen entstehenden Farbstoffe\*).

### Rothe Farbstoffe.

90 **Geschichtliches.** Die erste Beobachtung einer Farbenreaction des Anilins gehört Runge in Berlin an, der im Jahre 1834 schon angab, daß dasselbe (sein Anhol, siehe oben bei Anilin) mit Chlorkalk blaue, violette und ponceaurothe Färbungen liefert. A. W. Hofmann beschreibt im Jahre 1843 einige von ihm beobachtete Reactionen des Anilins mit Salpetersäure: blaue, gelbe und scharlachrothe Producte. A. Ratanfon bespricht im Jahre 1856 die Bildung einer intensiv rothen Flüssigkeit beim Erhitzen von Anilin mit Chlorelayl in zugeschmolzenen Röhren bis 200° C. A. W. Hofmann hat am 20. September 1858 der französischen Akademie und vorher schon der königlichen Gesellschaft in London mitgetheilt, daß Kohlenstoffdichlorid bei einer Temperatur von 170 bis 180° C. in geschlossener Röhre auf Anilin einwirkend, eine Reihe von Körpern liefert, die mit Alkohol eine tief carmoisinrothe Lösung darstellen. Diese Beobachtungen waren in verschiedenen chemischen Zeitschriften und in den Handbüchern von Berzelius und von Gerhard mitgetheilt worden, eine Thatsache, die zur deutlicheren Kennzeichnung der Verdienste Späterer von Wichtigkeit ist.

---

\* Man könnte in diesem wie in den beiden vorangehenden Capiteln eine chemische Eintheilung zu Grund legen, d. h. die abzuhandelnden Materien nach Maßgabe ihrer Zusammensetzung ordnen, ferner die industrielle Darstellung von dem mehr wissenschaftlich chemischen Theil trennen. Gründe der Praxis und Uebersichtlichkeit bestimmen aber dazu, einen anderen Weg einzuschlagen. Um eine fragliche Farbsubstanz leichter zu finden, sind diese nach ihrem äußeren Erscheinen in rothe, violette u. s. w. eingetheilt worden, da ferner die Partthe wissenschaftlicher Untersuchungen in der Ausdehnung, die wir ihr geben dürfen, zurücktritt gegenüber dem großen Material an technischen Erfahrungen, erschien es zweckmäßig, die ersteren an den Faden der letzteren anzuknüpfen.

Am 8. April 1859 nahm das Lyoner Fabrikgeschäft Gebrüder Renard und Franc in Frankreich ein Erfindungspatent auf ein von Em. Verguin für größeren Maßstab geeignet gefundenes Verfahren zur Darstellung rothen Farbstoffes aus Anilin. Er bediente sich des Zinnchlorids, arbeitete im Uebrigen ganz in ähnlicher Weise, wie Hofmann in der Beschreibung seiner Versuche es angab.

Dem ersten Patente sind bald fünf Zusatzpatente des gleichen Hauses gefolgt, in welchen Sulphate, Nitrate, Bromüre, Jodüre, Fluorüre, Chlorate von Zinn, Quecksilber, Uran, Aenderthalbchlorkohlenstoff, Iodoform als wirksame Substanzen zur Umwandlung des Anilins in Farbstoff genannt sind, die aber anderentheils dienen sollen, um festzustellen, daß man sich das Product habe patentiren lassen und daß dieses immer dasselbe sei, welchen Weg der Reaction man auch einschlage, wenn nur der Erfolg eine Oxydation ist. Es wurde in dem fünften Zusatzpatente manches über das Verhalten und die Constitution des rothen Farbstoffes (dem man inzwischen um seiner Aehnlichkeit mit der Farbe der Fuchsiablüthe willen den Namen „Fuchsin“ gegeben hatte) angegeben, was sich bei späteren genaueren wissenschaftlichen Arbeiten als richtig erwies, z. B. daß der Körper (den Andere für eine Säure erklärten) eine Basis enthalte, daß er je nach der Sättigung mit Salzsäure rothe oder gelbbraune Salze gebe u. s. w., während ihm eine Zusammensetzung zugeschrieben wurde, die irrig ist.

Man kann hiernach nicht im Unklaren sein, wem die Entdeckung des rothen Farbstoffes im wissenschaftlichen Sinne zugeschrieben werden muß. Spricht man in industrieller Auffassung Verguin das Verdienst zu, aus jenen Reactionen ein gegenwärtig über die ganze civilisirte Welt verbreitetes technisches Product geschaffen zu haben, so erfordert die Billigkeit, zu sagen, daß er auch in dieser Beziehung nicht ohne Vorgänger ist, die jedoch weder in ihren Mitteln zur Darstellung des Farbstoffes noch in der Ausbeutung der Entdeckung so glücklich waren wie die Patentträger für das Verguin'sche Verfahren. Es wurde nämlich am 1. December 1858 von Roquencourt und Dorot ein französisches Patent genommen, um aus Anilin eine rothe Farbe, für Färbung künstlicher Blumen vorzüglich geeignet darzustellen. In der Patentbeschreibung heißt es wörtlich: Wir haben diesen Farbstoff entdeckt und dargestellt durch Einwirkung von Chromsäure auf Anilin, bemerken aber, daß diese Oxydation durch jedes der in der Chemie gebräuchlichen Oxydationsmittel erhalten werden kann.

Es war, wenn auch nicht ohne Widerspruch, von den meisten Chemikern, die sich mit dem Studium dieser Reactionen beschäftigten, die Meinung ausgesprochen worden, daß das Wesen des Processes eine Oxydation sei, indem sie constatirten, daß die Zinnoxyd- oder Quecksilbersalze bei demselben eine Reduction erfahren. Diesen Beobachtungen folgte eine lange Reihe von Vorschlägen zur Fuchsin-darstellung, für die in ihrer großen Mehrzahl in Frankreich oder in England Patente genommen wurden. Es empfehlen:

Greville Williams (großbritannisches Patent, 30. April 1859) übermangensaures Kali.

Dav. Price (großbritannisches Patent, 25. April 1859, französisches Patent, 12. November 1859) Bleisuperoxyd.

Durand (Mittheilung von A. Schlumberger an die soc. industr. de Mulhouse, 23. October 1859) auf 100 Theile Anilin 60 Theile salpetersaures Quecksilberoxyd.

Gerber Keller (französisches Patent, 29. October 1859 und verschiedene Zusätze) alle möglichen Salze und basischen Metalloxyde, worunter er das salpetersaure Quecksilberoxyd als das bestgeeignete Mittel erklärt.

S. Medloc (großbritannisches Patent, 18. Januar 1860) Arsensäure.

Ch. Lauth und Depouilly (großbritannisches Patent, 24. Januar 1860) Salpetersäure.

Nicholson (großbritannisches Patent, 26. Januar 1860) Arsensäure.

G. Williams (großbritannisches Patent, Januar 1860) gewisse Amylverbindungen, z. B. Jodamyl.

Girard und De Laire (französisches Patent, 26. Mai 1860) Arsensäure.

S. Caro und J. Dale (großbritannisches Patent, 26. Mai 1860) salpetersaures Bleioxyd.

Jul. Perroz (Repert. de chim. appliquée, Juli 1860) Furfuroil.

R. Smith (großbritannisches Patent, 11. August 1860) Antimonchlorid.

Gingon (französisches Patent, 13. December 1860) Einströmen gewisser Gase, wie Chlor, in weingeistige Lösungen von Anilinsalzen.

Monnet und Dury (Moniteur scientifique, 15. Januar 1861) zweifach Chlorkohlenstoff. (Beweis, daß Hofmann's Verfahren im Großen ausführbar.)

Méne (Moniteur scientifique, 15. Mars 1861) Stioxydgas und darauf folgender Zusatz einer Säure.

J. Stark (Bulletin de la societ. industr., Juillet 1861) Ferrocyankalium und eine Säure.

Ch. Lauth (Moniteur scientifique, 1. Juillet 1861) Nitrobenzol und Zinnchlorür, Jodsäure, Jodkalium.

Laurent und Casthelaz (Sol) (französisches Patent, 10. December 1861) Nitrobenzol, Eisenspähne und Salzsäure.

Delvaux (französisches Patent, 18. December 1861) Salzsäure (spätere Zusätze schreiben Erhitzen eines Anilinsalzes mit Sand u. s. w. vor).

E. Jacquemin (Mémoire pour Mess. Depouilly frères et Cie. contre Mess. Renard frères et Franc) schwefelsaures Eisenoxyd.

D. Dawson (1863) Arsensäure (in vorgeschriebener Verdünnung).

Es sind noch jahrelang nach den ersten Versuchen der Fuchsinfabrikation neue Verfahren oder Modificationen der älteren publicirt worden. Manche derselben, wie mehrere der oben angeführten, tragen den Stempel der Unbrauchbarkeit für die Praxis auf der Stirn. Diese mit den anderen sind sämmtlich, wenn je in Gebrauch gekommen, wieder verlassen worden, indem sie leider demjenigen Platz machen mußten, das unter anderem Gesichtspunkt große Bedenken erregt: der Anwendung der Arsensäure. Gewöhnlich bezeichnet man dies Verfahren als das Girard De Laire'sche oder Medloc'sche, obschon, wie oben gezeigt ist, Andere, wie Gerber-Keller und Nicholson, gleichzeitig, vielleicht selbst früher auf die Arsensäure als das ergiebigste Oxydationsmittel gestoßen sind. Das Verfahren von Girard und De Laire ist (mit deren Methode für die Darstellung von



Anilinblau) in Frankreich von Gebrüder Renard und Franc in Lyon angekauft worden. Dasjenige von Medloc in London erwarb die dortige große Fuchsinfabrik Simpson, Maule und Nicholson. In Frankreich ist die Production des Fuchsin in den Händen der genannten Patentnehmer oder vielmehr deren Rechtsnachfolger, der „société de Fuchsine“ in Lyon, monopolisirt. Weder die Arsensäure noch ein anderes der empfohlenen Oxydationsmittel darf zur Fuchsin-darstellung ohne die Concession der Patentbesitzer gebraucht werden. In Großbritannien dagegen ist diese Industrie seit 14. Januar 1865 freigegeben, nachdem bei Anlaß eines Rechtsstreites zwischen dem Hause Simpson, Maule und Nicholson und dem Fabrikanten chemischer Producte Holliday in Gubbersfield der oberste Gerichtshof das Medloc'sche Patent wegen einer darin enthaltenen unrichtigen Angabe für ungültig erklärt hat.

**Die Fabrikation des gewöhnlichen Anilinroth (Fuchsin).** Fuchsin 91 ist der im Gewerbeleben verbreitetste Name für das Anilinroth. Es sind aber eine Menge anderer gleichzeitig im Gebrauch: Azalein, Magentaroth, Solferinoroth, Chyralin, Rosein, Erytrobengin, Anilinroth, um der zu Verwechslungen Anlaß gebenden wie Rubianil, Farnalin nicht zu gedenken.

Von den Chemikern ist allgemein adoptirt der Name Rosanilin, den A. W. Hofmann für die in den verschiedenen Fuchsinarten von ihm aufgefundenen Basen einführte. Die Fuchsine des Handels sind demnach als mehr oder minder reine Rosanilinsalze anzusehen.

#### a. Anwendung von Arsensäure.

92

Die Arsensäure wird jetzt fast allgemein zur Fuchsinerzeugung angewandt. Die Fabrikation zerfällt 1. in Darstellung der Schmelze, 2. Ausziehen des gebildeten Farbstoffes aus derselben, dem sich 3. das Reinigen und Krystallisiren derselben anschließt.

**Darstellung der Schmelze.** Das Mischungsverhältniß der drei Körper, durch deren Einwirkung auf einander das Fuchsin entsteht, ist nicht überall das gleiche.

Das ursprüngliche Patent von Girard und De Laire schreibt vor: 12 Theile wasserfreier Arsensäure und 12 Theile Wasser werden gemischt und nachdem, durch Umrühren unterstützt, die Lösung ganz gleichmäßig geworden, werden 10 Theile Anilin (des Handels) zugefügt.

Nach Medloc's Patent sind zu mischen 2 Theile Anilin auf 1 Theil trockner Arsensäure (ohne Wasser) und bis zum Siedepunkt (des Anilins?) zu erhitzen.

Dawson nimmt Arsensäure, welche 23 Proc. Wasser enthält, und giebt zu derselben ein Aequivalent Anilin des Handels. Es bildet sich hierbei weißes, krystallinisches, arsensaures Anilin, das mit Wasser versetzt der Erwärmung ausgesetzt wird.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen diesen und den neueren Vorschriften besteht, abgesehen von den Mengeverhältnissen, nur darin, daß in letzteren von Anwendung fester Arsensäure und Lösen derselben in Wasser abgegangen ist, und man

sich einer syrupdicken, wasserhaltigen Arsensäure bedient, die gegenwärtig in diesem Zustande sich im Handel befindet.

Ein in vielen Fabriken gebräuchliches Verhältniß ist für 100 Anilin 160 Arsensäure von 76° B<sub>é</sub>. Diesem sehr nahe kommt die Angabe, daß auf 20 Gewichtstheile syrupdicker Arsensäure 12 Gewichtstheile Anilin zu nehmen seien.

Perkin nennt als das in englischen Fabriken gebräuchliche Verhältniß: 1 Gewichtstheil käufliches Anilin auf 1,5 Gewichtstheile flüssiger Arsensäure von 75 Proc. Gehalt an wasserfreier Säure.

In dem französischen officiellen Rapport über die Industrieausstellung von 1867 berichten A. W. Hofmann, Girard und De Laire, daß auf 800 Kilogramm Anilin des Handels 1370 Kilogramm gelöster Arsensäure von 72 Proc. Gehalt an wasserfreier Säure genommen werden, was annähernd auf 2 Molekül Anilin 1 Molekül wasserfreier Arsensäure ( $As_2O_5$ ) und 5 Molekülen Wasser entspricht.

Was zunächst die Beurtheilung der richtigen Menge der Arsensäure gegenüber der des Anilins betrifft, so hat man überall die Wahrnehmung gemacht, daß erstere in dem Verhältniß, das in den letztgenannten beiden Vorschriften festgehalten wird, reichlich genug vertreten ist. Ein theoretischer Anhaltspunkt, den H. Schiff für Vermehrung derselben aufgefunden zu haben glaubte, findet weder in der Praxis noch in der heute geltenden Theorie der Anilinotbildung eine Stütze.

Es entzieht sich, auch bei starker Vermehrung der Arsensäure, immer ein Theil des Anilins der Einwirkung, und es ist aus diesem Grunde der Apparat so eingerichtet, daß dasselbe in Dampfform entweichend, condensirt und aufgefangen werden kann.

Die Menge des Wassers, welche der Arsensäure zuzusetzen ist, bestimmt sich nur nach der Rücksicht, daß die Lösung auch bei Temperaturenniedrigung nicht Krystalle ausscheidet, dies ist auch in Wintertälte bei der 72 procentigen Lösung nicht der Fall.

Das anzuwendende Anilin muß eine gewisse Menge Toluidin enthalten, um zur Fuchsinbildung tauglich zu sein, wie wir unten bei der Erörterung der Theorie der Rosanilinbildung sehen werden. Diese Theorie erfordert 2 Moleküle Toluidin auf 1 Molekül Anilin. Aniline des Handels, die so viel von der Base des höheren homologen Kohlenwasserstoffs enthalten, kommen aber nicht vor. Wir werden bald erfahren, daß während des Processes immer Anilin entweicht, daß also ein an Toluidin reicherer Rückstand der Reaction unterworfen bleibt. Immerhin leitet sich aus den theoretischen Betrachtungen die Nothwendigkeit ab, ein bei höherer Temperatur siedendes Anilin zur Rothherzeugung anzuwenden.

Die Arsensäure wird gewöhnlich nicht von den Farbenfabriken selbst gemacht, sondern wie das Anilin von anderen Geschäften geliefert und zwar gegenwärtig gewöhnlich in Syrupform.

Für die Darstellung der Arsensäure sind zwei Wege in der Praxis gebräuchlich.

1. Man läßt Salpetersäure auf pulverige arsenige Säure (Giftmehl) einwirken. Es erfolgt dabei Entwicklung von Stickoxyd, das durch Verührung mit Luft, Sauerstoff und Wasser wieder in Salpetersäure umgewandelt wird. In diesen Reactionen liegt der Weg vorgezeichnet, mit einem Äquivalent Salpetersäure, die immer wieder hergestellt wird, viel größere Mengen von arseniger Säure als

einem Aequivalent derselben entspricht, in Arsensäure zu verwandeln. Wird die Einwirkung der Salpetersäure auf die arsenige Säure in einem thönernen Ballon vorgenommen und die entwickelten Gase durch weite Röhren und durch eine Reihe von Ballons geführt, welche die Construction der Woulff'schen Flasche haben und zum Theil mit Wasser und arseniger Säure gefüllt sind, so daß die gasförmigen Producte über diese hinstreichen können, so wird das Sticcorhd in den letzten Flaschen fast ganz verschwinden. Um es noch vollständiger zu absorbiren, d. h. in verdünnte Salpetersäure zu verwandeln, wird es vor dem Austreten in die freie Luft noch durch einen kleinen Cokesthurm geführt, in dem es herabträufelndes Wasser und Luft antrifft. Dadurch wird auch eine zu große Belästigung der Nachbarschaft durch die austretenden Gase vermieden. Bei Anwendung einer Salpetersäure von 1,35 specifischem Gewicht bedarf es nach E. Kopp keiner Erwärmung. Aber auch verdünnte Salpetersäure verwandelt die arsenige Säure beim Kochen in Arsensäure. Der Inhalt der Woulff'schen Flaschen ist ein Gemenge von arseniger, Arsensäure, Salpetersäure und vielleicht salpetriger Säure. Man bringt ihn successiv in die Entwicklungsflasche und erwärmt unter Salpetersäurezusatz. Daß hierdurch an Salpetersäure wesentlich gespart wird, ist einleuchtend. Die gebildete Arsensäure hält stets etwas Salpetersäure zurück, die erst bei größerer Concentration entweicht, was oft unter gleichzeitiger Zersetzung geschieht, da auch noch Spuren arseniger Säure vorhanden sein können, die erst bei stärkerer Concentration oxydirt werden. Die Eindampfung hat deshalb ebenfalls in geschlossenen Gefäßen mit Abzugsrohr für die entwickelten Gase, die wie oben benutzt werden können, zu geschehen. Das Sticcorhd kann, wenn dazu Gelegenheit gegeben ist, auch in der Bleikammer für Schwefelsäurefabrikation verwendet werden.

Ein anderer Weg zur Umwandlung der arsenigen Säure in Arsensäure beruht auf der wohl zuerst von Bergmann beobachteten Thatsache, daß erstere durch einen Chlorstrom in Gegenwart von Wasser in letztere umgewandelt wird. J. Girardin machte den Vorschlag der Anwendung in größerem Maßstab. Man kann so verfahren, daß man die pulverige arsenige Säure in starker Salzsäure löst und Chlorgas einleitet, welches rasch aufgenommen wird und die Umwandlung schnell vollbringt. Oder man suspendirt arsenige Säure in Wasser und leitet einen Chlorstrom durch dasselbe. In diesem Falle wird die Oxydation viel langsamer bewerkstelligt, und es entweicht immer etwas freies Chlor, ohne eingewirkt zu haben. Deshalb wird bei letzterem Verfahren eine Reihe von Woulff'schen Ballons angebracht, durch welche das Chlor strömt, so daß es, bis es zum letzten derselben gelangt, vollständig absorbirt ist. Die Einrichtung muß so getroffen sein, daß der Ballon, der dem ganz frischen Chlorstrom ausgesetzt ist, gewechselt, und der mit frischer arseniger Säure gefüllte an die letzte Stelle gebracht werden kann. Oder es sind die Flüssigkeiten in der Weise zu wechseln, daß, wenn im Ballon 1 die Reaction vollendet ist, der Inhalt von 2 nach 1, der von 3 nach 2 u. s. w. gebracht wird, um in dem letzten Ballon frische arsenige Säure einzuführen. Man erhält im ersten Ballon ein Gemisch von wässriger Arsensäure und Salzsäure. Letztere wird durch Destillation ausgetrieben und wird fast gänzlich verschwunden sein, bis die Flüssigkeit auf einen Gehalt von 72 bis 75 Procent wasserfreier Arsensäure gebracht ist.

Ob die Arsenfäure frei von arseniger Säure ist, ob also das Chlorhindurchleiten abgestellt werden kann, läßt sich am einfachsten erkennen durch Sättigen einer kleinen Probe mit Natriumcarbonat und Versetzen derselben mit einigen Tropfen einer Lösung von zweifach chromsaurem Kali. So lange diese noch grün wird, ist noch arsenige Säure vorhanden.

Man hat mehrfach versucht, die Rückstände von der Fuchsinbereitung, die aus den Natron- oder Kalisalzen der arsenigen und Arsenfäure nebst färbenden Verunreinigungen bestehen, und welche dem Fabrikanten sehr lästig werden können, aufzuarbeiten und Arsenfäure daraus herzustellen, soviel bekannt, ist dies aber als unökonomisch wieder überall aufgegeben.

Die „Kochschmelze“, welche durch Einwirkung der Arsenfäure auf das künstliche Anilin entsteht, wird immer in gußeisernen Retorten dargestellt.

Ein vielfach gebrauchter Apparat, namentlich in Fabriken dienend, die nicht in sehr großem Maßstabe arbeiten, ist in Fig. 62 dargestellt.

a ist ein gußeiserner Kessel, der in einen Herd für freies Feuer eingesenkt ist. Der ebenfalls gußeiserne Deckel ist mit Klemmschrauben auf dem vorstehenden Rande des Kessels festgehalten. Die Fuge wird mit einem passenden Lutum

Fig. 62.



gedichtet. In der Mitte des Deckels steht eine bis zum Kesselboden reichende und dort in einer Pfanne ruhende eiserne Ase, an deren unterem Ende eine Rührvorrichtung festsetzt, während sie oben ein konisches Zahnrad trägt, in welches ein ebenfalls konisches Getriebe eingreift, das von einer Kurbel aus mit der Hand gedreht werden kann und den Rührer in Bewegung setzt. Im Deckel ist ferner angebracht eine Oeffnung, um ein Thermometer einzusetzen, sowie gewöhnlich noch eine zweite, um von Zeit zu Zeit Probe zur Beurtheilung des Verlaufs der Reaction ziehen zu können. Endlich ist im Deckel angebracht eine retortenhals-ähnlich gebogene Abzugsröhre, die mit einem Kühlrohr beliebiger Form in Ver-

bindung steht. Der Durchmesser eines solchen Kessels ist ungefähr 1 bis 1,2 Meter und seine Tiefe hat ziemlich dasselbe Maß. Nachdem die Materialien eingetragen und durch den Rührer innig gemischt sind, wird langsam geheizt. Die Temperatur ist zwischen 160° und 180° C. zu erhalten und häufigeres Umrühren nicht zu verkümmern. Es gehen durch *a* zuerst Wasserdämpfe dann mit den Wasserdämpfen Anilindämpfe und zuletzt nur Anilindämpfe ab. Es ist zweckmäßig, die Condensation derselben außerhalb des Kesselraumes vorzunehmen, da immer etwas Anilin verdunstet, das nachtheilig ist für die Arbeiter, die beim Kessel beschäftigt sind. Entweder an der Menge des abdestillirten verdichteten Anilins oder durch die mit einem Eisenstab gezogene Probe erkennt man, ob der Proceß beendet ist. Derselbe wird immer 3½ bis 5 Stunden in Anspruch nehmen. Der Deckel des Kessels wird abgehoben, was durch einen Krahn geschehen kann, da er ziemlich schwer ist, und die Schmelze nach dem Erkalten herausgeschöpft.

Große Vorzüge gegenüber diesem Apparate hat der neueste in den großen Fuchsinfabriken angewendete. Er besteht aus einer cylindrischen eisernen Retorte von 2500 Liter Inhalt, in deren Mitte eine senkrechte Ase angebracht ist, an welcher die Arme des Rührers sitzen und welche von oben durch Elementarkraft beständig, so lange der Proceß geht, gedreht wird. Entweder ist die Ase hohl wie bei Fig. 60 für Anilinfabrikation und das von ihr gebildete Rohr steht mit einem Dampfkeffel in Verbindung, oder es ist parallel mit ihr eine Röhre angebracht, die durch den oberen Theil des Kessels eingeführt ist und bis auf dessen Boden reicht. Am Deckel befindet sich ferner eine Oeffnung mit Hahn, durch die heißes Wasser eingefüllt werden kann, und ein Mannloch, das zum Eintragen des Anilins und der Säure und zum Reinigen des Apparates dient, ferner ein Sicherheitsventil, endlich der Hals zum Abführen der Dämpfe. Am unteren Theile des Apparates ist eine weite mit Hahn versehene Ablaufröhre angebracht. Es werden 800 Kilogramm hochgrädiges Anilin und 1370 Kilogramm Arsensäure von 72 Proc. Gehalt an trockner Säure eingeführt. Der Hals der Retorte verläuft in ein Kühlrohr. Man beginnt zu feuern, läßt die Temperatur aber nie über 190°, höchstens 200° C. steigen. Die Operation dauert 8 bis 10 Stunden. Es gehen Wasser- und Anilindämpfe über, die sich condensiren und deren Volumen gemessen werden kann. Sobald 800 Liter Flüssigkeit in der Vorlage gesammelt ist, wird mit Feuern aufgehört; die vorhandene Hitze reicht hin, um das noch vorhandene freie Anilin überzutreiben. Es werden etwa 850 Liter übergehen, in welchen 440 Kilogr. Anilin und 410 Kilogr. Wasser enthalten sind. Das Anilin wird von dem Wasser durch Kochsalzzusatz getrennt. Während der Zeit des Abkühlens der Retorte ist das Umrühren des Inhalts kräftig fortzusetzen. Nachdem kein Anilin mehr übergeht, läßt man Wasserdampf einströmen, der noch etwas Anilindampf mit sich fortreißt. Sobald dies aufgehört hat, läßt man allmählig heißes Wasser zulaufen, um die Masse zu durchnässen, was durch gelindes Feuern unter der Retorte befördert wird. Nach etwa einer Stunde werden die Ausflußhähne geöffnet und es wird die noch flüssige Masse durch Blechkannel in die Lösungstonnen geleitet.

Es wird durch diesen Apparat nicht nur an Arbeitern gespart, indem vier Mann in einem Tage 2000 Kilogramm Rohschmelze machen können, sondern er

bedarf auch weniger Brennmaterial als der frühere. Bei diesem oben beschriebenen Apparate ist das Wegheben des Deckels nöthig, was an sich schon eine beschwerliche Arbeit ist. Es steigen aber aus dem geöffneten Gefäß stets Anilindämpfe auf, die lästig und gesundheitsnachtheilig sind.

Die Hauptsache aber ist, daß das Herausnehmen der breiigen Rohschmelze umgangen wird, indem beim neuen Apparat der Arbeiter gar nicht mit ihr in Berührung kommt. Diese Arbeit und das beim ersten Verfahren nöthig werdende Pulvern der erstarrten Rohschmelze können, wenn nicht größte Sorgfalt für Reinhaltung der Haut der Arbeiter durch oft wiederholte laue Bäder gehandhabt wird, für diese sehr unheilvoll werden, indem sich Hautausschläge und Geschwüre bilden.

Wo nach dem früheren Verfahren gearbeitet wird, ist eine wichtige Vorsicht die, daß der Mahlapparat (gewöhnlich nach dem Princip der Kaffeemühle construirt) in einem wohl abgeschlossenen Raume sich befinde, so daß der am Kurbelgriff drehende Arbeiter nicht dem unvermeidlichen Staube ausgesetzt wird.

**93 Das Ausziehen des Farbstoffes aus der Rohschmelze hat, wie aus Obigem hervorgeht, entweder aus der starren gepulverten Masse oder aus einer breiartigen Verdünnung derselben mit heißem Wasser zu geschehen.**

Die Rohschmelze besteht, nachdem alles freie Anilin ausgetrieben ist, aus dem an Arsensäure gebundenen Farbstoff (arsensaurem Rosanilin, s. unten), aus freier arseniger und Arsensäure und aus einem Gemenge von Nebenbestandtheilen, die man gewöhnlich mit dem Namen „harzige Materien“ bezeichnet, weil es sich in Ansehen, Consistenz, Verhalten gegen Wärme und Lösungsmittel harzähnlich verhält; wir werden indessen unten sehen, daß sie keineswegs als ein Harz betrachtet werden kann.

Es waren schon sehr verschiedene Methoden im Gebrauch, um sowohl die Säuren des Arsens als die harzige Masse von dem Farbstoff zu trennen.

In Frankreich bediente man sich lange Zeit hindurch der folgenden: Man kochte einige Stunden lang mittelst eines Dampfstromes die gepulverte Rohschmelze mit concentrirter, häufiger mit einigermaßen verdünnter Salzsäure aus. Das „Harz“ scheidet sich hierbei als unlöslich ab. Die Farbstofflösung wurde theils durch Abschöpfen der Ausscheidungen, theils mittelst Filtration durch Wolltücher von den letzteren getrennt. Dem Filtrat, das aus salzsaurem Rosanilin nebst den Säuren des Arsens besteht, wurde Sodalösung hinzugesetzt, wodurch der Farbstoff meist als salzsaures Rosanilin, gewöhnlich gemengt mit noch etwas arsenisaurem niederfällt. Die Soda wirkt in doppeltem Sinne hierbei. Sie sättigt die freie Säure, worin der Farbstoff gelöst war, und das gebildete Kochsalz dient zugleich als Fällungsmittel, indem die Rosanilinsalze in Kochsalzlösung wenig löslich sind. Es scheidet sich der Farbstoff an der Oberfläche aus und läßt sich mit Schaumlöffeln hinwegnehmen. Die Flüssigkeit enthält Kochsalz, die arsenige- und arsenisauren Salze des Natrons und noch etwas nichtgefällten Farbstoff. Das so gewonnene Fuchsin ist weiter zu reinigen durch Auflösen in kochend heißem Wasser, Filtriren und Erkaltenlassen. Nochmaliges Auflösen der auf diese Weise gewonnenen Krystalle und Umkrystallisiren bewirkt noch vollständigere Reinigung von wenig anhängender bräunlich rother Substanz.

Ein anderes in England üblich gewesenes Verfahren besteht darin, daß man die Kohlschmelze nur mit viel Wasser auskocht, die heiße Flüssigkeit von den harzartigen Körpern abfiltrirt und einige Tage bis zum Abscheiden von Krystallen stehen ließ, die Mutterlauge, worin noch viel Farbstoff enthalten war, nochmals zum Auskochen neuer Kohlschmelze benutzte und wenn dies mehrere Male geschehen war, daraus bei Vermeidung von Ueberschuß durch Kaltmilch einen Theil der Arsensäure und arsenigen Säure fällte, so daß eine weniger giftige Flüssigkeit erhalten wurde, die man ohne zu große Gefahr in einen Fluß z. B. ablaufen lassen konnte. Der Niederschlag der Kaltsalze konnte, wenn er vielen Farbstoff enthielt, mit Essigsäure behandelt werden, die den letzteren auszog. Der auskrystallisirte Farbstoff war arsensaures Anilin, das namentlich zu weiterer Verarbeitung für Violett, Grün, Blau u. s. w. dienen konnte, aber auch, obschon dort seine Verwendung nicht unbedenklich ist, zum directen Rothfärben benutzt wurde.

Auch ist in manchen Fabriken das directe Auskochen mit Sodablösung angewendet worden, wodurch die freien Säuren des Arsens gebunden werden und in Lösung gehen, während der Farbstoff und der größere Theil der harzartigen Körper ungelöst bleiben und durch Kochen mit etwas angesäuertem Wasser getrennt werden können.

Gegenwärtig wird wohl am meisten die nachfolgende Methode angewendet. Die wässrige dicklich fließende Kohlschmelze wird mit der fünffachen Menge Wasser, das zuweilen mit ganz wenig Säure angesäuert wird (auf 1500 Liter Wasser 3 Kilogramm Salzsäure des Handels), durch einen Dampfstrom ausgekocht, wozu es 4 bis 5 Stunden Zeit braucht. Nachdem dies geschehen, wird die Flüssigkeit durch Wolltücher, die auf Rahmen gespannt sind, filtrirt und in große Reservoirs von Eisenblech, deren jedes etwa 8 bis 10 Cubikmeter Inhalt hat, ablaufen gelassen. Der Inhalt dieser Gefäße kann durch einen Dampfstrom gewärmt werden. Der Farbstoff findet sich darin als salzsaures, arsensaures und arsenigsaures Rosanilin neben viel freier arseniger und Arsensäure; die harzartigen Materien sind durch die Filtration beseitigt. Um die Rosanilinsalze sämmtlich in salzsaures Rosanilin zu verwandeln, verfährt man folgendermaßen: In jedem Reservoir befindet sich eine Flüssigkeitsmenge, die etwa 1000 Kilogramm Kohlschmelze entspricht. Es wird auf je 10 Gewichtstheile der letzteren, der Flüssigkeit worin sie gelöst sind, 12 Gewichtstheile Kochsalz in kleineren Portionen zugefetzt und die Lösung durch Dampf in Bewegung erhalten. Hierbei bildet sich salzsaures Anilin und arsensaures und arsenigsaures Natron. Ersteres ist in einer Kochsalzlösung von der Concentration, wie sie bei Einhaltung obiger Verhältnisse gewonnen wird, fast unlöslich. Es scheidet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Man läßt erkalten, sammelt den festen Farbstoff und nach etwa vier Tagen läßt man die Mutterlauge in große Reservoirs ablaufen, wo sie den Rest suspendirt gebliebenen Farbstoffs noch absetzt. Das auf bezeichnete Weise gewonnene Fuchsin wird mit ganz wenig heißem Wasser abgewaschen, um anhängendes Kochsalz und Arsenverbindungen wegzubringen, und kann für manche Zwecke in dieser Form verwendet werden. Gewöhnlich aber erfolgt noch eine Reinigung durch Umkrystallisiren. Man löst zu diesem Zwecke in kochendem Wasser auf, filtrirt heiß durch Wolltücher und läßt in großen Gefäßen, in welchen Messingstäbe hängen, erkalten.

Nach einigen Tagen haben sich an den Stäben und am Boden Krystalle abgesetzt, von welchen die ersteren die schöneren und zum Verkauf bestimmt sind, während die letzteren zur Umwandlung in Grün und Blau dienen.

Das Kochsalz kann auch nur als einfaches Fällungsmittel für das in wässriger Lösung befindliche Fuchsin (arsensaures Kosanilin) gebraucht werden. Wird die wässrige Lösung mit Kochsalz versetzt, ohne daß nochmals gekocht wird, so fällt das Fuchsin größtentheils aber zum Theil als arsensaures Salz heraus. Die Lösung enthält noch Farbstoff, den man gewöhnlich durch Zusatz von Sodaauslösung fällt und als ein unreines Fuchsin (siehe unten Cerise) in den Handel bringt.

Wie beim neueren Verfahren der Schmelzbereitung durch Vermeidung von Anilindämpfen und arsenhaltigen Staub für das Wohl der Arbeiter besser gesorgt ist als beim früher gebräuchlichen, so trägt beim Extrahiren der Schmelze das Vermeiden concentrirter kochender Säure ebenfalls viel zum Ungefährlichmachen dieser Operation für den Arbeiter bei.

- 94 Die **Ausbeute** an krystallisirtem Fuchsin muß sehr verschieden ausfallen, da die Aniline des Handels verschieden sind, und ungleich große Mengen von Anilin abdestilliren, da ferner der Proceß des Ausziehens sehr verschieden gehandhabt wird, indem durch denselben das eine Mal salzsaures, das andere Mal arsensaures Kosanilin gebildet wird, und weil endlich die Sorgfalt des Umkrystallisirens, die Auswahl der Krystalle und noch Anderes von Einfluß auf die Quantität des Productes sein muß. Man darf 40 Proc. vom Gewichte des käuflichen Anilins als ein sehr hohes, 33 Proc. als ein mittleres Resultat ansehen. 50 Proc., wie zuweilen angegeben wurde, sind wohl niemals in der großen Praxis erhalten worden.

## 95 **Zusammensetzung und Eigenschaften des Anilinroths, Vorgang bei dessen Bildung.**

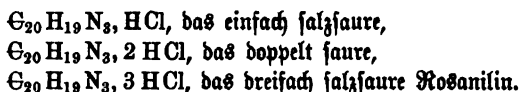
Mit Uebergehung aller der Ansichten über die Genesis und Zusammensetzung des rothen Farbstoffes, die zu einer Zeit sich gebildet hatten, in welcher reine Präparate noch nicht zu erhalten waren, legen wir nur diejenige vor, welche A. W. Hofmann im Jahre 1862 entwickelte und die seither in anerkannter Gültigkeit bestehen blieb. Nach dieser aus ausgedehnten Untersuchungen hervorgegangenen Ansicht sind die aus käuflichem Anilin durch die verschiedensten Reagentien erzeugten Farbstoffe Salze ein und derselben Base. Diese Base ist Kosanilin benannt worden.

Das Kosanilin hat die Zusammensetzung  $C_{40}H_{21}N_3O_2$  oder  $C_{40}H_{19}N_3 + 2HO = (C_{20}H_{19}N_3, H_2O)$ .

Es läßt sich am leichtesten darstellen aus einer kochenden gesättigten Lösung des essigsauren Salzes durch Zusatz eines Ueberschusses von Ammoniak. Hierdurch wird ein großer Theil der in Lösung befindlichen Base in Form eines blaßrothen Krystallpulvers niedergeschlagen. Ein anderer Theil bleibt in Lösung und scheidet sich in Gestalt weißer, flacher Blättchen aus, sobald die Flüssigkeit erkaltet. Von den letzteren wird indessen, wegen der geringen Löslichkeit der Base in Wasser, nur wenig erhalten.



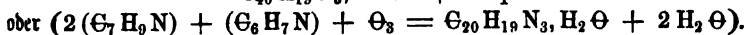
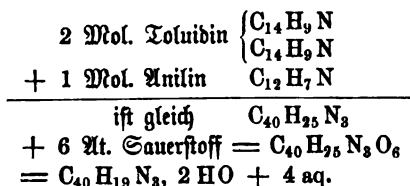
Das Rosanilin ist in Alkohol etwas mehr löslich als in Wasser, unlöslich aber in Aether. Es färbt sich, an der Luft liegend bald roth, ohne daß hierbei Gewichtszunahme bemerkbar wäre. Bei  $100^{\circ}$  C. giebt es nur wenig Wasser ab, es kann von da bis auf  $130^{\circ}$  C. erhitzt werden, ohne wesentlich an Gewicht zu verlieren. Bei höherer Temperatur wird es leicht zersezt unter Entwicklung von Dämpfen, die, verdichtet, hauptsächlich aus Anilin bestehen, und Zurücklassung eines kohligen Rückstandes. Das Rosanilin ist eine starke Base, ein dreisäuriges Triamin, kann also drei Reihen von Salzen bilden, von welchen die Mehrzahl sich durch Krystallisirbarkeit auszeichnen. Als Beispiel diene dessen Verbindungen mit Salzsäure. Man hat:



Die einfach sauren Salze bilden sich am leichtesten und zeigen das stärkste Krystallisationsvermögen, sie sind die beständigsten. Sie haben fast alle den carmoisinrothen Schimmer bei zurückgeworfenem Lichte, während ihre Lösungen tief carmoisinroth gefärbt sind. Die Salze mit drei Säuren verbunden sind in Lösung sowie in Substanz gelbbraun und alle viel löslicher als die einfach sauren. Salze mit zwei Aequivalenten Säure sind sehr schwer darstellbar.

Nachdem die Zusammensetzung des Rosanilins und seiner Salze festgestellt war, mußte man sich die Frage vorlegen, wie kann der Körper  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{H}_2\text{O}$  aus dem Anilin hervorgegangen sein?

Es war von den Fuchsinfabrikanten sehr bald nach dem Entstehen dieser Industrie bemerkt worden, daß bei Versuchen im kleineren Maßstabe mit reinem Anilin nur sehr wenig Farbstoff erhalten werde. A. W. Hofmann, der sich in exacterer Weise von dieser Thatsache überzeugte, fand, daß zur Rosanilinbildung neben dem Anilin sein höherer Homologe, das Toluidin, in einem gewissen Verhältniß vorhanden sein müsse. Diese Beobachtung neben theoretischen Betrachtungen führten zur Folgerung, daß ein Molekül Anilin und zwei Moleküle Toluidin zur Rosanilinzeugung nöthig seien. Das Schema für den Vorgang ist folgendes:



Ansichten dieser entgegenstehend sind aufgestellt worden von S. Schiff; dieselben entbehren vielfach der Stütze des praktisch Beobachteten, und es sind, nachdem A. W. Hofmann sie als unzulässig erklärt hatte, keine Versuche, sie aufrecht zu erhalten, gemacht worden. Eine Einsprache, die von Stäbeler und Arndt erhoben worden, wurde später von Ersterem wesentlich modificirt und in Einklang mit den Hofmann'schen Anschauungen gebracht.

Als eine Verallgemeinerung der Theorie der Rosanilinbildung, welche Hofmann aufstellte, sind die Ansichten zu betrachten, die seit ihrem Bestehen von Girard, De Laire und Chapotaut auf Grund von Versuchen ausgesprochen worden sind. Wir werden unten bei der Besprechung der Nuzbarmachung der Fuchsinrückstände auf dieselben zurückkommen.

Coupiér und Rosenstiehl haben viele Versuche angestellt, die hinsichtlich des aus künstlichem Anilin erzeugten Roth an der Hofmann'schen Betrachtungsweise wenig ändern, durch die aber die Wege zur Erzeugung eines brauchbaren und in hinreichender Menge erhältlichen rothen Farbstoffes erweitert wurden. Wir werden am besten über diese Neuerungen im Anhang an die Fabrikation des Roth berichten.

## Rosanilinverbindungen.

### a. Salze des Rosanilins.

96 Das bekannteste Rosanilinsalz ist das einfach salzsaure Rosanilin,  $C_{40}H_{19}N_3, HCl = (C_{20}H_{19}N_3, HCl)$ . Es krystallisirt in rhombischen Tafeln von grüner Farbe und Metallglanz, löst sich in Wasser wenig, leichter in Alkohol, aber nicht in Aether. Dasselbe zieht etwas Feuchtigkeit aus der Luft an und verliert das eingeschlossene Wasser erst bei  $130^{\circ}C$ .

Das dreifach salzsaure Rosanilin,  $C_{40}H_{19}N_3, 3HCl = (C_{20}H_{19}N_3, 3HCl)$ , erhält man in schönen gelbbraunen Nadeln, wenn man das einfach salzsaure Salz mit concentrirter Salzsäure übergießt und erwärmt. Die Krystalle zerfallen, wenn sie mit Wasser zusammengebracht werden, in freie Salzsäure und einfach saures Salz. Deshalb müssen sie mit Salzsäure gewaschen und über Aetzkalk getrocknet werden, wenn man sie trocken erhalten will. Beim Erhitzen entwickeln sie ebenfalls Salzsäure und es bleibt einfach salzsaures Rosanilin zurück.

Schwefelsaures Rosanilin,  $C_{40}H_{19}N_3, HO, SO_3 = (2C_{20}H_{19}N_3 \cdot H_2SO_4)$ , wird erhalten durch Lösen des Rosanilins in verdünnter kochender Schwefelsäure, aus welcher Lösung es bald auskrystallisirt. Gereinigt wird es durch Umkrystallisiren. Löslichkeitsverhältnisse und Ansehen sind ähnlich dem salzsauren Anilin.

Salpetersaures Rosanilin. Aus künstlichem Anilin mit salpetersaurem Quecksilberoxyd erhalten (Azalein),  $C_{40}H_{19}N_3, HO, NO_3 = (C_{20}H_{19}N_3 \cdot HN O_3)$ ; krystallisirt wie die vorigen in cantharidengrünen Prismen.

Oxalsaures Rosanilin,  $C_{40}H_{19}N_3 \cdot HO \cdot C_2O_3 = (2C_{20}H_{19}N_3 \cdot C_2O_4 \cdot H_2O)$ . Darstellung und Ansehen ähnlich dem schwefelsauren Salz. Es hält bei  $100^{\circ}C$ . noch ein Molecul Wasser zurück, das es zwar bei einer erhöhten Temperatur verliert, wobei es aber zugleich leicht Zersetzung erleidet.

Essigsaures Rosanilin,  $C_{40}H_{19}N_3, HO, C_4H_3O_3 = (C_{20}H_{19}N_3 \cdot C_2H_4O_2)$ . Stellt große, anfangs grüne, später braunroth werdende Krystalle dar. Es ist das in Wasser und Alkohol löslichste der Rosanilinsalze und wird als das am schönsten krystallisirende erhalten. Es ist schwer umzukrystallisiren.

Chromsaures Rosanilin wird durch Fällung einer Lösung des essigsauren Salzes mit doppelt chromsaurem Kali als ziegelrother, fast unlöslicher Niederschlag erhalten, der aber durch Kochen mit Wasser grün und krystallinisch wird.

Pikrinsaures Rosanilin bildet ein in prachtvollen röthlichen Nadeln krystallistrendes, ebenfalls in Wasser fast unlösliches Salz.

Gerbsaures Rosanilin. Wird eine verdünnte und kalte Rosanilinsalzlösung mit Gerbsäure- (Tannin-) Lösung versetzt, so fällt das gerbsaure Salz als pulveriger carminrother Niederschlag nieder, ist die Lösung aber concentrirt und warm, so entsteht eine rothbraune, pechähnliche Masse. Wenn überschüssige Gerbsäure angewendet wird, so bleibt die Lösung roth gefärbt, wahrscheinlich darum, weil sie ein zwei oder dreifach saures Salz enthält, das etwas löslicher ist als das einfach saure Salz. Das gerbsaure Rosanilin löst sich in Holzgeist, Alkohol und Essigsäure. Concentrirtere Mineralsäuren lösen es mit rothgelber Farbe, die indeß unter theilweisem Niederfallen des Salzes durch Versetzen in Wasser wieder in Roth übergeht. Interessant ist die von E. Kopp an dem gerbsauren Rosanilin gemachte Beobachtung, daß es in Pulvergestalt, mit Salpetersäure oder Salzsäure abgerieben, violett und zuletzt blau wird. Man kann durch sehr allmäligen Zusatz der Mineralsäure eine bestimmte Nuance gewinnen. Das Pulver läßt sich mit Wasser auswaschen und in Holzgeist oder Weingeist lösen. Die Lösung mit Wasser verdünnt könnte zum Färben gebraucht werden.

## b. Derivate des Rosanilins.

### α. Wasserstoff ersetzt durch einatomige Alkoholradicale.

Von diesen von E. Kopp zuerst beobachteten, von A. W. Hofmann näher 97 untersuchten Verbindungen ist besonders das

Triäthylrosanilin,  $C_{40}H_{16}(C_4H_5)_3N_3 = (C_{20}H_{16}(C_2H_5)_3N_3)$ , bekannt.

Man erhitzt, um es darzustellen, ein Rosanilinsalz (salzsaures Rosanilin z. B.) mit Jodäthyl und Alkohol in verschlossener Glasröhre auf etwa  $100^\circ C$ . während einiger Stunden. Das Product löst sich mit prachtvoll violetter Farbe. Die Salze dieser Base enthalten in der Regel zwei Säuremoleküle.

Wird das Triäthylrosanilin nochmals mit Jodäthyl erhitzt, so wird dies chemisch gebunden und man erhält  $C_{40}H_{16}(C_4H_5)_3N_3, C_4H_5J = (C_{20}H_{16}(C_2H_5)_3N_3, C_2H_5J)$ . Das Triäthylrosanilin wird im Großen dargestellt und findet sich im Handel als Hofmann's Violet; auch wird es zur Darstellung eines neuen Grün gebraucht. Wir verweisen daher auf die Capitel Anilinviolett und Anilingrün.

Trimethylrosanilin. Wird auf gleiche Weise erhalten wie Triäthylrosanilin. Die Lösungen desselben sowie die, welche Methyl und Methoxy zugleich enthalten, zeigen klarere und feurigere Farben als das Triäthylrosanilin.

Pseudopropyl wurde von Wanklyn, Alkyl von Dawson in das Rosanilin einsubstituirt und auf beide Producte Patente genommen; wichtiges für die Farbenfabrikation ist bis jetzt aus diesen Versuchen nicht hervorgegangen.

β. Wasserstoff ersetzt durch entsprechende Moleküle von Phenyl oder Homologen desselben.

98 Die bestbekannte Base unter den hierher gehörigen ist das Triphenylrosanilin,  $C_{40}H_{16}(C_{12}H_5)_3N_3 \cdot 2HO = (C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 \cdot H_2O)$ , deren Salze blaue Farben liefern, während die entsprechenden Substitutionsproducte mit ein oder zwei Phenyl- an der Stelle eines oder zweier Wasserstoffatome, also die Salze des Mono- und Diphenylrosanilins rothviolette oder blauviolette Farbstoffe darstellen. Man erhält diese Producte durch Erhitzen eines Rosanilinsalzes (z. B. Fuchsin) mit Anilin. Auch sie werden fabrikmäßig dargestellt und werden unten, unter Anilinviolett und Anilinblau, näherer Betrachtung unterworfen werden.

Ähnlich dem Triphenylrosanilin entsteht ein Tritolylrosanilin durch Einwirkung von Toluidin auf ein Rosanilinsalz. Da dasselbe einen blauen Farbstoff darstellt, wird beim Anilinblau davon weitere Rede sein.

#### γ. Reductionsproducte des Rosanilins.

99 Leukanilin. Wird in die angesäuerte Lösung des Fuchsin (salzsauren Rosanilins) ein Stück Zink gestellt oder wird dieselbe mit einer Lösung von Schwefelammonium behandelt, so entfärbt sie sich unter Bildung einer gelben, harzartigen Masse. Diese wird in Wasser zu Pulver gerieben und nach dem Abgießen des Wassers in schwacher Salzsäure gelöst. Durch Zusatz concentrirter Salzsäure erfolgt ein gelber Niederschlag, der durch wiederholtes Lösen in verdünnter Salzsäure und Fällen mit concentrirter gereinigt werden kann, und aus salzsaurem Leukanilin besteht. Die Base wird daraus durch Lösen in Wasser- und Versetzen mit Ammoniak erhalten.

Das Leukanilin ist ein weißes, an der Luft rosenroth werdendes Pulver, oder kleine weißliche Krystalle, in kaltem Wasser fast nicht, in heißem sehr schwer, in Alkohol leicht, in Aether wenig löslich. Wird es erwärmt, so färbt es sich roth und geht durch Oxydationsmittel in Rosanilin über.

Seine Zusammensetzung drückt sich aus durch  $C_{40}H_{21}N_3 = C_{20}H_{21}N_3$ .

Die Salze des Leukanilins enthalten drei Aequivalente Säure und sind weiß oder fast weiß von Farbe.

#### δ. Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Rosanilin.

100 Wird die alkoholische Lösung eines Rosanilinsalzes mit Cyankalium versetzt, so scheidet sich ein gelblich weißes krystallinisches Pulver ab, das abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen, mit verdünnter Salzsäure in der Wärme wieder gelöst und dann nochmals mit Alkohol und Ammoniak behandelt wird, um eine bald krystallinisch werdende reine Verbindung zu erhalten.

Diese ist Hydrocyananilin,  $C_{42}H_{20}N_4 = C_{40}H_{19}N_3 \cdot C_2NH = (C_{20}H_{19}N_3 \cdot HCy)$ . Obschon dieser Körper die Zusammensetzung des

hydrocyanfauren Rosanilins hat, ist er doch seinem Verhalten nach kein Salz, sondern eine Base, die mit mehreren Säuren Verbindungen eingeht.

### Der harzartige Rückstand von der Fuchsinfabrikation.

**Chrysanilin.** Nicholson behandelte den harzigen Rückstand, der sich bei 101 der Fabrikation des Anilinroths mit Arseniksäure ergibt, mit verschiedenen nach einander angewandten Lösungsmitteln und gewann so ein feines, gelbes, dem frisch gefällten chromsauren Bleioryd sehr ähnliches Pulver, das kaum in Wasser, aber in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Man kann diesen Körper, der Chrysanilin in noch nicht völlig reinem Zustande ist, durch Verbinden mit Salpetersäure, mehrmaliges Umkrystallisiren des Nitrates und schließlich durch Fällen mit Ammoniak erhalten. Bei 100° C. getrocknet zeigte es die Zusammensetzung:  $C_{40}H_{17}N_3 = (C_{20}H_{17}N_3)$ .

Es bildet sehr charakteristische Salze mit ein oder zwei Moleculen Säure.

Zweifach salzsaures Chrysanilin,  $C_{40}H_{17}N_3 \cdot 2HCl = (C_{20}H_{17}N_3 \cdot 2HCl)$ . Wird concentrirte Salzsäure zu einer Lösung des Chrysanilins in verdünnter Salzsäure gesetzt, so entsteht ein scharlachrother, aus kleinen Schuppen bestehender Niederschlag, der in Wasser leicht, in Alkohol weniger, in absolutem Aether aber unlöslich ist. Zuweilen fällt das Salz mit einem Molecul Wasser nieder. Wird es lange Zeit bei 160° bis 180° C. erwärmt, so bleibt ein Rückstand von einfach saurem Salz.

Salpetersaures Chrysanilin,  $C_{40}H_{17}N_3 \cdot HO \cdot NO_2 = (C_{20}H_{17}N_3 \cdot HNO_2)$ . Wenn man in eine Chrysanilinföschung eine Lösung von Kalisalpeter gießt, so entsteht sofort ein krystallinischer Niederschlag von salpetersaurem Chrysanilin von rubinrother Farbe. Auch erhält man dies Salz beim Kochen von Chrysanilin mit verdünnter Salpetersäure und Erkaltenlassen der Lösung. Wird aber eine Lösung der letzteren in concentrirte kalte Salpetersäure geschüttet, so fällt das doppelt salpetersaure Chrysanilin nieder, das durch Behandeln mit Wasser Salpetersäure abgiebt und wieder in das einfach saure Salz übergeht. Das einfach salpetersaure Chrysanilin ist so wenig in Wasser löslich, daß A. W. Hofmann das Chrysanilin zur Erkennung der Salpetersäure in Lösungen für brauchbar hält.

Man hat auch praktische Versuche zur Verwerthung der harzartigen Rückstände in der Industrie gemacht. Sopp in Lyon erhielt 1866 in Frankreich ein Patent auf ein „Lyoner Gelb, Lyoner Ponceau und Lyoner Kastanienbraun.“ Er behandelt 100 Thle. dieser Rückstände mit 70 bis 80 Thln. Salzsäure. Das darin Unlösliche wird zuerst mit Wasser ausgekocht und darauf mit Salpetersäure behandelt. Diese läßt einen schwarzen Körper zurück, während sie eine gelbe Substanz aufnimmt, die sich beim Erkalten in Krystallen oder beim Versetzen mit Wasser in Form einer Paste ausscheidet.

Die erstgewonnene salzsaure Lösung wird mit Sodablösung versetzt, wobei ein dunkelgrüner Niederschlag sich bildet. Wird dieser mit kochendem Wasser behan-

delt, so giebt er an dieses etwas (wenig) krystallisierbares Fuchsin ab. Der ausgewaschene grüne Niederschlag liefert, in schwachem Ammoniak, dem etwas Seife zugefetzt worden, aufgenommen, eine sehr feurige ponceaufarbene Lösung. Wird er dagegen wieder in Salzsäure aufgelöst, so ergiebt sich eine blauviolette Flüssigkeit, die zwar nicht schöne, aber solide Farben giebt, die, wenn auf eine Faser aufgefärbt und durch eine Lösung von übermangansaurem Kali hindurchgezogen, sich in ein schönes Kastanienbraun umwandeln.

- 103** Nach Girard werden die festen Fuchsinrückstände zunächst noch auf darin gebliebene Reste von Fuchsin bearbeitet, was ganz ähnlich wie das Ausziehen des Farbstoffes aus der Rohschmelze durch Kochen mit ganz schwach angesäuertem Wasser, Decantiren oder Filtriren und Niederschlagen des Farbstoffes durch Sodalösung geschehen soll. Er empfiehlt, diesen Proceß immer nur dann vorzunehmen, wenn größere Mengen der Rückstände zu Gebote stehen.

Was in der verdünnten Salzsäure unlöslich bleibt, wird mit einer kochenden verdünnten Natriumlösung behandelt. Diese zieht die arsenige und Arsensäure aus. Das auch in Natrium unlöslich Gebliebene besteht aus einem den Huminstoffen ähnlichen und aus drei basischen Körpern, die als Farbstoffe benutzt werden können. Dieses Gemenge wird mit kochendem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Die weitere Behandlung besteht in Eintragen des Gemenges in Anilin und Erwärmen auf 100° C. Das Anilin löst die anderen Basen, die Huminstoffe aber bleibt unlöslich darin und läßt sich durch Filtration trennen.

Girard versichert, daß in neuerer Zeit obige Methoden zur Darstellung von Farben, die in der Industrie Anwendung finden, gebraucht werden. Zu diesem Behufe wird indeß nicht eine so vollkommene Reinigung vorgenommen, wie sie zur Erkennung der nachfolgend beschriebenen Eigenschaften der Basen und Salze nöthig ist.

Die drei Basen sind von Girard, De Laire und Chapotaut Violanilin, Mauvanilin und Chrysoluidin benannt worden. Aus der Lösung derselben in Anilin fällt das Violanilin nieder, wenn man Salzsäure oder Essigsäure bis zur Sättigung hinzusetzt, während die beiden anderen in der Anilinsalzlösung gelöst bleiben und durch Filtration von ersterem getrennt werden. Wird nun die filtrirte Lösung mit Wasser verdünnt und Kochsalz hinzugesetzt, so fällt auch das Mauvanilin heraus und kann durch Filtration abgeschieden werden. Die Lösung enthält nun das Anilinsalz und das Chrysoluidin. Man setzt ihr Natrium zu, bringt das Ganze in eine Retorte und destillirt das Anilin unter Anwendung eines Dampfstromes ab; das Chrysoluidin bleibt am Boden des Retortenrückstandes.

Die weitere Reinigung der drei auf diese Weise vorläufig getrennten, zu technischer Verwendung hinlänglich reinen Substanzen geschieht durch Wiederlösen und partielles Fällen. Die drei Basen und ihre Salze können indeß auch auf anderem Wege dargestellt werden.

- 104** **Mauvanilin.** Diese Base bildet sich immer (neben Rosanilin), wenn auf ein Gemenge von Anilin und Toluidin, worin ersteres stark vorherrscht, ein wasser-

stoffentziehender (oxydirender) Körper einwirkt. Es ist eine krystallisirbare Base von hellbrauner Farbe, die sich aber bei Luftberührung in Dunkelbraun ändert. Die Krystalle geben selbst bei 120° bis 130° C. nicht alles Wasser ab, nur unter Zersetzung der Base geschieht dies vollständig. Das Mauvanilin ist in Aether, Alkohol und Benzol, nicht in kaltem und wenig in heißem Wasser löslich. Es bildet mit mehreren Säuren wohl krystallisirende Salze, namentlich das salzsaure und essigsäure Salz zeichnen sich in dieser Beziehung aus. Die Salze sind broncefarben wie die des Rosanilins, sind in kaltem Wasser wenig, in heißem ziemlich gut, namentlich aber leicht in angesäuertem Wasser löslich. Durch trockne Destillation derselben bilden sich rückwärts Anilin und Toluidin. Die Mauvanilinsalze färben Wolle und Seide malvenblauviolett (daher der Name), und haben starke färbende Kraft.

Das Mauvanilin ist in den Salzen zusammengesetzt nach der Formel:  $C_{28}H_{17}N_3 = (C_{19}H_{17}N_3)$ , das freie enthält immer Krystallwasser, so daß die Formel  $2 C_{19}H_{17}N_3 + H_2O$  wird.

Die Bildung des Mauvanilins erklärt sich durch Zusammentreten von zwei Molekülen Anilin mit einem Molekül Toluidin und Austrreten von sechs Atomen Wasser:  $2 C_{12}H_7N + C_{14}H_9N = C_{28}H_{23}N_3 - 6H = C_{28}H_{17}N = (2 C_6H_7N + C_7H_9N - 6H = C_{19}H_{17}N_3)$ . Es ist also, wie das Rosanilin, ein Triamin und nur darin von jenem in der Zusammensetzung verschieden, daß die Anzahl der zusammentretenden Anilin- und Toluidinmoleküle sich umkehrt.

Das Mauvanilin kann wie das Rosanilin äthylirt, methylirt und phenylirt werden. Das Einführen von Aethyl oder Methyl geschieht wie beim Rosanilin. Wird Anilin und ein Mauvanilinsalz zusammengebracht und erhitzt, so entsteht Triphenylmauvinilin,  $C_{38}H_{14}(C_{12}H_5)_3N_3 = (C_{10}H_{14}(C_6H_5)_3N_3)$ ; eine weißgelbliche, krystallinische, in Aether und Alkohol lösliche, in Wasser unlösliche Base, deren Salze schön blaue Farbstoffe sind.

Das Chryfotoluidin hat die Zusammensetzung  $C_{42}H_{21}N_3$ ; es ist gebildet 105 durch das Zusammentreten von drei Molekülen Toluidin und Austrreten von sechs Wasserstoff,  $3 \cdot C_{14}H_9N = C_{42}H_{27}N_3 - 6H = C_{42}H_{21}N_3 = (3 C_7H_9N - 6H = C_{21}H_{21}N_3)$ . Seine Salze sind wie die des Mauvanilins in heißem Wasser löslich, färben aber Seide und Wolle gelb.

Das Violanilin,  $C_{36}H_{15}N_3$ , entsteht durch Zusammentreten von drei Mo- 106 lekülen Anilin unter Abgabe von sechs Wasserstoff.  $3 \cdot C_{12}H_7N = C_{36}H_{21}N_3 - 6H = C_{36}H_{15}N_3 = (3 C_6H_7N - 6H = C_{18}H_{15}N_3)$ . Die Salze dieser Basis sind in Weingeist zu lösen, nicht in Wasser; sie färben Seide und Wolle blauschwarz mit einem Reflex ins Violette.

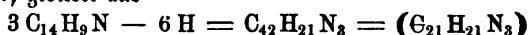
Auch im Chryfotoluidin und im Violanilin lassen sich drei Wasserstoffatome durch Phenyl oder Toluyl ersetzen und so secundäre, d. h. substituirte Triamine bilden.

Man hat nach Obigem bei der Fuchsinbereitung die Bildung von vier ver- 107 schiedenen Triaminen beobachtet.

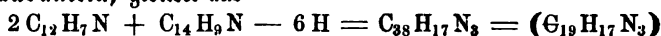
**Violanilin**, gebildet aus



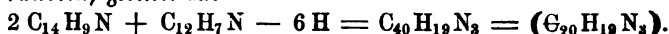
**Chrysofotoluidin**, gebildet aus



**Mauvanilin**, gebildet aus



**Rosanilin**, gebildet aus



**Cerise** ist eine von den bedeutenden Fabriken J. K. Geigy in Basel und von K. Knosp in Stuttgart in den Handel gebrachte Farbe, die nicht so ausgesprochen carmoisin wie das Fuchsin, sondern etwas mehr ins Ponceau ziehend färbt. Sie wird ebenfalls aus Fuchsinrückständen dargestellt und zwar aus der Flüssigkeit, die durch Auskochen der Schmelze mit Wasser, Fällen des reineren Fuchsin mit Kochsalz, Filtriren und Niederschlagen des noch gelöst gebliebenen durch Sodablösung, Sammeln und Trocknen erhalten wird. Die Zusammensetzung desselben ist nicht ermittelt; es ist unzweifelhaft Fuchsin darin enthalten, dann gelbe Farbstoffe, die vielleicht zum Theil Chrysanilin, zum Theil Chrysofotoluidin sind.

Die arsenhaltigen Laugen, Rückstände von der Fuchsinbereitung.

108 Mag die Extraction des Farbstoffes aus der Rohschmelze nach irgend einer der oben angegebenen Methoden erfolgen, immer werden sich Laugen ergeben, die Arsen- und arsenige Säure enthalten. Zuweilen, wenn aus diesen das Fuchsin nur mit Kochsalz gefällt worden war, sind sie noch stark roth gefärbt. Man kann den rothen Farbstoff, wenn auch nicht in sehr reiner Alliance, durch Fällen mit Sodablösung daraus gewinnen. Vorschläge zur Wiedergewinnung des Arsens, welche sich aus doppeltem Grunde rechtfertigte, sind mehrere gemacht worden. Nicht nur erscheint es als sorglose Verschwendung, die großen Mengen Arsen- säure, die in der Fuchsinfabrikation verbraucht werden, immer wieder aus frischer arseniger Säure (s. g. Giftmehl) herzustellen, anstatt die Rückstände, die neben einigen organischen Verunreinigungen aus wässrigen Lösungen der beiden Säuren des Arsens bestehen, wieder in passende Form zu neuer Verwendung zu bringen, sondern es erwachsen aus der Anhäufung dieser Rückstände für den Fabrikanten ungewöhnliche Beschwerden. Das Ablausenlassen in Flüsse oder Bäche hat für die Fischzucht große Nachtheile ergeben; beim Versenken der Flüssigkeiten in den Boden zeigen sich benachbarte Brunnenschächte mit Arsen inficirt und es entstanden unheilvolle Folgen für Diejenigen, welche von dem Wasser derselben tranken. Das Niederschlagen der Säuren des Arsens mit Kalk giebt nur unvollständige Erfolge und liefert eine immer lästiger werdende Anhäufung giftiger Stoffe. Die Größe der Calamität begreift sich, wenn man die Thatsache kennt, daß die Vorschrift in einigen Staaten besteht, diese Rückstände ins Meer zu versenken. Es muß auffallen,



daß trotz alledem die Wiederherstellung der Arsen Säure entweder nicht mit der richtigen Energie und Umsicht versucht wurde oder sich bis jetzt als zu theuer erwiesen hat.

Aus angegebenen Gründen halten wir es für angemessen, einige Wege zur Wiedergewinnung der arsenigen Säure anzudeuten.

Als Wege zur Wiedergewinnung der Säure des Arsens sind anzusehen: 1. Wenn man mit einer neutralen oder alkalischen Lösung, wie sie sich beim Ertrahiren der Schmelze mit Salzsäure und Sättigen mit Soda ergibt, zu thun hat: Abdampfen bei gelinder Wärme bis zu einer gewissen Concentration. Dies kann in offenen Pfannen ohne Gefahr der Verflüchtigung und mit abgehendem Feuer geschehen. Wird die concentrirte Lösung in eiserne oder emaillirte Retorten gebracht, Schwefelsäure zugefetzt und erwärmt, so entweicht die arsenige Säure sämmtlich mit der Salzsäure, die sich aus dem vorhandenen Kochsalz entwickelt. Die Arsen Säure bildet mit der Salzsäure freies Chlor, das unter Bildung von arseniger Säure die organischen Substanzen zerstört, während die letztere mit der Salzsäure überdestillirt. Das Destillat kann direct durch Zusatz von Salpetersäure und Kochen in Arsen Säure umgewandelt werden.

Ein anderer Vorschlag ist: das flüssige Gemenge von Kochsalz, arseniger und Arsen Säure mit Kaltmilch zu versetzen. Hierdurch wird ein großer Theil der Säuren niedergeschlagen (nicht alles, da die Gegenwart von Ammoniaksalzen einen Theil des arsenigen Kalkes gelöst hält) und aus dem Niederschlag von arsenigem und arsenigsaurem Kalk kann durch Zusatz von Schwefelsäure, die etwas Salpetersäure enthält, die arsenige Säure in Arsen Säure umgewandelt und nebst der im Voraus vorhanden gewesenen Arsen Säure gelöst, durch Filtration vom Gyps getrennt und concentrirt werden.

Man könnte endlich die Rückstände, in welchen die beiden Säuren des Arsens sich größtentheils im freien Zustande befinden (d. h. die, welche sich bei der Methode des Auskochen der Rohschmelze mit Wasser, Versetzen mit Kochsalz und Sättigen des an Arsen Säure gebundenen Natrons mit Salzsäure ergeben), eindampfen und in einem Ofen rösten, der dem Röstofen für arsenhaltige Erze ähnlich construirt und mit Verdichtungscondälen und Kammern, sogenannten Giftfängen, versehen ist, um die gebildete arsenige Säure aufzusammeln.

Alle diese Methoden setzen gewisse Einrichtungen voraus, die, wenn auch ihr Maßstab nicht sehr klein sein dürfte, bei der Masse der Arsenabfälle, die sich ergeben, wohl nicht in der Fuchsinfabrik selbst, aber doch in einem gesonderten Etablissement sich vielleicht gut lohnen würden.

## b. Fabrication von Roth mittelst Quecksilbersalzen.

Die Erschwerungen, welche die Fuchsinfabrikation durch die Anwendung der Arsen Säure erfährt, mußten Veranlassung werden zu gründlicherer Prüfung der Resultate mit anderen Oxydationsmitteln. Man hat gewöhnlich nur gegen die meisten der oben angeführten Substanzen angewendet, daß die Ausbeute geringer ausfalle als mit Arsen Säure. Die Nitrate des Quecksilbers, namentlich das salpetersaure

Quecksilberoxydul liefern schnell sehr feuriges Roth, wie man sich bei Versuchen im kleineren Maßstabe leicht überzeugen kann. Eine Berliner Fabrik, Jordan, wendet, wie versichert wird, nur salpetersaures Quecksilberoxydul an und es soll ebensoviel krystallisirtes Roth erhalten werden wie bei Anwendung von Arsensäure. Das Quecksilber findet sich in der Schmelze größtentheils im metallischen Zustande, und kann mit nur ganz unbedeutendem Verlust wieder gewonnen werden. Die Zerlegungsproducte der Salpetersäure nach Abgabe des Sauerstoffs lassen sich ebenfalls zum Theil sammeln und auf Wiederherstellung der Salpetersäure verarbeiten. Nähere Angaben über das Verfahren der Jordan'schen Fabrik liegen nicht vor, besondere Schwierigkeiten der Ausführung sind indeß kaum anzunehmen. Dieses Etablissement bringt ein sehr geschätztes Product unter dem Namen Rubin als arsenfreies Anilinroth in den Handel.

### c. Coupier's Fabrikation von Roth.

110 In doppelter Weise unterscheiden sich die in neuerer Zeit viel besprochenen Methoden von Coupier von allen übrigen. Zunächst muß das Verdienst anerkannt werden, daß dieser Fabrikant die Fabrikation des Roth allen den Zufälligkeiten zu entziehen sich bemühte, welchen sie so lange unterliegen wird, als man mit nicht genau bekanntem Material, mit Anilin des Handels, d. h. mit Anilin von nicht genau bekannter Zusammensetzung, arbeiten wird. Er stellte, auf die Theorie der Rothbildung von A. W. Hofmann sich stützend, die zur Rosanilinbildung beitragenden Basen in möglichst reinem Zustande dar, um eine jener Theorie möglichst genau entsprechende Mischung machen zu können. Dies Bestreben hatte den unverkennbar wichtigen Erfolg, daß die mit dem Toluidin isomere Base das Pseudotoluidin (s. oben S. 277) und dessen charakteristische Rolle bei der Rothherzeugung entdeckt wurde. Ferner führten Coupier's Arbeiten zur Darstellung rother Farbstoffe ohne Anilin, die wir bald näher kennen lernen werden.

Ein neuester von den genannten Erweiterungen der Fuchsinbereitungsmethoden unabhängiger Versuch endlich, nämlich der, die Arsensäure als Oxydationsmittel zu beseitigen, scheint von ganz gutem Erfolg gekrönt werden zu wollen.

Wir wollen zuerst die Versuche besprechen, welche sich um den Einfluß der drei Basen Anilin, Toluidin und Pseudotoluidin auf die Erzeugung rothen Farbstoffs beziehen.

Schon im Jahre 1866 hatte Prof. Rosenstiehl in Mühlhausen durch Versuche erwiesen, daß man aus flüssigem Toluidin (von Coupier in den Handel gebracht) mit Arsensäure und Salzsäure, wie es bei der Fuchsinbereitung geschieht, 41 Proc. krystallisirtes Roth erhält, daß aber, was nach Hofmann's Theorie genau zu erwarten war, weder Anilin noch krystallisirtes Toluidin, ob sie allein oder letzteres mit Chlorwasserstoffsäure, um das Flüssigwerden der Masse zu bewirken, dem Versuche unterworfen wurden, brauchbare Producte lieferten. Endlich stellte er in jenen Versuchen fest, daß krystallisirtes Toluidin, mit 20 Proc. Anilin und Arsensäure versetzt, nur unbedeutende Mengen von Roth hervorbrachten, daß aber durch Mischen von

1. 50 Proc. reinem Anilin und 50 Proc. reinem krystallisirtem Toluidin
2. 75 " " " " 25 " " " "
3. 25 " " " " 75 " " " "

wenn sie mit Arsensäure und Salzsäure zugleich behandelt, d. h. erwärmt u. s. w. wurden, mäßige Mengen von krystallisirtem Fuchsin und zwar bei 1. 22,4 Proc., bei 2. 11,1 Proc. und bei 3. 3,6 Proc. erhalten wurden, daß also die Salzsäure, die namentlich da, wo mehr als 25 Proc. krystallisirtes Toluidin in die Mischung gebracht wurde, zur Verflüssigung des Ganzen nöthig war, zur Verbesserung des Resultates beitrug. Es wurde bei allen drei Versuchen das Entweichen von Anilin bis zu einer Menge von 15,2 bis 19 Proc. beobachtet.

Aus diesen Versuchen ist richtig gefolgert worden, daß das Anilin des Handels, in welchem neben Anilin krystallisirtes Toluidin vorkommt, auch flüssiges Toluidin enthalte, eine Folgerung, die durch die spätere Erfahrung Bestätigung fand; es lag ferner der Schluß nahe, daß das Roth, das aus dem flüssigen Toluidin gewonnen wird, verschieden sei von dem aus einer Mischung des Anilins mit Toluidin erzeugten. Auch letzterer Schluß scheint durch spätere Untersuchungen sich als richtig darzustellen. Es steht durch neuere Untersuchungen von Rosenstiehl fest, daß man mit ganz reinem Pseudotoluidin und Arsensäure nicht im Stande ist, Roth zu erhalten, daß aber eine Mischung von 2 krystallisirtem Toluidin und 1 Pseudotoluidin 39 Proc. krystallisirtes Roth liefern.

Werden 2 Theile reines Pseudotoluidin und 1 Theil Anilin mit Arsensäure dem Verfahren für die Fuchsinbereitung unterzogen, so erhält man 50 Proc. eines sehr reinen und schön krystallisirten Roth's.

Unaufgeklärt bei der Reaction der Arsensäure auf die beiden isomeren Toluidine ist der begleitende Umstand, daß während des Erwärmens ein Alkaloid entweicht, das wesentlich aus Anilin besteht.

Specielle Beschreibungen der von Coupier gebrauchten Verfahren zur Darstellung dieser rothen Farben liegen nicht vor, sie werden sich indessen von den in der Fuchsinfabrikation gebräuchlichen nicht unterscheiden.

Der zweite Theil der Neuerungen, die Coupier einführte, die Beseitigung der Arsensäure aus der Fabrikation des Roth's, ist von Schützenberger im Auftrage der Mühlhauser industriellen Gesellschaft auf die Frage, ob die Methoden in größerem Maßstabe anwendbar und wirklich fabrikmäßig und vortheilhaft ausgeführt werden, eine Frage, von der die Zuerkennung eines ausgeschriebenen Preises abhängig gemacht war, näher betrachtet und beschrieben worden.

Coupier stellt verschiedene Roth dar: 1. aus dem von ihm fabricirten reinen oder nahezu reinen Anilin mit Nitrotoluol; 2. aus gewöhnlichem käuflichem Anilin mit gewöhnlichem Nitrobenzol; 3. aus Nitrotoluol mit Toluidin oder Nitroxytol mit Xylidin, jedesmal unter gleichzeitiger Anwendung von Eisen und Salzsäure, oder, was eine spätere Verbesserung ist, unter Zusatz von Eisenchlorid und Salzsäure. In den beiden ersten Fällen wird ein mit dem gewöhnlichen Fuchsin identisches Roth erhalten, in dem letzteren eins, das von dem Erzeuger Rosotoluidin, Toluidin- oder Xylidinroth genannt wird.

Er wendet z. B. an: 95 Theile Nitrotoluol mit 65 Theilen Salzsäure, welche gemischt werden mit 67 Theilen Toluidin und 7 bis 8 Eisenchlorid.

Wir wollen zunächst bemerken, daß unter dem Namen Erythrobenzin schon im Jahre 1861 von Laurent und Castellaiz ein rother Farbstoff erzeugt wurde, der aus Nitrobenzol und Eisenfeile mit Salzsäure (also ohne Dazwischenkommen des Anilins) hervorgegangen war, dessen Production sich aber nicht als vortheilhaft erwies, daß dieser Vorschlag im technischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich von Volley geprüft und unbrauchbar gefunden, daß die Einwirkung künstlichen Anilins auf künstliches Nitrobenzol (ohne Eisen und Salzsäure) ebenfalls in der gleichen Anstalt versucht wurde, aber nur als rothe Reaction, nicht als Erzeugungsmittel für Farbstoff gewerthet werden konnte, daß endlich Prof. Städeler in Zürich ebenfalls einen rothen Farbstoff aus Nitrobenzol und Anilin erhielt, dessen Menge jedoch ebenfalls nicht als zureichend erkannt wurde. Es scheint darum in der Gegenwart von Eisen und Salzsäure das entscheidende Moment für die Ausbeute zu liegen. Die fabrikmäßige Arbeit wird in nachfolgender Weise vorgenommen. Es wird in einem emailirten Eisengefäß eines der obigen Gemische allmählig bis auf 200° C. erwärmt. Der Gang des Processes wird theils durch die Anzeigen eines eingetauchten Thermometers, theils durch die Natur der entweichenden Dämpfe und endlich aus dem Aussehen der Schmelze, von welcher von Zeit zu Zeit eine Probe gezogen wird, erkannt. Die Masse ist, wenn fertig, in der Wärme dickflüssig, erstarrt aber bei Abkühlung rasch zu einem starren spröden Klumpen vom Aussehen der Fuchsinmelze. Man mahlt dieselbe, kocht mit Wasser aus, fällt aus der Lösung den Farbstoff durch Sodabüsung und reinigt ihn durch Wiederlösen und Krystallisiren in gewöhnlicher Weise wie das Fuchsin.

Schützenberger versichert, daß, wenn das Gewicht des nitrirten Körpers mit in Rechnung gezogen wird, die Ausbeute an schönem rothem Farbstoff wenigstens ebenso groß sei wie sie sich bei Anwendung von Arsenäure ergibt. Die Farblance des Productes, das aus Anilin und Nitrotoluol entsteht, nähert sich sehr derjenigen des Fuchsin, während diejenige des aus Nitrotoluol und Toluidin hervorgegangenen Körpers mehr violett ist.

**111 Die Eigenschaften der verschiedenen rothen Farbstoffe, zu deren Erzeugung Coupier's und Rosenstiehl's Arbeiten den Anstoß gaben, sind von Lexterem, theilweise wenigstens genau untersucht worden. Wir haben gesehen, daß Roth erzeugt werden können:**

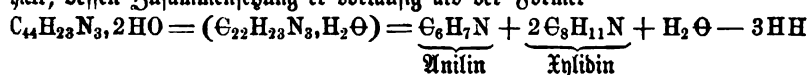
1. aus reinem Anilin und krystallisirtem Toluidin,
2. " " " " Pseudotoluidin,
3. " künstlichem Anilin,
4. " flüssigem Toluidin.

Die beiden Roth, die aus den Mischungen 1. und 2. hervorgehen, erweisen sich sowohl in ihrer Zusammensetzung als in der Krystallform ihrer salzsauren Salze wie in der Löslichkeit dieser letzteren und der Lance und Färbekraft als identisch. Es fragt sich deshalb: sind sie als Isomeren oder als wirklich identische Körper zu betrachten? Die Nichtidentität derselben geht aus einem sehr charakteristischen Verhalten hervor, das Rosenstiehl nachwies. Werden diese zwei Farbstoffe durch Jodwasserstoffsäure reducirt, d. h. aus ihnen die Alkaloide wieder hergestellt, aus welchen sie zusammengesetzt wurden, so bildet sich aus dem

Rothe Nr. 1 nur Anilin und krystallisirbares Toluidin, aus Nr. 2 Anilin und Pseudotoluidin. Man muß sie demnach als Isomeren ansehen und zugleich als isomorphe Körper, da die salzsauren Salze gleiche Formen haben. Die Fuchsin des Handels müssen demnach Mischungen der beiden isomeren und isomorphen Farbstoffe sein. Auch diese aprioristisch gemachte Annahme ist durch Rosenstiehl an sechs verschiedenen Fuchsinarten als richtig bestätigt worden; er erhielt durch das gleiche Mittel Anilin, Toluidin und Pseudotoluidin, letzteres in vorwiegender Menge.

Die Eigenschaften und Zusammensetzung der Coupier'schen Producte, Toluidinroth und Xylidinroth, sind noch nicht exact untersucht.

Es muß aber an diesem Orte erwähnt werden, daß A. W. Hofmann in 112 Berlin durch Mischen von reinem Xylidin mit reinem Anilin und Zusatz eines der zur Rosanilinbildung tauglichen Oxydationsmittel durch Erhitzen ein prachtvolles, dem Fuchsin in Farbentiefe und Nuance sehr nahekommendes Karmoisinroth erhielt, dessen Zusammensetzung er vorläufig als der Formel



entsprechend ansieht.

Es ist einleuchtend, daß das Coupier'sche Xylidinroth, das aus Xylidin und Nitroxytol bereitet werden soll, von dem Hofmann'schen verschieden zusammengesetzt sein muß.

Geranosin oder Anilinponceau ist ein von Luthringer dargestellter 113 und ihm patentirter, aus Fuchsin hervorgehender Farbstoff. Man löst zu dem Ende 1 Kilogramm Fuchsin in 100 Liter kochendem Wasser, filtrirt heiß, läßt das Filtrat auf 45° C. abkühlen und gießt dann in dasselbe eine verdünnte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, rührt gut um und läßt erkalten. Durch das Wasserstoffsuperoxyd wird die Fuchsinlösung ins Gelbe gezogen und kann zuletzt ganz farblos werden. Wenn sie nur noch einen schwach rothen Ton zeigt, wird sie filtrirt, mit Dampf auf 100° C. erhitzt und einige Minuten auf dieser Temperatur erhalten. Man läßt erkalten, filtrirt und kann die Flüssigkeit, die nur  $\frac{1}{1000}$  Farbstoff enthält, in den Handel bringen oder sie, weil die Flüssigkeit sehr verdünnt ist, im luftverdünnten Raume bis zur Trockne eindampfen. Auch geschieht es, daß man den Farbstoff aus der wässerigen Lösung durch Kochsalz fällt. Aus der in luftverdünntem Raume abgedampften trocknen Masse ließe sich leicht eine concentrirte Lösung in Alkohol darstellen.

Zur Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds für obige Mengen sind nach dem Patente Luthringer's 4½ Kilogr. Bariumsuperoxyd in 35 Liter Wasser einzutragen, umzurühren bis die Lösung des Baryts möglichst vollständig erfolgt ist, dann allmählig 10 Kilogr. englische Schwefelsäure von 66° B. zuzusetzen und die von dem theilweise suspendirten schwefel-sauren Baryt noch trübe Lösung zum Fuchsin zu bringen.

Ganz auf gleiche Linie mit dem Geranosin ist das Scharlach zu stellen, 114 welches 1869 auf den Namen von C. C. P. Ulrich patentirt wurde.

Man soll, um es darzustellen, 4 Gewichtstheile essigsaures Rosanilin und 3 Gewichtstheile salpetersaures Blei in der nöthigen Menge heißen Wassers gelöst zusammenbringen, kochen und bis zur Trodne verdampfen. Die trockne Masse soll dann so lange auf 150° bis 200° C. erhitzt werden, bis sie ganz violett geworden ist. Nach dem Erkalten wird sie mit schwach durch Schwefelsäure angeäuertem Wasser einige Zeit lang gelocht. Die saure Lösung wird mit einem Alkali gesättigt und heiß filtrirt. Der Farbstoff findet sich in der Lösung. Um ihn zu sammeln, bringt man in diese Kochsalz, wodurch er niederschlägt. Der Niederschlag wird auf ein Filter gebracht und getrocknet.

Dies Scharlach soll durch Aethyliren (oder Methyliren) einen rosenrothen Farbstoff liefern. Man soll dasselbe zu diesem Zwecke in Alkohol lösen, mit Jodäthyl (oder Jodmethyl) versetzen und in einem geschlossenen Gefäße während einiger Zeit auf 150° C. erhitzen. Der neue rosenrothe Farbstoff soll aus dem Product ausgezogen werden wie das Hofmann'sche Violett ausgezogen wird (s. unten W. Hofmann's Violett). Die ganze Beschreibung des Verfahrens läßt Manches zu wünschen; der Vorgang ist bis jetzt wie derjenige für die Geranostoffbildung völlig unbekannt.

## Blaue Farbstoffe.

115 Es sind eine lange Reihe von Vorschlägen vorhanden, um, vom Anilin ausgehend, zur Erzeugung von blauen Farbstoffen zu gelangen. Manche derselben sind lediglich als Reactionen, d. h. Hervorbringung blauer Lösungen, ohne nennenswerthe Ausbeute an festem Farbstoff zu betrachten, andere zeigen Schwierigkeiten in der Ausführung im größeren Maßstabe oder hinsichtlich der Sicherheit, eine gewisse Menge und stets dieselbe Nuance der Farbe zu erhalten. Die Zahl der in industrielle Anwendung gekommenen Verfahrensarten ist demnach verhältnißmäßig sehr gering. Faßt man sämmtliche zu Tage getretenen Vorschläge ins Auge, so ist es selbst schwer, auch nur eine auf chemische Principien gegründete Classification derselben zu entwerfen. Man findet 1. Beschreibungen von Verfahrensarten, die in der Einwirkung der verschiedensten oxydierenden Substanzen auf das Anilin oder Anilinsalze beruhen, z. B. einen Chlorstrom (Béchamp), Chromsäure (Weißenhitz), chlorsaures Kali und Salzsäure (Fritsche), salpetersaures Anilin und Chlorssäure oder Eisenchlorid (Kopp), Wasserstoffhyperoxyd (Lauth), Jodsäure oder Chlorkalk (Lauth), Zinnchlorid (Perjoz, de Luyne und Salvétat). Eine andere Reihe, 2., geht vom Rosanilin oder Salzen desselben aus, auf welche Substanzen einwirken gelassen werden, welchen man eher reducirende Wirkungen zuschreiben kann: Holzgeist (E. Kopp), Gummilactlösung (Schäfer und Gros Renaud), Aldehyd (Lauth).

Wir können kaum einen dieser Vorschläge als für die Praxis wichtig geworden bezeichnen, außer den von Lauth, der die Einwirkung der Aldehyde auf Ros-

anilinsalze erkannte, welche Beobachtung zu der Entdeckung eines Anilingrüns führte (s. unten).

Dagegen erscheinen 3. die Methoden als besonders fruchtbar, nach welchen Rosanilinsalze mit Anilin und in der Regel noch mit einer schwachen organischen Säure zusammen erwärmt werden, welche beschrieben und für welche zum Theil Patente genommen sind von Girard und De Laire, Monnet und Dury, Nicholson, Wanklyn, Williams, Gilbée, Schlumberger. Diesen Methoden schließt sich an: das Verfahren von A. W. Hofmann, der Rosanilinsalz und Toluidin auf einander einwirken läßt.

Wie wir sehen werden, beruht die Erzeugung dieser Blau auf Einführung von Phenyl (oder Toluyl) in den Atomencomplex des Rosanilins. Wir wollen die Beschreibung der Darstellung der ersten dieser, den vordersten Rang einnehmenden Blau an die Spitze stellen und sie allgemein bezeichnen als:

## Phenylirte Rosanilinblau.

### 1. Lyoner Blau, Bleu de Lyon.

Wie beim Roth, so können wir auch bei Erzeugung dieser Farbe den Pro- 116  
cess in mehrere Stadien zerlegen:

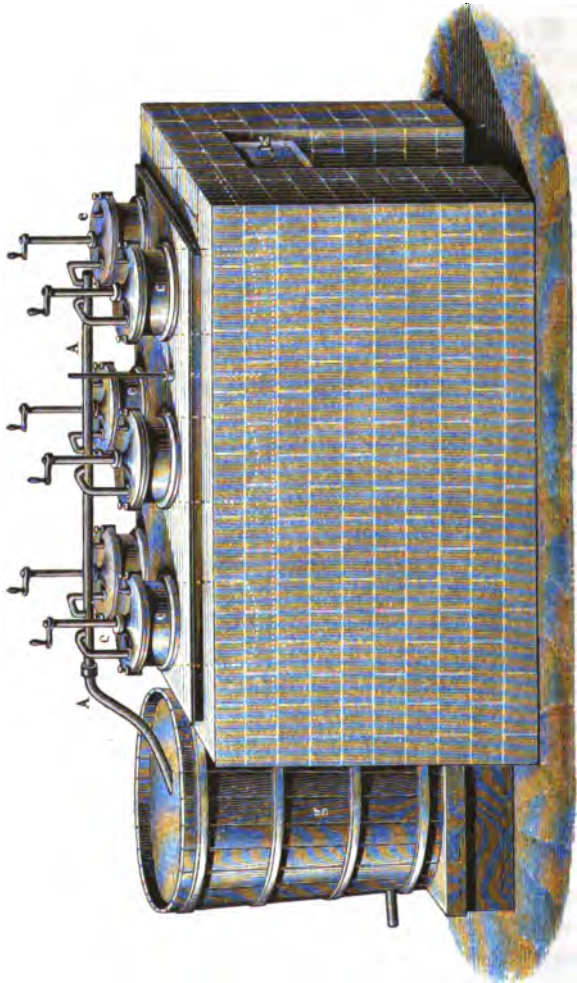
1. die Erzeugung einer Schmelze,
2. Extrahiren derselben, und
3. Reinigen des Blaus, d. h. Trennen von den gleichzeitig sich ergebenden violetten und anderen Farbstoffen; endlich
4. daraus Darstellen in Wasser löslichen Farbstoffes.

1. Zur Erzeugung der Schmelze dienen Apparate, die einige Aehnlichkeit mit den für die Fuchsinfabrication haben. Es sind heute wohl ausnahmslos gußeiserne Töpfe, die gut emaillirt sind, in Del oder Paraffinbädern erwärmt werden und mit Rührvorrichtung und Abzugrohr für die austretenden Dämpfe versehen sind, in Gebrauch.

Einer dieser Töpfe faßt 14 bis 24, gewöhnlich 20 Liter; häufig sitzen mehrere dieser Gefäße in einem gemeinschaftlichen Del- oder Paraffinbade. Fig. 63 (a. f. S.) stellt einen solchen Apparat dar. *a* ist das Delbad aus Gußeisen oder Kesselblech, im Deckel desselben *b* befinden sich sechs Löcher wie in einem Kochherde für das Einsetzen der Töpfe *c*. Der Deckel der Töpfe ist durch Klemmschrauben auf dem hervorstehenden Rande möglichst dicht befestigt. In der Mitte des Deckels steckt in einer gutschließenden Stopfbüchse ein eiserner Stab, der am Boden des Gefäßes in einer kleinen Pfanne ruht und an welchem eine Rührvorrichtung im Inneren des Gefäßes *c* angebracht ist, während am Kopfe desselben eine Kurbel steckt, um das Rühren vornehmen zu können. Auf jedem Deckel befindet sich ferner ein knieförmiges Rohr, und alle diese für den Abzug der Dämpfe bestimmten Röhren sind mit dem horizontalen Rohre *f* verbunden, das zu dem Schlangenrohr führt, welches im Kühlgefäß *g* liegt. In jedem der Deckel findet sich endlich eine

dritte Oeffnung *e*, die während des Verlaufs der Arbeit mit einem Holzpfropf geschlossen ist und dazu dient, um durch zeitweiliges Probenehmen den Gang der Operation verfolgen zu können. Dies erfolgt durch Eintauchen eines Holzstabes und Besuchen eines weißen Porzellantellers mit der herausgenommenen Probe,

Fig. 68.



Zusatz einiger Tropfen eines Gemisches von Essigsäure und Weingeist und Beobachten der Mance, die auch am Rande nur blaß, nicht tief roth und nicht gelb sein darf. Im ersteren Falle hat die Einwirkung nicht lange genug gewährt, im letzteren ist sie zu weit vorgeschritten. Im Deckel des Delbades steckt ein Thermometer, dessen Scale mindestens bis 300° C. reichen muß. Man beginnt, wenn



die Gefäße *c* mit dem Gemisch, woraus das Blau entstehen soll, gefüllt sind, zu heizen und steigt allmählig auf 190° C. Zu Anfang der Erwärmung geht die Umwandlung in Blau langsam, später aber ziemlich rasch vor sich. Es wird mit der Erwärmung fortgefahren, bis eine gezogene Probe blau, mit nur geringem Stich ins Violette erscheint. Im Schlangenrohr condensiren sich die Dämpfe entwöhnen Anilins, das wieder aufgefangen und zu künftigen Operationen verbraucht wird. Man hat die Beobachtung gemacht, daß das Paraffin in vorliegender Anwendung sich nach einiger Zeit verändert, d. h. in eine braune dicklich werdende Masse übergeht, die kaum mehr als Ersatz des Oeles im Delbad dienen kann. Nach den Versuchen von Volley und Luchschnid rührt diese Veränderung hauptsächlich von Luftberührung beim Erhitzen her. Es ist darum als sehr wichtig anzusehen, daß das Paraffinbad an der Stelle, wo die Kessel eingesetzt sind, möglichst dicht schließe.

Die Besohickung der Digerirgefäße schwankt hinsichtlich der von den 117 Autoren oder Patentträgern angegebenen Mengeverhältnisse nicht unbedeutend. Bernehmen wir zuerst die ursprünglichen Angaben, denselben die aus Erfahrung und Theorie hervorgegangenen Modificationen sammt den Gründen dazu nachfolgen lassend. Wohl die früheste Beobachtung des Entstehens eines blauen Farbstoffes ist diejenige, die von Girard und De Laire im Laboratorium von Pelouze gemacht wurde.

Es ist nicht uninteressant, hier von dem historischen Verlauf der Entdeckung einiges einzuflechten. Zuerst wurde beobachtet, daß man beim Zusammenbringen von Arseniksäure und Anilin je nach den Mengeverhältnissen und der Dauer der Einwirkung nicht nur Roth, sondern auch Violett und Blau erhalte. Es waren also zwei Vorgänge in einen zusammengezogen: die Bildung des Rothes und die nachfolgende Einwirkung des noch unzersehten Anilins auf dies Roth (Rosanilin). Ein Beweis davon, wie unsicher man in der Führung des Processes war, ist der, daß die genannten, um die Anilinfarbenindustrie verdienten Chemiker in ihrer ersten Patentbeschreibung sagen: Wenn man das Verhältniß der Säure um  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$  oder  $\frac{3}{4}$  (gegen das früher für die Rotherzeugung gebräuchliche, aus gleichen Aequivalenten bestehende) erhöhe, so erhalte man einen violetten Farbstoff, der ein Gemenge eines blauen mit einem rothen Farbkörper sei. Der Zusatz zu ihrem Patente vom Januar 1861 spricht sich dagegen für Vermehrung des Anilins gegenüber der Säure aus, und zwar sowohl für Roth als Violett und Blau. Sie schreiben hierin vor, daß auf 1 Gewichtstheil Säure 1,  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Gewichtstheile Anilin genommen werden soll, also auch im geringsten Falle mehr als 1 Aequivalent Base auf 1 Säureäquivalent.

Erst in dem neuen Patent vom Januar 1861 wird die Trennung der Operationen ausgesprochen, indem darin salzsaures (besser essigsaures) Rosanilin mit Anilin zu vermischen und zu erhitzen vorgeschlagen wird. Das Patent für Violett (aus welchem durch eine Nachbehandlung das Blau ausgezogen wird) giebt an, es sollen gemischt werden: 2 Kilogr. salzsaures Rosanilin mit 2 bis 4 Kilogr. Anilin des Handels, und das Gemisch sei während 4 Stunden in einer eisernen Retorte auf einer Temperatur von 150° bis 160° C. zu erhalten.

Das Patent von Monnet und Dury vom Mai 1862 schreibt vor, auf 1 Gewichtstheil Rosanilin (die freie Base, nicht ein Rosanilinsalz) 1 Gewichtstheil starke Essigsäure und 3 Gewichtstheile Anilin zu nehmen, und das Gemisch auf 160° bis 170° C. während 3 Stunden zu erhitzen.

Nicholson nahm im Juni 1862 in Großbritannien ein Patent, nach welchem das Blau erhalten wird durch Mischen von 20 Pfund Rosanilin und 4 Pinten krystallisirbarer Essigsäure (diejenige Menge, die zur Bildung von essigsaurem Rosanilin gerade hinreicht) mit 60 Pfund Anilin des Handels und Erwärmen des Gemischtes während  $\frac{3}{4}$  Stunden auf eine Temperatur von 150° bis 188° C., Zusetzen von 4 Pinten Eisessig und 20 Pinten Holzgeist, sobald die Masse sich blau geworden zeigt. Für die Nachbehandlung verweisen wir nach unten.

Wanklyn führte anstatt der Essigsäure die Benzoesäure ein. Sein englisches Patent vom November 1862 lautet auf Mischung von 1 Theil arsensaurem Rosanilin,  $1\frac{1}{2}$  Theilen Anilin und  $\frac{1}{4}$  Theil Benzoesäure. Die beiden ersten Körper sollen gemischt und zuerst erwärmt werden, ehe die Benzoesäure zugefügt wird, mit welcher zusammen dann das Ganze auf die Temperatur von 170° C. zu bringen ist.

Silbée beschreibt folgendes Verfahren: 1 Gewichtstheil Rosanilin soll mit 5 Gewichtstheilen essigsaurem Anilin gemischt und bis zum Auftreten der blauen Färbung erwärmt werden. Die Nachbehandlung: wie unten beschrieben werden wird.

S. A. Schlumberger giebt an, die Praxis bediene sich folgenden Verfahrens: 1 Gewichtstheil Rosanilinsalz, z. B. salzsaures, solle mit 3 Gewichtstheilen Anilin und  $1\frac{1}{2}$  Gewichtstheilen Essigsäure gemischt und dann soviel eines fixen Alkalis (Natron z. B.) hinzugesetzt werden, daß die Essigsäure neutralisirt wird. Das Ganze sei sodann auf 180° bis 210° C. so lange zu erwärmen, bis die gewünschte Nuance des Blaus erhalten ist. Anstatt Anilin giebt Schlumberger auch den Zusatz von Toluidin als zum Ziele führend an. Warum nicht sogleich essigsaures Natron (auf dessen Umsetzung in Chlornatrium bei der Vorschrift gerechnet zu werden scheint) anstatt Essigsäure und dann Natron genommen werden soll, ist nicht einzusehen.

Gegenwärtig wird die Mischung gewöhnlich aus 5 Kilogr. essigsaurem Rosanilin und 10 Kilogr. Anilin hergestellt, die Temperatur des Bades auf 190° C. gehalten und die Operation in zwei Stunden beendigt.

Es erscheint die doppelte Menge Anilin vom Rosanilinsalz etwas hoch. Nach der unten zu gebenden Theorie der Blaubildung sollten auf 100 Gewichtstheile Rosanilin nur 92,6 Gewichtstheile Anilin gebraucht werden. Aber dieser große Anilinüberschuß ist als ganz vortheilhaft erkannt worden. Er erhält die Masse während der ganzen Dauer des Processes flüssig und darum homogen und bewirkt, daß die Temperatur im Inneren der Retorte nicht zu sehr steigen kann, sondern sich nahe dem Siedepunkt des Anilins halten muß. Um längere Zeit diesen Anilinüberschuß in der Retorte zu erhalten, wird von manchen Fabrikanten ein etwas hoch aufsteigender Hals an die Retorten angebracht, d. h. das Abzugrohr, ehe es sich zu dem Rückfluß neigt, etwas nach oben geführt, um das im aufsteigenden Theil condensirte Anilin zum Zurückfließen zu nöthigen. Bei gut geführter

Operation wird mehr als die Hälfte des angewendeten Anilins in der Vorlage wiedergewonnen. Es soll hier die Bemerkung wiederholt werden, daß zu dieser Fabrikation das bei möglichst niedriger Temperatur siedende Anilin, also das, welches so wenig als möglich von den höheren Homologen enthält, aus Gründen, die wir bei Besprechung der Zusammensetzung des Blaus entwickeln werden, den Vorzug verdient. Die Fabrikanten bedienen sich deshalb gern des bei der Fuchsin- oder bei der Blaufabrikation entwichenen Anilins. Die blaue Masse in der Retorte soll dickflüssig sein. Die Blase wird mittelst eines Krahns aus dem Bade herausgenommen, der Deckel abgeschraubt und der Inhalt ausgegossen.

### Extraction des blauen Farbstoffs aus der Schmelze.

Man bringt aus dem Producte der beschriebenen ersten Operation mehrere 118 Körper von verschiedenen Reinheitsgraden in den Handel und unterscheidet diese gewöhnlich

1. in unmittelbar erzeugtes Blau,
2. gereinigtes Blau,
3. Lichtblau (Bleu lumière), bei künstlicher Beleuchtung blau erscheinend, und endlich wird
4. ein in Wasser lösliches Blau aus den vorhergehenden gemacht.

1. Die unmittelbaren Blau (Bleus directs) werden nach zwei sehr 119 einfachen Verfahren dargestellt.

In der Schmelze findet sich immer noch freies Anilin. Man kann dieselbe in eine Destillirblase bringen, einen kräftigen Strom von Wasserdampf einleiten und so bewirken, daß von den entweichenden Wasserdämpfen das Anilin mitgerissen und in der Vorlage verdrichtet wird.

Oder man wäscht die Schmelze mit verdünnter Salzsäure aus. Die erstere wird in mehrere Gefäße von Holz vertheilt und auf das erste derselben Salzsäure von höchstens 4 bis 5 Proc. Säuregehalt gegeben, mehrere Male umgerührt und dann die Flüssigkeit abgezapft, über das zweite Gefäß gegossen und wenn sie dort nicht vollkommen saturirt wird, auf das dritte und vierte, während auf das erste Gefäß neue Säure gebracht und dies wiederholt wird, bis diese nicht mehr Anilin aufnimmt. Auf diese Weise wird einerseits der Schmelze alles Anilin entzogen und andererseits die Säure vollständig ausgenutzt.

Anstatt der verdünnten Salzsäure kann auch englische Schwefelsäure in 36facher Verdünnung mit Wasser angewandt werden.

Das salzsaure Anilin kann leicht wieder zur Darstellung von Anilin durch Zusatz von Kaltwasser oder Soda benutzt, oder eingedampft, krystallisirt und als salzsaures Salz verwendet werden.

2. Gereinigtes Blau. Ein gewöhnliches Verfahren, das Blau aus dem 120 Kessel zu reinigen, besteht darin, daß man demselben soviel Alkohol (in England Holzgeist) zusetzt, daß es ziemlich dünnflüssig wird und in dünnem Strahl in verdünnte Salzsäure gießt. In der Säure bleiben gelöst das unzersehte Anilin, so-

wie das unzerfetzte Rosanilin, während das Blau zu Boden fällt. Dasselbe wird nun auf einem Filter gesammelt und mit angesäuertem kochendem Wasser mehrere Male ausgewaschen, wodurch bräunliche Materien sowie Reste von Anilin und Rosanilin vollends entzogen werden. Die Wirksamkeit der Methode besteht in der feinen Vertheilung des Blaus im Alkohol und der Fähigkeit wässrig-weingeistiger Lösungen, die viel Anilinsalze enthalten, für die Auflösung der übrigen Beimischungen.

**121**     **3. Lichtblau (Bleu lumière).** Eine der gebräuchlichsten Methoden, diese Art Blau, die ganz frei von jedem violetten Stiche ist und auch bei künstlicher Beleuchtung blau erscheint (daher der Name), darzustellen, ist folgende:

Man gießt das, wie oben angegeben, gereinigte Blau mit Weingeist und Salzsäure in eine eiserne emailirte Retorte, die einen doppelten Boden hat, bringt zum Kochen, wodurch ein Theil des Weingeistes wieder gewonnen wird und läßt nun erkalten. Die salzsaure Verbindung des Blaus ist weniger löslich in Weingeist als die übrigen Körper die es begleiten, es wird sich darum zuletzt lösen und am frühesten sich wieder niederschlagen. Die Flüssigkeit wird abgeseigt und mit dem blauen Niederschlage in der Retorte dasselbe Verfahren noch einige Male vorgenommen.

In neuerer Zeit hat man unter Beibehaltung des Apparates sich bestrebt, die Alkoholmenge soviel als möglich zu vermindern, ja ihn ganz wegzulassen und denselben theilweise oder ganz durch Anilin zu ersetzen. Dies oder vielmehr sein salzsaures Salz hat ebenfalls auflösende Kraft für die das Blau begleitenden Stoffe und ein Ueberschuß desselben ist weniger flüchtig als Weingeist, kann also längere Zeit in der Einwirkung auf die zu reinigende Substanz erhalten werden.

Die abgeseigten Flüssigkeiten sind sorgsam aufzubewahren, da sie Alkohol, Anilin, rothe und violette Farbstoffe, und falls zur Darstellung des Blaus Benzoesäure angewandt wurde, auch diese enthalten. Man setzt diesen Waschwässern Kochsalz zu, es fallen zunächst die rothen und violetten Farbstoffe heraus; sind diese durch Decantiren beseitigt, so wird Kalkmilch im Ueberschuß zugefügt und der Destillation unterworfen. Der Alkohol geht zuerst über, dann das Anilin. Im Rückstande bleiben die salzsauren und benzoësauren Salze neben Resten der verschiedenen Farbstoffe.

Einfacher als die beschriebenen Verfahren ist folgendes, welches gegenwärtig auch das häufigst gebrauchte ist. Man wäscht gut gereinigtes Blau mehrere Male mit heißem Alkohol und kocht den feinvertheilten rückständigen Farbstoff in starkem Weingeist. Zu der Lösung setzt man entweder etwas Ammoniak oder besser eine Lösung von Natrium in Weingeist; es wird der blaue basische Körper dadurch gefällt, nach völliger Erkalten der alkoholischen Lösung durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und auf dem Filter mit heißem Wasser einige Male ausgewaschen. Nun wird der Base die Säure, deren Salz man darstellen will, zugefügt und es ist das Blau nach einigem Waschen mit Wasser fertig.

**122**     **In Wasser lösliches Blau, Bleu soluble.** Nicholson war wohl der Erste, welcher die Beobachtung machte, daß das gut gereinigte Blau, mit englischer

Schwefelsäure behandelt, eine Veränderung erleidet, die wesentlich darin besteht, daß die schwefelsaure Lösung desselben, in Wasser gegossen, einen blauen Farbstoff fallen läßt, der nun in Wasser löslich ist. Wie dieser Vorgang erklärt wird, werden wir unten erfahren.

Der Entdecker dieses wichtigen Verhaltens beschreibt in einem (Juni 1862) genommenen großbritannischen Patente das Verfahren wie folgt: Es soll 1 Gewichtstheil gereinigtes Blau mit 8 bis 10 Gewichtstheilen englischer Schwefelsäure von 66° B<sub>e</sub>. während 1½ Stunden auf 150° C. erhitzt und dann allmählich viel Wasser zugesetzt werden. Und dazu bemerkt er, daß es gerathen sei, nur kleinere Quantitäten Blau in Arbeit zu nehmen, wodurch leichter eine zu hoch steigende Temperatur vermieden werden könne.

In seinem französischen Patente schreibt er nur 4 Gewichtstheile Schwefelsäure von 66° B<sub>e</sub>. und Erwärmen auf 150° C. vor.

Max Vogel hat eine Reihe von Versuchen vorgenommen, um festzustellen, welches die günstigsten Verhältnisse der Säuremenge, des Temperaturgrades und der Erhitzungsbauer seien, um die größtmögliche Menge des Blaus in lösliches Blau umzuwandeln. Er fand, daß eine Vermehrung der Säure und eine Verminderung der Temperatur (um etwa 20° C. tiefer als die von Nicholson angegebene) von sehr günstigem Einflusse seien. Die 8- bis 10fache Menge Säure (wie Volley und Gibée vorschlugen) gab sehr gute Resultate, die Erwärmung mochte nur 1½, oder 10 bis 15 Stunden auf 130°, höchstens 140° C. erhalten werden. Noch besser wirkte rauchende Schwefelsäure in 8fachem Gewichte des Blaus und Erwärmen auf 130° C. während 6 Stunden.

Gewöhnlich soll indeß nur die 4fache Säuremenge und 1½ stündiges Erwärmen auf 150° C. angewendet werden. Wenn nach dem Ziehen einer Probe gefunden wird, daß das meiste oder alles Blau löslich geworden ist, so gießt man sehr langsam und unter stetem Umrühren ungefähr die 10fache Menge Wasser von dem Gewicht der genommenen Schwefelsäure ein, sammelt den Niederschlag und wäscht ihn mit Wasser so lange, bis das Waschwasser anfängt blau abzulaufen. Das modificirte Blau ist in gefäuertem Wasser nicht löslich, wird es aber, sobald der größte Theil der Säure fort ist. Das Blau kann dann durch Abtropfen oder Ausschwingen in einer Centrifuge etwas getrocknet werden, und wird schließlich in einem emaillirten Eisengefäße mit einem geringen Ueberschuß von Ammonial (Salmiakgeist) versetzt und getocht. Dadurch wird die Verbindung als feste Masse auf der Flüssigkeitsoberfläche als goldfarbener Kuchen ausgeschieden, abgehoben, zerkleinert, getrocknet und gepulvert. Das lösliche Blau wird gewöhnlich als grobes Pulver mit starkem Kupferschimmer im Handel gefunden. Das gereinigte kommt ganz ähnlich, aber auch zuweilen in alkoholischer Lösung im Handel vor.

Das lösliche Blau giebt mit wässerigen Lösungen von Alkalien fast ungefärbte Flüssigkeiten. Werden diese mit einer Säure versetzt, wozu auch eine schwache organische Säure tauglich ist, so gehen sie in sehr feuriges aber reines Blau über. Das gewöhnliche lösliche Blau dient in der Wolle- und Seidenfärberei, wird aber, so angesehen es in der Anwendung ist, für weniger solid gehalten als das in Wasser unlösliche.

In neuerer Zeit kommt ein Anilinblau unter dem Namen Nicholsonblau

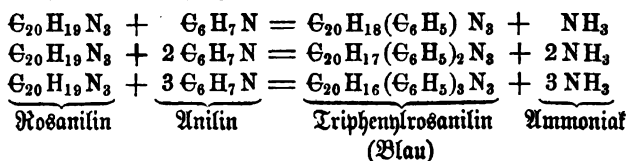
im Handel vor, das von dem vorigen sich unterscheidet, und dessen Herstellung, soviel bekannt ist, auf der Behandlung jenes Blaus mit Alkalien beruhen soll.

Der Vorgang bei der Bildung des phenylirten Rosanilinblaus und seine Zusammensetzung.

123 Wenn auf Rosanilin oder ein Rosanilinsalz ein oder mehrere Atome Anilin in passender Temperatur einwirken, so treten ein oder mehrere Wasserstoffatome aus demselben aus, vereinigen sich mit dem Amin ( $\text{NH}_2$ ) und bilden Ammoniak, während das Phenyl des Phenylamins in den Rosanilincomplex eintritt und ein- oder mehrfach phenylirtes Rosanilin bildet. Es lassen sich auf diese Weise ein, zwei oder drei Wasserstoffatome verdrängen.

Die niedriger phenylirten Rosaniline sind roth- oder blaviolette Körper, das dreifach phenylirte ist ein blauer Farbstoff.

Das Schema des Vorganges ist:



Demnach ist das auf die beschriebene Art aus Rosanilin und Anilin erzeugte Blau anzusehen als ein Salz des Triphenylrosanilins,  $\text{C}_{40}\text{H}_{16}(\text{C}_{12}\text{H}_5)_3\text{N}_3 \cdot 2\text{HO} = (\text{C}_{20}\text{H}_{16}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}_3, \text{H}_2\text{O})$ , und es begreift sich, daß ein möglichst reines Anilin, d. h. ein möglichst toluidinfreies, den Vorzug zu dessen Erzeugung verdient.

Die Base Triphenylrosanilin kann erhalten werden durch Lösen des salzsauren Salzes in ammoniakhaltigem Alkohol und Fällen mit Wasser. Sie stellt eine weißliche, geronnene Masse dar, die durch Waschen und Trocknen bei Luftberührung blau und durch Erhitzung braun wird. Sie kann bei  $100^\circ\text{C}$ . ohne Gewichtsverlust zum Schmelzen gebracht werden. Sie ist sowohl in Alkohol als Aether löslich, kann aber beim Verdunsten dieser Lösungen nicht leicht kristallisiert erhalten werden. Sie verbindet sich mit einem Äquivalent Säure zu Triphenylrosanilinsalzen.

Das gewöhnlich im Handel als Anilinblau vorkommende Salz ist der Hauptsache nach das salzsaure Triphenylrosanilin. Dieses ist ein blaubraunes, wenig krystallinisches zeigendes, in kaltem und heißem Wasser wie in Aether unlösliches, in Alkohol schwer lösliches Pulver. Aus der heißgesättigten alkoholischen Lösung scheidet es sich in krystallinischen Körnern ab.

Die lösliche Modification des Triphenylrosanilinblaus, die, wie wir gesehen haben, durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in der Wärme erhalten wird, wird von Kekulé als eine dem Triphenylrosanilin entsprechende Sulfosäure angesehen.

Nach Girard hätte diese Verbindung die Zusammensetzung:

$C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3, (H_2SO_4)_2, H_2SO_4$ , und  
 $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3, (H_2SO_4)_2, Na_2SO_4$  wäre ihr Natriumsalz.

Der Entdecker dieser Verbindung, Nicholson, vergleicht sie mit den gepaarten Indigoschwefelsäuren.

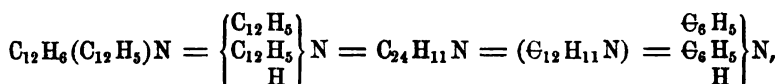
Durch trockne Destillation des Triphenylrosanilins erhält man Diphenylamin.

## 2. Diphenylaminblau, neues Triphenylrosanilin.

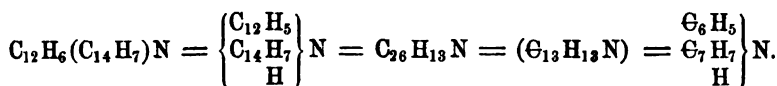
Die Erkenntniß, daß das aus Rosanilin und Anilin erzeugte Blau durch 124 Phenylirung des Rosanilins entstehe, gab zu der Idee Veranlassung, dasselbe auf anderem Wege zu erzeugen, d. h. durch Phenyliren des Anilins, Zusammenbringen mit toluidinhaltigem Anilin oder Toluylphenylamin und nachträgliches Oxydiren. Die Reflexion, daß man auf diesem Wege zum gleichen Ziele gelangen müsse, das früher durch vorgängiges Oxydiren des Gemenges von Phenyl- und Toluylamin (des gewöhnlichen Anilins) und darauf folgendes Phenyliren erreicht wurde, ist zuerst von Girard angestellt und von ihm auch durch Versuche als richtig festgestellt worden. Man beginnt an verschiedenen Orten, nach dieser Methode Anilinblau fabrikmäßig darzustellen.

Die Darstellung des Diphenylamins nach der Methode von Girard ist oben, S. 272, angegeben worden.

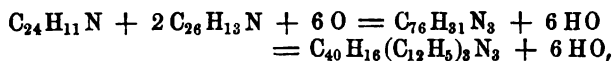
Die Zusammensetzung desselben ist



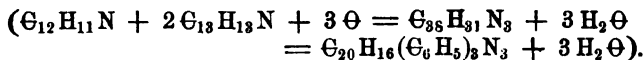
die des Phenyltoluylamins



Werden nun zwei Aequivalente des letzteren mit einem Aequivalent des ersteren zusammengebracht und der Einwirkung eines wasserstoffentziehenden Körpers unterworfen, so erfolgt die Reaction:



oder



Als Oxydations- (Wasserstoffentziehungs-) Mittel, dessen man sich bei dieser Reaction bedient, wird zuweilen Quecksilberchlorid angegeben. Das vortheilhaftere Mittel soll aber Kohlenstoffdichlorid sein ( $CCl_4$ ), welches durch die Reaction in Protochlorid ( $CCl_2$ ) und Chlor umgewandelt wird. Noch vortheilhafter soll das Sesquichlorid sein ( $C_2Cl_6$ ). Die basischen Körper werden in einem Papinianischen Topfe bei einer Temperatur von  $140^\circ$  bis  $180^\circ$  C. 4 bis 5 Stunden mit der

dreifachen Menge des Kohlenstoffbichlorids behandelt und die entstandene Farbensubstanz ähnlich wie das gewöhnliche Anilinblau gereinigt.

Girard wendet nicht reines Diphenylamin und Toluylphenylamin an, sondern er bereitet aus gewöhnlichem Anilin ein Diphenylamin, das die Toluylgruppe enthält.

### Tritoluylrosanilin. Toluidinblau.

- 125 Schon die Reaction des Anilins auf Rosanilinsalze, aber noch mehr das durch Hofmann hergestellte Verhältniß derselben mußte zu Versuchen veranlassen, an die Stelle des Anilins Toluidin zu setzen und dessen Einwirkung auf das Rosanilin kennen zu lernen. Im Mai des Jahres 1862 ließ sich Collin ein Verfahren in Frankreich patentiren, nach welchem aus gleichen Theilen Rosanilinsalz und krystallisirtem Toluidin durch 5- bis 6 stündiges Erwärmen auf eine Temperatur, die nicht über 180° C. und nicht tiefer als 150° C. gehen darf, ein blauer Farbstoff erhalten werden soll, den man nur durch Kochen mit 8- bis 10fach verdünnter Salzsäure des Handels von überschüssigem Toluidin und Rosanilin zu befreien hat, um ihn in vollster Reinheit zu erhalten.

Im Jahre 1864 theilte A. W. Hofmann der französischen Akademie mit, daß man durch mehrstündiges Erwärmen eines Gemenges von essigsaurem Rosanilin mit dem doppelten Gewichte Toluidin auf 130° bis 150° C. unter Ammoniakentwicklung eine braune Masse mit metallischem Glanze erhält, die in Alkohol sich mit schön blauer Farbe löst.

Die Zusammensetzung und Entstehungsweise dieses Toluidinblaus ist derjenigen des Triphenylrosanilins ganz analog. Anstatt, daß drei Wasserstoffatome durch drei Moleküle Phenyl ersetzt sind, treten hier drei Moleküle Toluyl ein. Die Formel ist also  $C_{40}H_{16}(C_{14}H_7)_3N_3 = (C_{20}H_{16}(C_7H_7)_3N_3)$ . Das salzsaure Salz dieser Base krystallisirt aus Alkohol in kleinen, blauen, in Wasser unlöslichen Krystallen.

Wird dies Tritoluylrosanilin der trocknen Destillation unterworfen, so erhält man Phenyltoluylamin, den Körper, welcher dem Diphenylamin correspondirt; denn es ist



### Triphenylrosotoluidin. Coupier's Blau.

- 126 Wir haben oben gesehen, daß die Zusammensetzung des Farbstoffes, den man aus flüssigem Toluidin, beziehungsweise einem Gemenge von krystallisirtem und Pseudotoluidin durch einen wasserstoffentziehenden Körper erhält, noch nicht genau gekannt ist\*). Es ist jedoch wahrscheinlich, daß es ein Triamin sei, gebildet aus drei

\*) Der Körper, der durch die gleiche Behandlung aus drei Äquivalenten krystallisirtem Toluidin entsteht, ist gelb und wurde von Girard als Chrysoluidin bezeichnet.



Äquivalenten Toluidin unter Austritt von Wasserstoff und daß ihm der vorläufig gegebene Name Rosotoluidin mit Recht zukomme.

Coupiet und Andere haben gefunden, daß dieses Toluidinroth, mit Anilin behandelt, ein Blau giebt. Wenn angenommen werden darf, daß dieser letztere Vorgang ein der Bildung des gewöhnlichen Blaus analoger ist, und dies scheint doch nicht unplausibel, so wäre dies Coupiet'sche Blau ein phenylirtes Rosotoluidin. Wir beschränken uns auf diese allgemeinen Betrachtungen und enthalten uns, der Untersuchung der Zusammensetzung dieses Körpers vorzugreifen.

**Pariser Blau, Blou de Paris, von Persoz, De Luynes und Salvétat. 127**  
Dieser wenig passende Name (da unter Pariser Blau sonst feines Berliner Blau verstanden wurde) ist von den genannten Chemikern dem Präparat gegeben worden, das sie 1861 bei Einwirkung von wasserfreiem Zinnchlorid auf Anilin des Handels erhielten. Es sollen die genannten Körper 30 Stunden lang auf 180° C. erhitzt werden. Leider läßt sich, wie Praktiker versichern, dies Blau nicht leicht in größerem Maßstabe fabriciren, und dies ist wohl auch der Grund, warum es bis jetzt nicht in den Handel gekommen ist. Man sollte meinen, es sei dasselbe von gleicher Zusammensetzung wie das Lyoner Blau, d. h. ein Triphenylrosanilin, und entstanden aus dem mittelst Zinnchlorid zuerst entstandenen Rosanilin, das durch fortgesetzte Einwirkung überschüssigen Anilins in Blau umgewandelt, d. h. phenylirt wurde.

Berkin bemerkte jedoch, daß zwischen diesem Blau und dem gewöhnlichen, oben besprochenen Anilinblau ein Unterschied bestehen müsse, denn es sei in Wasser leicht löslich und krystallisire aus demselben in blauen Nadeln mit Kupferschimmer. Es sei die salzsaure Verbindung einer Base, die durch Alkalien könne als purpurblaues Pulver niedergeschlagen werden. Berkin ist es nicht gelungen, über die Zusammensetzung dieses Körpers ins Klare zu kommen.

**Aldehydblau.** Lauth hat beobachtet, daß der Aldehyd des gewöhnlichen 128 Alkohols eine Rosanilinlösung in Blau umzuwandeln vermöge.

Es sollen 20 Gramm krystallirtes Fuchsin in 280 Cubikcentimeter gewöhnlicher Salzsäure gelöst, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und dann mit 100 Cubikcentimeter rohem Aldehyd versetzt werden. Nach 24 Stunden fällt man die blaue Farbstoffsubstanz mit Sodalösung in geringem Ueberschuß, bringt sie auf das Filter, wäscht sie aus, löst in Weingeist und verdunstet zur Trockne. Um sie noch von einem harzartigen, gelben Körper zu befreien, digerirt man sie mit Kohlenstoff, trocknet, löst nochmals in Weingeist oder verdünntem Holzgeist, filtrirt und trocknet.

Dies Blau zersetzt sich schon bei 100° C., eignet sich zwar gut zum Färben, die Farben sind aber sehr unbeständig, so daß es in der Färberei keine Anwendung fand. Wichtiger ist dasselbe für die Darstellung von Grün, bei welcher Farbe wir auf dasselbe zurückkommen werden.

## Mühlhauser Blau, Bleu de Mühlhouse.

129 Dies seiner Entstehung nach interessante, für die Praxis aber wegen seiner Unbeständigkeit ganz unbrauchbare Blau ist entdeckt worden bei Gelegenheit von Versuchen, welche Gros-Renaud und Schäfer anstellten, um Fuchsin mit Schellacklösung auf Zeugen zu fixiren.

Es läßt sich darstellen mittelst einer Abkochung von 50 Gramm gebleichtem Schellack, 18 Gramm Sodakristallen in 1 Liter Wasser, welcher man 50 Cubiccentimeter einer Fuchsinlösung zusetzt (die aus 4 Gewichtstheilen Wasser, 4 Gewichtstheilen Alkohol und 1 Gewichtstheil Fuchsin gemacht ist), und dann eine Stunde lang unter fortwährendem Ersetzen des Wassers kocht. Die Lösung hat die Farbe des Kupferoxydammoniak.

130 **Azurin** wurde ein Blau genannt, das zuerst von Grace Calvert, Ch. Lowe und Sam. Clift im Jahre 1860 entdeckt wurde, das aber ziemlich in Vergessenheit gerieth, jetzt aber aufs Neue Verwendung findet, indem Blumer-Zweifel sich ein modificirtes und verbessertes Verfahren zur Darstellung desselben patentiren ließ und dasselbe als sehr brauchbare Imitation von Rüpenblau für gewisse Artikel benutzt. Dies Blau unterscheidet sich von dem vorhergehenden dadurch, daß es nicht als Körperfarbe kann in den Handel gebracht werden, sondern erzeugt werden muß auf dem Stoffe selbst.

Calvert, Lowe und Clift bereiten zuerst ein Grün auf dem Zeugstück, das sogenannte Emeraldin, eine Farbe, von welcher wir bei den grünen Farben, aus Anilin abgeleitet, sprechen werden. Die mit Emeraldin gefärbten Stücke werden blau, indem man sie durch ein Seifebad zieht, das auf 1 Liter Wasser 25 Gramm Seife enthält. Auch ein schwaches alkalisches Bad, 6 Gramm Natrium auf 1 Liter Wasser, oder ein Bad, das auf den Liter Wasser 6 Gramm doppelt chromsaures Kali enthält, soll den gleichen Dienst leisten.

Blumer-Zweifel braucht das Blau für Zeugdruck. Er bereitet die Farbe aus 1 Liter Wasser, 100 Gramm Stärkemehl, setzt zur heißen Flüssigkeit 4 Gramm chloresaures Kali, 3 bis 4 Gramm Eisenvitriol und 10 Gramm Salmiak. Ist die Masse erkaltet und zum steifen Brei geworden, so werden 60 Granum eines Anilinsalzes zugefügt und sobald dies gleichmäßig gelöst ist, wird die Mischung zum Druck verwendet. Man kann durch Modificationen der Vorschrift hellere und dunklere Nuancen hervorbringen. Daß die Erzeugungsweise vieles Gemeinsame hat mit dem Anilinschwarz und daß vielleicht dies letztere eine Zusammensetzung hat, die auf das „Emeraldin“ und „Azurin“ zurückzuführen ist, werden wir im Capitel Anilinschwarz näher beleuchten.

131 **Azulin**, Azuline. Diese blaue Farbstoffsubstanz hat während einiger Zeit, ehe die phenylirten Rosanilinblau bekannt waren, starke Verwendung gefunden.

Im Jahre 1862 nahmen die Lyoner Farbstofffabrikanten Guinon, Marnas und Bonnet ein Patent in Frankreich dafür. Die Entdeckung dieses Farbstoffes, welche im Laboratorium der genannten Fabrik gemacht worden sein soll, wurde

J. Persoz zugeschrieben, dies wird aber von Rigoud in Lyon bestritten, der sie als sein Eigenthum vindicirt.

Die Rosolsäure (siehe Seite 240) dient als Ausgangspunkt für dies Präparat. Es wird bei einer Temperatur nahe bei 180° C. ein Gemisch von 5 Gewichtstheilen Rosolsäure und 6 bis 8 Gewichtstheilen Anilin einige Stunden lang erhitzt. Aus der Schmelze ist Anilin und ein rother Farbkörper durch verdünnte Säuren entfernbar.

Das Azulin ist in Wasser unlöslich, kann aber, wie das Triphenylrosanilin, durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in Wasser löslich gemacht werden. Wird es in concentrirter Schwefelsäure gelöst und einige Zeit erwärmt, so läßt es sich durch Wasser nicht mehr niederschlagen, wohl aber aus der verdünnten Lösung durch Kochsalz. In Alkohol und Aether ist das Azulin löslich. Kaustische Alkalien werden dadurch rothviolett gefärbt.

Die Zusammensetzung des Azulins soll nach Willm sich durch die Formel  $C_{24}H_{11}NO_4$  ausdrücken lassen, während De Laire angiebt, es enthalte dieser Körper stets sehr geringe und immer wechselnde Mengen von Stickstoff.

Es verdient hier erwähnt zu werden, daß das Naphthylamin (Naphthalidin) mit Rosolsäure erhitzt ebenfalls einen blauen Farbstoff liefert.

## Violette Farbstoffe.

Die violetten, vom Anilin direct oder indirect sich ableitenden Farbkörper lassen sich, wenn man ihre Entstehungsweise zur Grundlage nimmt, in folgender Einteilung unterbringen.

- a. Phenylirte violette Farbstoffe, entstanden wie die phenylirten blauen Farbstoffe.
- b. Aethylirte oder methylirte violette Farbstoffe.
- c. Violette Farbstoffe durch oxydirende Mittel aus Anilin entstanden.

Bei jeder dieser drei Gruppen reihen sich Dinge an, die eine scharfe Charakteristik ihrer Bildungsweise nicht zulassen, jedoch mit der Gruppe sonst in innigem Verband stehend zu derselben gezählt werden können. In jeder dieser Gruppen findet sich ferner ein Repräsentant, der in der Praxis besonders wichtig geworden ist. In der Reihe der phenylirten Violette sind hervorzuheben die zwischen dem Rosanilin und dem Triphenylrosanilin sich ergebenden rothvioletten oder blauvioletten Zwischenproducte. In der Gruppe der Substitutionsproducte aus Alkoholradicalen nimmt das Hofmann'sche Violett den Vorrang ein, wie das Mauvein- oder Perkin'sche Violett die Hauptsache der durch Oxydation entstandenen Violette ausmacht.

### 133 1. Phenylirte violette Farbstoffe. Rothes und blaues Kaiserviolett (Violet impérial rouge et Violet impérial bleu).

Der Apparat und das Verfahren, diese Violette darzustellen, sind fast ganz die gleichen, die oben für die Darstellung des phenylirten Blaus angegeben wurden. Girard und De Laire beschreiben ihr Verfahren wie folgt: man solle die auch für das Blau bestimmte Schmelze (zu deren Erzeugung sie gleiche Theile salzsaures Rosanilin und Anilin des Handels nehmen und 4 Stunden bei 150 bis 160° C. erhitzen) mit verdünnter Salzsäure (1 Salzsäure des Handels auf 9 Wasser) auskochen, wodurch freies Anilin und Rosanilin entfernt werden. Der Rest sei das Violett.

Im Wesentlichen wäre also dieses Präparat ein Gemisch von violetterm und blauem Farbstoff, ein Körper, wie das nicht völlig gereinigte Blau, worin jedoch viel Violett und weniger Blau enthalten ist.

Die Methoden der Darstellung des Violetts, die heute im Gebrauch sind, unterscheiden sich von jenen des Blauerzeugens hauptsächlich nur durch eine etwas geringere Menge Anilin und kürzere Dauer des Processes der Schmelzbereitung. Man hat die Erzeugung einer bestimmten Nuance auch bei aller Vorsicht nicht fest in der Hand, sie fällt zuweilen mehr blau, zuweilen mehr roth aus als man wünscht. Das Correctiv hat man im sorgfältigen Mischen der blauen Nuancen mit rotheren, bis das Verlangte erreicht ist.

Ueber die Zusammensetzung und Bildungsweise dieser violetten Farbstoffe können wir auf das Seite 317 Gesagte verweisen. Sie sind Gemenge von Mono-, Di- und gewöhnlich wohl auch Triphenylrosanilin.

Anderer Verfahren, ein Violett darzustellen, die aber nicht Eingang in die Industrie gefunden zu haben scheinen, lassen sich als unvollkommene Modificationen des vorigen bezeichnen.

Nicholson z. B. erhitzt langsam Rosanilin auf 200 bis 215° C., wobei sich Ammoniak entwickelt, die erhaltene Schmelze wird mit Essigsäure ausgezogen und eine violette Lösung erhalten. Schwerlich wird sich bei dieser Methode eine befriedigende Ausbeute erweisen. Der Proceß der Bildung des Violetts ist wohl darauf zurückzuführen, daß das schon weit unter 200° C. sich zersetzende Rosanilin Anilin abgibt, welches auf den Rest des Rosanilins phenylirend wirkt. Wir haben also ein sehr theures Material zum Phenyliren und eine Temperatur von gefährlicher Höhe.

Wise beschreibt ein Verfahren, bestehend in Zusammenbringen von gleichen Theilen Rosanilin und Valeriansäure und Erhitzen, bis die richtige Nuance erreicht ist. Dies ist mit dem vorigen auf gleiche Linie zu stellen. Die Valeriansäure kann in dem Sinne wie die Essigsäure (siehe Blau) wirken.

Dahin gehört ferner auch das Violett, für dessen Darstellung R. Smith in England patentirt ist und das erhalten wird durch Zusammenerwärmen von Rosanilin, Anilin und Salicylsäure.

Beide Vorschläge blieben ganz unbeachtet und wohl mit Recht.

Die Patente von Delvaux (März und October 1862), der salzsaures Anilin mit Sand auf 200 bis 220° C. oder mit Eisen- oder Manganoxyd auf 170° C. erhitzt, den nebenbei gebildeten rothen Farbstoff mit Wasser entfernt, und das erzeugte Violett in Weingeist auflöst, erscheinen uns als von noch viel zweifelhafterem Werthe.

Das Girard-De Laire'sche Product ist in dieser Gruppe das einzige von Bedeutung; es wird in ziemlich großer Quantität erzeugt, obgleich zu sagen ist, daß an Feuer und Frische der Farbe es von dem Hofmann'schen Violett überflügelt ist und daß es an Solidität dem Perkin'schen Violett nachsteht.

## 2. Die methyilirten und äthylirten Violetts.

1. Hofmann's Violett (Violet Hofmann, Aethylrosanilin, Dah- 134 lia, Primula) und ähnlich gebildete Producte.

Ins Jahr 1863 fallen die Versuche von A. W. Hofmann, Substitutionsproducte des Rosanilins nach den in der Chemie längst gebräuchlichen Methoden mit den Radicalen der einatomigen Alkohole hervorzubringen. E. Kopp hatte übrigens schon 1861 die Bildung solcher Derivate beobachtet. Hofmann's Verfahren wurde am 22. Mai 1863 in Großbritannien und am 11. Juli des gleichen Jahres in Frankreich patentirt.

Das Patent spricht sich folgendermaßen über das Verfahren aus: Man nimmt einen Gewichtstheil Rosanilin oder eines Rosanilinsalzes, 3 Theile Aethyljodür und 3 Theile starken (90 procentigen) Weingeist oder Holzgeist und erhitzt diese Materien in einem verschlossenen eisernen oder gläsernen Gefäß, das den Druck auszuhalten im Stande ist, der bei einer Temperatur von 100° C. sich ergiebt, bis zu welcher man 3 bis 4 Stunden lang erwärmt hält, oder so lange, bis die ganze Menge des Rosanilins in violetten Farbstoff umgewandelt ist. Nach dem Erkalten löst man in Weingeist oder in Holzgeist; die Lösung läßt sich an und für sich zum Färben benutzen. Um das Jod wieder zu gewinnen, wird der Farbstoff vor oder nach seiner Lösung in Weingeist mit einem Alkali gekocht, wodurch man gelöstes Jodkalium und den Farbstoff im ungelösten Zustande erhält. Diesen kann man mit Wasser auswaschen und in einem Gemische von Salzsäure und Weingeist wieder lösen, auch löst er sich in verdünnter Essigsäure. An der Stelle des Aethyljodürs können Methyl-, Propyl-, Capryl-, Amyljodür oder die entsprechenden Bromüre angewendet werden.

So das Patent! Ehe wir zur Beschreibung der seither eingetretenen Modificationen des Verfahrens übergehen, wollen wir die dazu nöthigen Materialien näher besprechen.

Die fabrikmäßige Darstellung des Jodäthyls geschieht in folgender Weise. Der Apparat besteht aus einer emailirten gußeisernen Blase, die mittelst eines Doppelbodens erwärmt werden kann und mit einer Abkühlvorrichtung in Verbindung steht, deren Schlangentröhr aus metallischem Kupfer gemacht ist. Man bringt in diesen Apparat 100 Kilogramm Jod und 60 Kilogramm Alkohol, trägt allmählig und immer abwartend, ob nicht eine allzu stürmische Einwirkung eintritt, 10 Kilogramm (amorphen) rothen Phosphor in die Masse ein und läßt das Ganze etwa 48 Stunden ruhig stehen. Nach dieser Zeit beginnt man die Destillation durch Einleiten von Dampf in den Raum zwischen den beiden Boden der Blase. Das Jodäthyl geht bei 72° C. über, es muß darum der Kühlapparat kräftig wirken. Die Ausbeute erreicht beinahe das theoretisch berechnete Resultat.

Man unterscheidet in neuerer Zeit im Handel zwei Hofmann'sche Violette, ein Rothviolett und ein Blauviolett.

Für das Rothviolett dient die Mischung von 10 Kilogramm Rosanilin,

100 Liter Alkohol, 10 Kilogramm Aethyl- oder Methyljodür und 10 Kilogramm Aetzkali oder Aetznatron. Diese Mischung wird in dem unten angegebenen Apparate 2 Stunden lang erwärmt.

Für Blauviolett wird eine Mischung von 10 Kilogramm Rosanilin, 100 Liter Alkohol, 20 Kilogramm Jodmethyl und 10 Kilogramm Aetznatron oder Aetzkali angewendet.

Diese der gegenwärtigen Praxis entnommenen Vorschriften liefern ausgezeichnete Producte, es lassen sich jedoch neben ihnen viele Modificationen denken, die zum Ziele führen. Die erste derselben entspricht 2 Molekülen Methyljodür auf 1 Rosanilin, die zweite 4 Molekülen Jodür auf 1 Rosanilin.

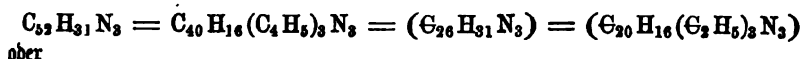
Der Unterschied des Aethyl- und Methyljodürs liegt darin, daß man bei gleichen Quantitäten mit dem Methyljodür eine blauere, in Wasser löslichere Nuance als mit dem Aethyljodür erhält. Würde man die Einwirkung des Methyljodürs auf das Rosanilin länger dauern lassen, so entstände ein Grünblau, von welchem man seit neuester Zeit ebenfalls in der Färberei Anwendung macht und das unten bei Grün besprochen ist.

Der Apparat, dessen man sich jetzt bedient, unterscheidet sich von dem früheren dadurch, daß er nur auf gewöhnlichen Druck berechnet ist. Es ist eine Kupferblase mit Doppelboden, für Dampfheizung eingerichtet. Das in den Deckel eingesezte Dampfzugrohr steht einerseits mit einem Kühlapparat, andererseits mit einer Cohobirvorrichtung in Verbindung. Jeder dieser beiden Apparate kann durch Hahnen abgesperrt werden. So lange die Einwirkung dauern soll, wird nur der Cohobator offen gehalten. Das verbunstete organische Jodür und der Alkohol verdichten sich und fließen zurück. Um den Gang der Operation leicht beobachten zu können, ist zwischen dem Cohobirgefäße und der Blase ein Rohr aus Krystallglas eingefügt, durch das die Menge der aufsteigenden Dämpfe sich erkennen läßt. Ist die Einwirkung beendet, so wird der Cohobator abgeschlossen und der Hahn, der zum Kühlapparate führt, geöffnet, um übergehenden Alkohol und freies Jodür zu verdichten und zu sammeln. Im Deckel der Blase befindet sich eine weitere Oeffnung, ein sogenanntes Mannloch, durch welches die Rohmaterialien eingeführt und die Producte entfernt werden können.

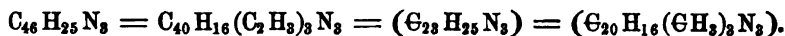
Das Product, jodwasserstoffsaures Aethyl- oder Methylrosanilin, wird in folgender Weise gereinigt. Nach dem Abdestilliren des Weingeistes und freien Jodürs wird der Rückstand mit kochendem Wasser übergossen, um die ägenden Alkalien und Jodalkalimetalle zu lösen und zu entfernen, und sodann wird der Rückstand mit derjenigen Säure übergossen, deren Salz man darzustellen wünscht.

Die Zusammensetzung und Eigenschaften des erhaltenen Productes sind:

Es bildet sich zunächst die Verbindung einer neuen Base mit Jodwasserstoff. Diese Base wird durch Behandeln mit Aetzkali oder Natron frei gemacht. Ihre Eigenschaften finden sich nicht genauer beschrieben. Sie besteht aus Rosanilin, in welchem 3 Wasserstoffatome durch 3 Moleküle Aethyl oder Methyl ersetzt sind, ist also Triäthylrosanilin oder Trimethylrosanilin:



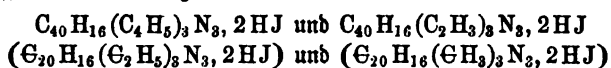
oder



Die Salze der beiden Basen sind sämmtlich löslich in Alkohol, Holzgeist, Essigsäure und Mineralsäuren. Auch sind einige, namentlich das essigsaure und das salzsaure Salz, in Wasser löslich.

Es ist eine eigenthümliche Erscheinung, daß die Salze dieser Basen, welche bis jetzt genauer untersucht sind, 2 Äquivalente Säure enthalten, während bei Rosanilinsalzen bis jetzt nur solche mit 1 oder 3 Äquivalent Säure beobachtet wurden.

Die nach Hofmann's früherer Vorschrift unmittelbar entstandenen jodwasserstoffsauren Verbindungen



sind die in Wasser, kaltem wie warmem, wenigst löslichen Salze.

Sie wurden früher in den Handel gebracht. Durch Behandlung mit kochenden Lösungen ätzender Alkalien wird die Jodwasserstoffsäure entzogen und Jodkalium oder Jodnatrium gebildet. Man verbindet die frei gewordene Base dann mit einer Säure, deren Salz löslicher ist. Das Löslichmachen dieser violetten Farbstoffe beruht daher auf einem ganz anderen Grunde, als das Löslichmachen des Anilinblaus.

Wenn man das freie Aethylrosanilin noch mehrmals mit Jodäthyl behandelt, so bildet sich eine Verbindung mit diesem Jodür,  $C_{40}H_{16}(C_4H_5)_3N_3, C_4H_5J$  ( $C_{20}H_{16}(C_2H_5)_3N_3, C_2H_5J$ ), Jodäthyl-Triäthylrosanilin, die aus ihrer alkoholischen Lösung durch Wasser harzartig gefällt wird und beim Erkalten zu einer krystallinisch metallglänzenden Masse erstarrt.

Die beiden Basen Triäthyl- und Trimethylrosanilin sind sich sehr ähnlich, so auch die Salze, doch sind die Färbungen der Salze des letzteren lebhafter. Es sollen die Salze der Verbindungen, die gleichzeitig Aethyl und Methyl enthalten, die schönst gefärbten sein.

Dem Hofmann'schen Violett schließen sich an: 1. das nach dem Patente 135 von Wanklyn bereitete. Derselbe erzeugt zuerst das Pseudoprophyljodür durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Glycerin. Diesen Körper mischt er zu gleichen Theilen mit Rosanilin unter Zusatz von Alkohol und erwärmt im geschlossenen Gefäße auf  $100^\circ C$ . Die erhaltene Masse wird schließlich mit kausischer Natronlauge behandelt, wodurch der violette Farbstoff in hinlänglich reinem Zustande gewonnen wird.

2. Das Violett, das nach Dawson erhalten werden soll durch Mischen von 2 Theilen Alhjodür mit einem Theil Rosanilin oder einem Rosanilinsalz und Erhitzen in einem Papinian'schen Digestor.

3. Ein Violett, das Perkin vorschlug und welches entsteht, wenn 1 Theil gebromtes Terpentinöl mit 1 Theil Rosanilin und 6 Theilen Holzgeist oder Weingeist auf  $140$  bis  $150^\circ C$ . 8 Stunden lang erhitzt wird.

4. Das Violett, das H. Levinstein unter dem Namen „Dorothea“ aus 50 Theilen 90 procentigen Alkohol, 35 Rosanilin und 9 Theilen Salpeteräther durch 2- bis 3stündiges Erhitzen auf 100° C. erzeugt.

136 Das Aethylmauvanilin von Girard und De Laire wird ebenfalls am zweckmäßigsten als Anhang zum Hofmann'schen Violett abgehandelt. Vom Mauvanilin ist oben (S. 300) gesprochen worden. Diese Base wird ganz ähnlich wie das Rosanilin im Proceße der Darstellung des Hofmann'schen Violett behandelt.

Ein Mauvanilinsalz wird in einer Glasretorte mit Alkohol oder Holzgeist und Aethyljodür (oder dem Jodür eines andern Alkoholradicales) während einer halben Stunde unter immerwährendem Cohobiren des Uebergegangenen erwärmt, dann Aegnatron oder Aegkali zugesetzt und 2 bis 4 Stunden weiter erwärmt. Die Verhältnisse, welche sie angeben, sind 1 Kilogramm Mauvanilin oder Mauvanilinsalz, 10 Liter Alkohol oder Methyllalkohol, 2 Kilogramm Jodäthyl oder Jodmethyl und 1 Kilogramm Aegkali oder Aegnatron. Zuletzt wird freier Alkohol abdestillirt, der Rückstand in der Retorte zuerst mit Wasser gewaschen und zuletzt in einer Säure (Salzsäure oder Essigsäure) aufgenommen und so das entsprechende Aethylmauvanilinsalz erhalten. Anstatt der Glasretorte läßt sich auch ein Apparat wie der für das Hofmann's Violett gebrauchte anwenden. Die Nuancen werden um so mehr blau, je größer das Mengenverhältniß des Aethyljodüres zu dem Mauvanilinsalze ist.

## 2. Pariser Violett, Violet de Paris.

137 Ein Ideengang, ganz analog demjenigen, den wir oben bei den verschiedenen Erzeugungsarten des Anilinblaus kennen lernten: die vorausgehende Phenylirung des Anilins und dann Wasserstoffentziehung, anstatt der vorangehenden Rosanilinbildung durch Wasserstoffentziehung und darauf folgender Phenylirung, hat auch bei den violetten Aethyl- und Methylverbindungen neue Wege zu deren Erzeugung aufgeschlossen, nämlich das Anilin zu methyliren oder äthyliren und das Methylanilin oder Aethylanilin durch eines der gebräuchlichen Mittel, z. B. Zinnchlorid in das Triamin umzuwandeln. Das Pariser Fabrikgeschäft Poirier und Chappat war das erste, welches die Darstellung der Derivate künstlichen Anilins, die durch Substitution der Alkoholradicale entstehen, in größerem Maßstabe ausführte und daraus Farben machte, mit welchem dasselbe im Jahre 1867 auftrat. Es entspricht jedoch der Billigkeit, daß bemerkt werde, daß Greville Williams schon im Jahre 1860 das Amylanilin als zur Farbenerzeugung geeignet bezeichnete, und daß 1861 Ch. Lauth eine Arbeit über die gefärbten Derivate des Methylanilins publicirte.

Das Patent von Poirier und Chappat (Barby ist Chemiker der Fabrik und hat an der Einführung des neuen Verfahrens wesentlichen Antheil) zerfällt in zwei Theile. Der erste Theil ihres Verfahrens besteht in Darstellung der äthylirten, methylirten u. s. w. Anilinderivate. Daß diese durch Zusammenbringen der Jodüre der Alkoholradicale mit Anilin erzeugt werden können, ist S. 269 gezeigt. Diese Methode ist jedoch für die Fabrikpraxis des hohen Preises des Jods wegen nicht anwendbar. Die Patentträger wandten sich zu den Methoden, welche



von Berthelot und von Juncabella zur Herstellung äthylirter Amine angegeben waren und prüften, ob sich diese nicht im Großen anwenden ließen. Sie fanden diese Hoffnung bestätigt und ließen sich drei Verfahrensarten, auf jene Untersuchungen sich stützend, patentiren. Die eine derselben: Mischen der salpetersauren Aether (250 Theile) mit Anilin des Handels (160 Theile) und Erhitzen erklärten sie später als zu gefährlich und setzten sie darum außer Gebrauch.

Sie blieben stehen bei folgenden Mischungen: 1) 50 bis 80 Gewichtstheile Methyllalkohol und 100 Gewichtstheile salzsaures Anilin. 2) 100 Gewichtstheile Anilin des Handels, 160 Gewichtstheile Chlorammonium und 50 bis 80 Gewichtstheile Methyllalkohol oder rectificirten Holzgeist. Diese Mischungen werden am besten in einem emailirten Papiniani'schen Digestor auf 250 bis 300° C. 3 bis 4 Stunden lang erhitzt. Die zweite Mischung greift das Eisen weniger an, was von Wichtigkeit ist zu wissen für den Fall, daß man nicht einen emailirten Topf anwenden kann. Die Zerlegung des gewöhnlichen Alkohols und Bildung von Aethylanilin geht unter ganz ähnlichen Bedingungen vor sich, im Ganzen sind jedoch hierfür etwas höhere Temperaturen nöthig als für das Methylanilin. Es läßt sich bei längerem Erwärmen auch unter niedrigeren Temperaturen als die angegebene arbeiten.

Jodwasserstoffsaures oder bromwasserstoffsaures Anilin erlauben niedrigere Temperaturen als das chlorwasserstoffsaure Salz und der Proceß verläuft viel glatter. Allein mit ihrer Anwendung ist der Vorzug vor dem Hofmann'schen Verfahren preisgegeben.

Das Product der Einwirkung wird mehreremale mit kaustischer Natronlauge gewaschen, wodurch die gebildeten Methylanilin- oder Aethylanilinsalze zerlegt werden. Das hierdurch sich abscheidende Del wird einer einzigen Destillation unterworfen, und ist so für die Fabrication des violetten Farbstoffes rein genug. Wird das erste Product dieser Einwirkung nochmals dem gleichen Proceße unterworfen, so bildet sich Dimethylanilin, während das der ersten Einwirkung meist Monomethylanilin ist.

Der zweite Theil des Patentees betrifft die Umwandlung dieser substituirt Aniline in Farbstoff. Zu diesem Zwecke wird das erhaltene aus Methyl- und Dimethylanilin bestehende Product mit der 5- bis 6fachen Menge wasserfreien Zinnchlorids unter starkem Umrühren gemischt. Die Mischung wird nun zunächst auf 100° C. erwärmt, bis sie nach einigen Stunden fest und hart geworden ist. Wenn man findet, daß die Einwirkung beendet ist, wozu einige Uebung gehört, läßt man erkalten, das Product ist der neue Farbstoff. Unterbricht man die Erhitzung später als im Momente völliger Umwandlung des Methylanilins in Farbstoff, so findet man in dem Gefäße neben den Salzen des Zinnoxyds und Zinnoxyduls eine schwarze, theerartige Masse. Von allen diesen Beimischungen befreit man den Farbstoff durch Kochen der Masse mit Aeznatron und Auswaschen; es bleibt die Base des Farbstoffes mit dunkler Farbe zurück. Man kann den Farbstoff durch Zusatz einer beliebigen Säure regeneriren.

Anstatt des Zinnchlorids kann auch Quecksilberchlorid angewandt werden; Arsensäure wurde als schwer zu handhaben gefunden. Dagegen findet sich in einem späteren Zusatz zu dem Patente die Vorschrift:

Schwefelsaures Methylanilin . . . . .	100 Gewichtstheile,
Gepulvertes chlorsaures Kali. . . . .	100 bis 150 Gewichtstheile,
Wasser . . . . .	100 bis 150 Gewichtstheile

und Erhitzen eine bis mehrere Stunden auf 160° C.

Der Vorgang beim Einhalten dieser Vorschrift ist: Allmälige Lösung des chlorsauren Kalis, Bildung von schwefelsaurem Kali durch wechselseitige Zerlegung, Zerfallen der Chlorsäure, Bildung des Farbstoffs durch Sauerstoffaufnahme resp. Wasserstoffentziehung und Bindung der entstehenden Salzsäure durch denselben. Der erhaltene Farbstoff ist in Wasser sehr löslich, selbst in kaltem.

Seine Zusammensetzung ist durch die Analyse noch nicht festgestellt. Es ist aber ganz wahrscheinlich, daß er dem Hofmann'schen Violett ähnlich zusammengesetzt sei, man kann sich wenigstens die Bildung desselben Körpers auf dem neuen Wege als möglich denken. Das Pariser Violett ist seiner Reinheit und Löslichkeit in Wasser wegen sehr geschätzt.

Aus früheren Versuchen von E. Lauth über Farbstoffe, die er auf ähnliche Weise aus Methylanilin erhielt, schien hervorzugehen, diese Producte lieferten sehr interessante Farben. Im Jahre 1866 nahm er dieselben wieder auf und ließ sich folgende Verbesserungen patentiren.

1. Er erhitzt das Methylanilin mit der Hälfte seines Gewichtes Salzsäure auf 120° C. so lange, bis der Farbstoff entstanden, oder 2. mit dem halben Gewicht an salpetersaurem Kupferoxyd auf 100° C., oder 3. einen Theil essigsauren Methylanilins mit der Hälfte seines Gewichtes Quecksilberoxyd auf 100° C. Dabei bemerkt er, daß längeres Erhitzen bläulere Nuancen hervorbringt. Diese Verbesserungspatente sind an das Haus Poirier und Chappat abgetreten worden.

### 3. Die violetten Farbstoffe durch oxydirende Mittel erhalten.

138

Perkin's Violett, Mauvein, Anilin (früher Indisin, auch Anilinpurpur, pourpred Aniline). W. S. Perkin war der erste Chemiker, welcher eine Farbe aus Anilin in größerem Maßstabe darstellte, und für die Industrie der Färberei und des Zeugdrucks lieferte. Um provisorischen Schutz seiner Entdeckung bewarb er sich schon im August 1856. Seine Patente in England und Frankreich fallen in die Jahre 1857 und 1858. Das ursprüngliche Patent Perkin's spricht sich über die Darstellung dieses violetten Farbstoffes folgendermaßen aus: Eine kalte, gefättigte Lösung von künstlichem schwefelsaurem Anilin wird mit derjenigen Menge einer kalten gefättigten Lösung von doppelchromsaurem Kali gemischt, deren Kaligehalt gerade hinreicht, um mit der Schwefelsäure des Anilinsalzes ein neutrales Sulfat darzustellen, und die Mischung 10 bis 12 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wird das Ganze auf ein Filtrum gegossen, mit Wasser von dem schwefelsauren Salz befreit und der Rückstand sodann bei 100° C. getrocknet. Diese getrocknete schwarze Masse wird mit Steinohlen- oder Petroleumnaphtha von einer braunen, harzigen Substanz befreit, nach dem Verdampfen der anhängenden Naphtha in Alkohol oder Holzgeist gelöst und der Ueberschuß des Lösungsmittels verdunstet.

Perkin beschreibt in neuerer Zeit ein anderes Verfahren der Reinigung des Nie-

berschlagenes, der sich beim Mischen von kalt gesättigter Lösung von Kalibichromat mit kalt gesättigter Lösung von schwefelsaurem Anilin ergibt. Als Dauer der Einwirkung giebt er jetzt 1 bis 2 Tage an. Das schwarze, niedergeschlagene Pulver wird auf einem Filter gesammelt und getrocknet. Es ging nach der früheren Methode stets zu viel Naphtha und Weingeist verloren. Das Entfernen der harzigen Substanz wird jetzt nicht mehr durch Lösen in Naphtha vorgenommen, sondern man übergießt mit einer verdünnten Holzgeistlösung. Dieser wässrige Holzgeist löst nur wenig von dem harzartigen Stoff, dagegen allen Farbstoff. Die holzgeistige Lösung wird in einem Destillirapparat der Verdampfung unterworfen, um den Holzgeist wieder zu erhalten. Zu der zurückbleibenden wässrigen Lösung des Farbstoffes wird Aegnatron gesetzt, wodurch er gefällt wird. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser etwas gewaschen, abtropfen gelassen und als steife Paste in den Handel gebracht oder vollständig getrocknet.

Es bestehen in einigen Fabriken mehrere nicht sehr wesentliche Abweichungen von den Vorschriften, welche Perkin selbst giebt. So giebt Scheurer-Kestner in Thann an, es sei zu mischen 1 Kilogramm Anilin des Handels mit 800 bis 1200 Gramm einer in gewöhnlicher Temperatur gemachten wässrigen Lösung von doppelt chromsaurem Kali und 500 Gramm Schwefelsäure von 66° B<sub>é</sub>. Der niedergeschlagene schwarze Körper wird zuerst mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann wiederholt mit größeren Mengen kochenden Wassers, das man mit 1 oder 2 Procent Essigsäure versetzen kann, ausgekocht. Die sauren Lösungen des Farbstoffes werden durch Eindampfen concentrirt, filtrirt und mit kauftischem Natron versetzt. Es entsteht ein Niederschlag, der gesammelt und einige Zeit hindurch mit schwach alkalischem Wasser gewaschen wird, welches einen röthlichen Farbstoff wegnimmt. Sodann wird noch mit reinem Wasser so lange nachgewaschen, bis das Waschwasser sich färbt. Geschieht dies, so läßt man abtropfen und hat den Farbstoff in Form einer Paste. Man kann ihn besser reinigen durch Wiederlösen in kochendem Wasser, Füllen mit Aegnatronlauge und Auswaschen. Wird der pastenförmige Farbstoff in Weingeist oder Holzgeist gelöst und das Lösungsmittel wieder davon abgedunstet, so bleibt er als feste, metallisch glänzende, kupferfarbene Masse zurück.

Eine genaue Beschreibung der Verfahren zur Darstellung des Perkin'schen Violettens ist A. Schlumberger zu danken. Er spricht von demjenigen, welches in der bekannten Farbenfabrik von F. Müller und Comp. (jetzt F. Geigy und Comp.) in Basel eingeführt war; das Wesentlichste seines Berichtes ist in Folgendem enthalten. Man löst 4 Kilogramm Anilin in 2,12 Kilogramm Schwefelsäure von 66° B<sub>é</sub>. und 60 Liter Wasser in einer Kufe von etwa 400 Liter Inhalt, erwärmt durch ein Dampfrohr bis zur vollständigen Lösung des Anilinsalzes, läßt wieder erkalten und läßt sodann in dünnem Strahl unter Umrühren eine erkaltete Lösung von 6,36 Kilogramm doppeltchromsaurem Kali in 40 Liter Wasser zufließen. Die Masse wird schwarz; sie wird von Zeit zu Zeit während 2 Tagen umgerührt, dann wird heißes Wasser zugegossen, bis die Kufe voll ist. Nach einiger Zeit ruhigen Stehens wird die Flüssigkeit decantirt, der Niederschlag einige Male mit Wasser aufgerührt und wieder absetzen gelassen und dann auf Filter gebracht. Auf diesen Filtern wäscht man ihn mit einem schwefelsäurehaltigen Wasser von 2° B<sub>é</sub>.

aus. Nach den sauren Waschungen werden 8 bis 10 Aufgüsse kalten Wassers gemacht, bis dasselbe nicht mehr gelb abläuft.

Der Rückstand kann nun auf verschiedene Weise weiter gereinigt werden, indem man wässerige oder weingeistige Auszüge macht, aus welchen man den Farbstoff fällt.

Die Behandlung mit Wasser geschieht in folgender Weise. Der Niederschlag wird mit Wasser in eine Kufe geworfen, das durch einen Dampfstrom zum Kochen gebracht und während 2 Stunden unter fortwährendem Umrühren darin erhalten wird. Nach dem Kochen läßt man 1 bis 2 Stunden ruhig stehen, um dem Niederschlag Zeit zu geben, sich abzusetzen. Die gefärbte Flüssigkeit läßt man durch Tücher aus doppeltem Leinenstoff laufen, und wiederholt das Auskochen in ganz derselben Weise 5 bis 6 Mal, so lange, bis das Wasser nicht mehr gefärbt erscheint. Alle diese wässerigen Auszüge befinden sich in den Holzkufen von etwa 400 Liter Inhalt.

Man setzt einer jeden derselben einen Liter Aegnatronlauge nebst Kochsalz zu, weil dies die Fällung sehr beschleunigt. Der Niederschlag wird nun auf Filter gebracht und abtropfen gelassen, bis er zu einer Paste von einer gewissen Consistenz geworden ist, dann einige Male mit wenig heißem Wasser ausgewaschen, um das Alkali zu entfernen. Oft enthält das Product dennoch Spuren der unlöslichen schwarzen Masse. Um es davon zu befreien, setzt man der steifen Paste etwa 5 Procent ihres Gewichtes Essigsäure zu, trägt sie in Wasser ein und kocht, filtrirt und schlägt den Farbstoff ein zweites Mal mit Aegnatronlauge nieder. Diese Methode kostet viele Zeit und Arbeit, die Extraction mit Wasser allein erfordert 4 Tage.

Die Extraction mit Weingeist geht rascher vor sich. Zu dem Zweck wird das rohe schwarze Product der Einwirkung des Dichromats als Paste vom Filter genommen und auf Metallplatten, die von unten durch Dampf erwärmt werden, getrocknet.

Das Product, welches einem Quantum von 24 Pfund in Arbeit genommenen Anilins entspricht, wird in einem Apparat von Kupfer, worin zugleich die Extraction durch Deplacirung und das Zurückgeben des Weingeistes vorgenommen werden kann, verarbeitet. Der Apparat besteht aus zwei Kupferblasen. Die eine höherstehende hat ungefähr einen Meter Höhe und Weite. Zehn Centimeter vom Boden entfernt ist ein starker kupferner Siebboden angebracht, auf dem ein grobes Tuch liegt. Auf diesem Tuch liegt wieder ein feines Sieb und auf diesem ein dickes Strohgeschlecht. Unter dem Siebboden tritt eine spiralförmige Metallröhre ein, durch welche Dampf strömt, der aber nicht in den Apparat austreten kann, sondern außerhalb desselben abzieht und sich verdichtet. In der Mitte dieser Spirale steht ein senkrecht, oben offenes und nur zwei Centimeter vom Siebboden entferntes Kupferrohr, das durch den Boden der oberen nach der zweiten tiefer stehenden Blase führt. Diese ist doppelwandig und kann durch Einleiten von Wasserdampf in den Hohlraum zwischen beiden Wänden erwärmt werden. Sie ist mit einem Sicherheitsventil versehen. Ueber dem Deckel der oberen Blase befindet sich ein Abkühlapparat, durch welchen ein Schlangengerohr gelegt ist, das die untere Blase mit dem oberen Theil der oberen verbindet.

Die obere Blase wird nun mit dem schwarzen Pulver, das auf das Strohgesecht ausgebreitet wird und mit 250 bis 300 Liter Weingeist beschickt. Man läßt, nachdem der Deckel der Blase dicht aufgesetzt ist, Dampf durch das Spiralarohr einströmen, der Weingeist filtrirt durch die Decken und Siebe und die gefärbte, weingeistige Flüssigkeit sammelt sich unter dem Doppelboden, bis sie die Höhe der in der Mitte stehenden Röhre erreicht, durch welche sie in die untere Blase abfließt. Ist diese gefüllt, so erwärmt man sie durch Dampf, der zwischen die Wände einströmt. Die Weingeistdämpfe steigen auf, verdichten sich in dem Abkühlapparat und die Flüssigkeit ergießt sich aufs Neue in die obere Blase. Man fährt mit dem Zurückdestilliren des Alkohols so lange fort, als derselbe noch etwas Farbstoff aufnimmt. Zuletzt destillirt man ihn in eine andere Vorlage ab. In der Blase bleibt der Farbstoff. Dieser befindet sich in starker Concentration in sehr wässrigem Weingeist vertheilt. Man zapft die dickliche Flüssigkeit ab, kocht sie mit viel Wasser, worin sich der Farbstoff löst, fällt durch Aegnatron, sammelt den Niederschlag und wäscht ihn aus, wie oben angegeben wurde.

Schlumberger bemerkt, daß zuweilen im Sommer etwas weniger schwarzer Niederschlag und weniger Farbstoff erhalten wurde als zur Winterzeit, und schreibt diesen Mißerfolg der Schwierigkeit zu, im Sommer die Flüssigkeiten genugsam vor ihrer Mischung abzukühlen. Schlumberger empfiehlt ferner ein Anilin von der Dichtigkeit 1,007, nicht schwereres anzuwenden.

Als mittlere Ausbeute giebt er an 70 Proc. violetten Farbstoff in Form einer Paste, worin 10 Proc. trocknen Farbstoffes enthalten sind.

#### Anderer Methoden der Erzeugung von Anilinviolett durch oxydirende Mittel.

Labourin und Gebrüder Franc mischen anstatt des schwefelsauren, salzsaures Anilin mit doppeltchromsaurem Kali, im Uebrigen unterscheidet sich das Verfahren nicht wesentlich von dem Perkin'schen.

Greville Williams wendet gleiche Aequivalente von schwefelsaurem Anilin und übermangansaurem Kali an.

Ray läßt 50 Gewichtstheile Anilin, 40 Gewichtstheile Schwefelsäure von 1,85 specif. Gew. mit 1400 Gewichtstheilen Wasser verdünnt und 200 Gewichtstheile Mangansuperoxyd in Pulvergestalt bei 100° C. aufeinander einwirken. Das Product benannte er Harmalin.

D. Price bereitet mehrere, mehr blaue oder rothviolette Farbstoffe unter dem Namen Violin oder dunkler Purpur, Purpurin und Rosein durch Mischen von Anilin mit überschüssiger Schwefelsäure (2 Aequivalente), die mit Wasser verdünnt ist, und Bleisuperoxyd und Erwärmen auf 100° C.

Guigon will durch Einleiten von Stickoxydgas in Anilin einen violetten Farbstoff darstellen.

C. Lauth bedient sich der Arsensäure. Dieser Proceß fällt wohl zusammen mit demjenigen von Girard und De Laire für Blau und Violet (siehe oben Seite 317).

Präparate, in welchen Chlor, als Chlormasser, Chlorkalk, Chloralkali, die Bildung des violetten Farbstoffes veranlaßt, sind folgende:

Bolley zeigte 1858, daß durch Einwirkung von Chlormasser auf Anilin violette Lösungen erhalten werden, aus welchen der Farbstoff niedergeschlagen werden kann, die sich aber auch direct zum Färben gebrauchen lassen.

Beale und Kirham ließen sich ein von ihnen beschriebenes, auf obige Beobachtung gestütztes Verfahren im Mai 1859 in England patentiren.

Depouilly und Lauth fabricirten nach einem im Januar 1860 in Frankreich patentirten Verfahren (Lösung eines Anilinsalzes, zusammengebracht mit Chlorkalklösung) Anilinviolett.

Smith nahm im März 1860 vorläufigen Schutz in England für ein Violett, das bei Einwirkung von Chlormasser auf eine gesättigte, wässrige Lösung von Anilin erhalten wird, und ließ sich das Verfahren im August des gleichen Jahres patentiren.

Coblenz wurde am 23. März 1860 in Frankreich für ein Verfahren brevetirt, nach welchem durch Einwirkung von Chlorkalk, Chlornatron oder Chlorkali auf Anilin ein Violett erhalten wird.

J. Dale und H. Caro erhielten am 26. Mai 1860 in England ein Patent auf die Darstellungsmethode von Anilinviolett durch Zusammenbringen von 1 Äquivalent schwefelsaurem Anilin oder einem anderen Anilinsalz und 6 Äquivalenten Kupferchlorid, oder, anstatt des letzteren, 6 Äquivalenten eines anderen löslichen Kupferoxydsalzes mit 6 bis 12 Theilen eines alkalischen Chlormetalle.

G. Philipps wurde (Januar 1864) in Frankreich patentirt auf Darstellung eines violetten Farbstoffes mittelst 300 Theilen grünem Vitriol, 100 Theilen Anilin und 40 Theilen Chlorkalk, in Wasser gelöst.

Fast alle diese Methoden haben sich als unsicher und in der Ausbeute unvortheilhaft erwiesen; sie sind deshalb in der Fabrication des Anilinviolettes nicht adoptirt worden. Unter den Methoden, die auf oxydirenden Mitteln, seien es direct Sauerstoff oder Chlor abgebende, beruhen, ist nur die Perkin'sche zu ausgebehnter Anwendung gekommen, das Patent von Dale und Caro soll unter den übrigen am besten entsprochen haben. Ebenso wenig fanden Eingang in die Farbensabrication die Vorschläge und Patente von R. Smith, durch rothes Blutlaugensalz und Anilin ein Violett zu erzeugen, die ebenfalls auf eine Oxydationswirkung zurückgeführt werden müssen.

Die Zusammensetzung und Eigenschaften des Perkin'schen Violettes oder Mauveins, womit wohl die meisten der anhangsweise betrachteten durch Oxydationsvorgänge, wenigstens die mit Sauerstoff abgebenden Substanzen, erhaltenen violetten Farbstoffe zusammenfallen, sind zwar nicht so genau bekannt, wie die des Rosanilins, Triäthylrosanilins, Triphenylrosanilins, immerhin jedoch steht Einiges fest, was wir namentlich den Untersuchungen von Perkin selbst verdanken.

Der violette Farbstoff, der gegenwärtig im krystallisirten Zustande vorkommt, ist das Salz einer Base, welche den Namen Mauveine erhalten hat. Das unmittelbare Product der Einwirkung der Lösung des chromsauren Kalis auf schwefelsaures Anilin ist schwefelsaures Mauvein. Man stellt die Base dar durch Zusatz von Aëznatronlauge zu einer kochenden Lösung eines krystallisirten Salzes.

Die Purpurfarbe der Lösung geht hierbei rasch in Blauviolett über, und es bildet sich nach einiger Zeit ein krystallinischer, pulveriger Niederschlag, der zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet schwarz, eisenglanzähnlich aussieht.

Die von Perkin dieser Base gegebene Formel ist  $C_{54}H_{24}N_4 = (C_{27}H_{12}N_4)$ . Das Mauvein löst sich in Alkohol mit violetter Farbe, welche beim Zusatz einer Säure leicht in Purpur übergeht. In Aether und in Benzin ist es fast unlöslich. Es ist eine sehr beständige Base, welche aus Ammoniumsalzen das Ammoniak austreibt. Durch trockne Destillation liefert es einen blartigen Körper von basischen Eigenschaften, der aber nicht Anilin zu sein scheint.

Das salzsaure Mauvein,  $C_{54}H_{24}N_4HCl = (C_{27}H_{12}N_4 \cdot HCl)$  bildet sich direct durch Zusammenbringen der Base mit Salzsäure und scheidet sich aus der kochenden alkoholischen Lösung in kleinen, oft büschelförmig vereinigten Prismen von schönem Metallglanz aus. In Aether ist es nicht, in Wasser wenig, in Alkohol ziemlich löslich.

Essigsaures Mauvein hat bei  $100^\circ C.$  getrocknet die Zusammensetzung  $C_{54}H_{24}N_4, C_4H_4O_4 = (C_{27}H_{12}N_4, C_2H_4O_2)$  und bildet sich am schönsten, wenn in einem kochenden Gemisch von Alkohol und Essigsäure Mauvein gelöst und die Lösung zum Erkalten hingestellt wird. Es hat starken Metallglanz und grüne Farbe.

Kohlensaures Mauvein. Gelöstes Mauvein zieht begierig Kohlensäure an. Das Salz bildet sich, wenn durch eine heiße alkoholische Lösung (theilweise Suspension) des Mauveins ein Kohlensäurestrom geleitet wird, wobei sich das Salz namentlich beim Erkalten niederschlägt. Durch Trocknen oder durch Kochen seiner Lösungen wird es zerlegt. Das nach der angegebenen Art erzeugte Salz scheint ein Gemisch eines Carbonates mit einem Bicarbonate zu sein.

Die Salze des Mauveins sind fast sämmtlich hygroskopisch. Das Mauvein scheint Substitutionen ähnlich dem Anilin und Rosanilin zu bilden.

Wird es mit Anilin erhitzt, so bildet sich ein blauer Farbstoff, der wahrscheinlich ein phenylirtes Mauvein ist.

Auch äthyliren läßt sich das Mauvein. Perkin selbst hat sich ein Verfahren hierzu patentiren lassen. Er nimmt gleiche Theile Mauvein und Aethyljodür, bringt sie in ein Glasgefäß und erhitzt 4 bis 5 Stunden zum Kochen und destillirt zuletzt den Ueberschuß des Jodürs ab. Das zurückbleibende Product wird in 16 bis 20 Theilen kochenden Alkohols aufgelöst und nach 24 Stunden die Lösung filtrirt. Durch ein Alkali läßt sich der Farbstoff fällen und durch eine Säure wieder in Lösung bringen. Die Farbe ist violett. Es soll in England ziemlich stark und in Frankreich von einer der größten Zeugdruckereien gebraucht werden. Worin der Vorzug dieses Violettes vor dem Mauvein liege, ist nicht mitgetheilt.

## Grüne Farbstoffe.

139 Es sind der Hauptsache nach nur zwei in die Praxis übergegangene grüne Theerfarbstoffe zu nennen. Der Ausgangspunkt für das eine dieser Grün ist das sogenannte Aldehydblau, derjenige für das andere das äthylirte Violett von Hofmann.

Wir wollen den ersten dieser Körper nennen:

140 **Aldehydgrün.** Usèbe'sches Grün, Vert Usèbe. Die Darstellung dieses Farbstoffes zerfällt in zwei Stadien: 1. Herstellung des Anilinblaus. 2. Umwandlung desselben in Grün. Da das Grün in Lösung erhalten wird, tritt, falls festes Anilingrün erhalten werden soll, eine dritte Operation: das Niederschlagen und Trocknen hinzu.

Der eigentliche Entdecker dieses grünen Farbstoffes ist nicht Usèbe, ein Fabrikant in St. Ouen bei Paris, sondern ein Arbeiter in der Fabrik desselben mit Namen Cherpin, den ein sonderbarer Zufall zu dieser Entdeckung führte. Girard erzählt aus dem Munde Cherpin's selbst gehört zu haben, er sei mit der Fixirung des sehr vergänglichen Aldehydblaus auf Spinnfasern beschäftigt gewesen, ohne zu dem gewünschten Ziele gelangen zu können. Ein von ihm zu Rath gezogener Photograph habe ihm vorgeschlagen, das von den Photographen stets gebrauchte Mittel des Fixirens, unterschwefligsaures Natron zu versuchen. Cherpin folgte dem Rath und erhielt zu seinem Erstaunen ein prachtvolles Grün, das von Usèbe, Müller in Basel, Lucius in Frankfurt und Anderen verbessert wurde. So trüge also der Doppelsinn der Bezeichnung „Fixiren“ hauptsächlich an der Entdeckung die Schuld.

Die Vorschriften zur Darstellung des Aldehydgrüns weichen nicht wesentlich von einander ab.

Im ursprünglichen Patente von Usèbe 1862 sind die Quantitäten der zu mischenden Stoffe gar nicht angegeben. Es heißt darin nur, es solle Rosanilin in einer Mineralsäure gelöst, nach dem Erkalten Aldehyd langsam zugefügt und die Mischung dann 12 bis 18 Stunden sich selbst überlassen werden, bis die Farbe blau geworden. Die Lösung soll man mit angesäuertem Wasser versetzen, damit sich das gebildete Blau nicht niederschlagen könne, und dann ganz allmählig unterschwefligsaures Natron der immer in saurer Reaction zu erhaltenden Flüssigkeit zusetzen. Zuletzt soll, um die Wirkung der unterschwefligen Säure zu unterstützen, bis zum Kochen erhitzt und kochend heiß von dem niedergefallenen Schwefel (der sich durch Zerlegung der unterschwefligen Säure bildet) abfiltrirt werden. Die Flüssigkeit dient direct zum Färben.

Im *Moniteur scientifique* 1864 macht ein ungenannter Fabrikant folgende Angaben: 150 Gramm schwefelsaures Rosanilin sollen mit einem vorher gemachten und erkalteten Gemische aus 3 Kilogramm englischer Schwefelsäure und 1 Kilogramm Wasser versetzt und darin zur vollkommenen Lösung gebracht werden. Dieser Lösung soll man allmählig und unter stetem Umrühren 225 Gramm



(rohen) Aldehyd, aus Alkohol mit doppeltchromsauren Kali und Schwefelsäure dargestellt, zufügen, und das Ganze dann auf dem Wasserbad erwärmen, bis ein mit dem Rührstabe herausgenommener Tropfen, in angesäuertes Wasser gebracht, grün erscheint.

Nun wird diese Lösung in 30 Liter kochenden Wassers allmählig eingetragen und zuletzt mit 450 Gramm unterschwefligsaurem Natron, das in der möglichst geringen Menge kochenden Wassers gelöst worden, versetzt und einige Minuten lang zum Kochen gebracht. Die Flüssigkeit wird dadurch grün und kann nach dem Entfernen des daraus niedergefallenen Schwefels zum Färben direct gebraucht werden.

Eine Verbesserung der obigen Vorschrift liegt darin, daß man die Schwefelsäure und den Aldehyd stark vermindert. Es wird empfohlen, auf 300 Gramm Rosanilinsalz 900 Gramm eines Gemisches aus 3 Theilen englischer Schwefelsäure und 1 Theil Wasser und hierzu 450 Gramm Aldehyd zu nehmen. Der Aldehyd wird zu dem erkalteten sauren schwefelsauren Rosanilin sehr langsam zugefegt, bis die blaue Färbung eingetreten ist. Diese Mischung wird nun in eine Lösung von 900 Gramm unterschwefligsaurem Natron in 60 Liter kochenden Wassers geschüttet, zum Kochen erhitzt und filtrirt.

Noch eine und zwar ziemlich gebräuchliche Vorschrift ist folgende: 1 Kilogramm krystallisirtes, schwefelsaures Rosanilin wird gelöst in 2 Kilogramm englischer Schwefelsäure, die mit 500 Gramm Wasser verdünnt worden. In diese Mischung werden, sobald sie kalt geworden, 4 Liter einer concentrirten Lösung von Aldehyd in Alkohol in drei oder vier Malen zugefegt, und jedes Mal umgerührt. Nach einer halben Stunde ist die Reaction vollendet. Die Lösung wird nun in eine Auflösung von 4 Kilogramm unterschwefligsaurem Natron in 100 Liter Wasser gegossen, und das Ganze 10 Minuten lang gekocht. Durch Filtriren wird die grüne Lösung von einem blaugrauen Niederschlag getrennt.

Etwas abweichend von diesen Vorschriften ist diejenige von Lucius. Die Hauptveränderung liegt in Anwendung von Schwefelwasserstoff und schwefligsaurem Alkali anstatt des von den Anderen direct hinzugefügten unterschwefligsauren Alkalis. Er löst 1 schwefelsaures Rosanilin in einem Gemisch aus 2 englischer Schwefelsäure und 2 bis 4 Wasser, setzt 4 Aldehyd zu und läßt das Gemisch auf etwa 50° C. erwärmen und setzt diese Erwärmung so lange fort, bis eine Probe der Flüssigkeit in 50 facher Menge Alkohol gelöst grünblau erscheint. Ist dieses eingetreten, so fügt er 300 bis 500 Gewichtstheile Wasser hinzu, das mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, erhöht langsam die Temperatur auf 90 bis 100° C. und fügt, sobald diese erreicht ist, 10 Theile einer gesättigten, wässerigen Lösung von schwefliger Säure hinzu. Die Flüssigkeit wird sodann filtrirt, um einen blauen Niederschlag von ihr zu trennen.

Festes Aldehydgrün wird auf verschiedene Weise gemacht.

Man empfiehlt vierundzwanzigstündiges Stehenlassen der grünen filtrirten Flüssigkeit und nochmaliges Filtriren (weil sich der Schwefel erst allmählig abscheidet), dann Zusetzen einer Lösung von Zinkchlorür von 52° B<sub>é</sub>. und gleichzeitig einer Sodablösung von 17° B<sub>é</sub>. und nochmaliges Filtriren, Abtropfenlassen

der auf dem Filter gebliebenen Masse und Trocknen derselben bei 30 bis 50° C. Dies Grün ist als ein Zinksalz zu betrachten.

Auch wird zuweilen essigsaures Natron und Tannin zugesetzt, um das Aldehydgrün zu fällen. Den Niederschlag verkauft man häufiger in Form einer Paste, als im ganz trocknen Zustande. Endlich läßt sich aus der grünen Lösung der Farbstoff im festen Zustande abscheiden durch Zusatz von Kochsalz oder Soda oder Natriumcarbonat, wodurch die freie Säure derselben gesättigt wird. Man läßt den Niederschlag sich absetzen, zieht die überstehende Flüssigkeit ab, wäscht ersteren auf einem Filter mit Wasser aus und trocknet bei einer Temperatur, die 100° C. nicht übersteigt.

Zur Anwendung in Färberei und Zeugdruck wird das trockne Aldehydgrün mit der zwanzigfachen Menge Wasser zu einem zarten Brei abgerieben, dann das doppelte Gewicht desselben an englischer Schwefelsäure und das 50 bis 70fache Alkohol zugesetzt, um eine vollständige Lösung zu bewirken. Soll diese in der Färberei gebraucht werden, so wird sie allmählig mit schwach angesäuertem Wasser verdünnt; die hierzu dienende Säure soll Schwefelsäure sein.

Die Zusammensetzung des Aldehydgrüns ist zur Stunde nicht bekannt, Kékulé hält es für wahrscheinlich, daß es ein Aethylidenderivat des Rosanilins sei.

Eigenschaften. Das Aldehydgrün im trocknen Zustande ist ein amorphes Pulver, das in Weingeist unvollkommen, in Wasser nicht, in angesäuertem Wasser aber und am besten in einem Gemisch wässriger Schwefelsäure und Weingeist löslich ist. Weil das Aldehydgrün in Pastenform leichter löslich ist als das trockne, zieht man das erstere vor. Man hat indeß die Bemerkung gemacht, daß das Aniligrün beim Aelterwerden an Frische verliert und endlich ganz unbrauchbar wird; deshalb bereiten viele Färber es sich selbst, fast zu sagen *ex tempore* im Verhältniß, wie sie es brauchen.

Als Anhang zu dem Aldehydgrün können wir betrachten das Toluidin-grün von J. A. Schlumberger. Dasselbe wird aus dem Toluidinroth oder sogenannten Rosotoluidin Coupier's (vgl. S. 305) ganz in derselben Weise gemacht, wie das gewöhnliche Aldehydgrün aus Rosanilin. Auch die Eigenschaften sollen, bei befriedigender Ausbeute, mit denjenigen des gewöhnlichen Aldehydgrüns zusammenfallen.

**141 Hofmann's Grün, Jodgrün, Jodäthylgrün.** Der erste, welcher einen grünen Farbstoff aus dem Hofmann'schen Violett, Triäthyl- oder Trimethylrosanilin bereitete, war J. Reisser in Lyon. Die Bereitungsweise beschreibt er wie folgt.

Er nimmt einen Theil Hofmann'sches Violett in 3 Theilen Alkohol von 90 Proc. gelöst, fügt dieser Lösung  $\frac{1}{2}$  bis 1 Theil Jodäthyl hinzu und erhitzt in einem Papiniani'schen Digestor oder in einem Gefäß, das mit einem Cohobator versehen ist, ungefähr eine halbe Stunde. Es soll dieser Operation nach der Meinung des Patentträgers die Absicht unterliegen, Triäthylrosanilin zu bereiten, welches indeß schon im Hofmann'schen Violett gebildet vorkommt. Wie seither gezeigt worden, bildet sich hierbei eine Verbindung des Triäthylrosanilins mit Jodäthyl (vgl. S. 325). Nachdem die Einwirkung des Jodäthyls während einer halben

Stunde stattgefunden, wird wässriges Nagnatron oder Nagnali zugesetzt und 3 bis 4 Stunden weiter erhitzt. Nach dieser Zeit wird die Masse herausgenommen und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Die Waschwasser enthalten die ägenden Alkalien und Jodkalium oder Jodnatrium, müssen deshalb auf Wiedergewinnung der letzteren benutzt werden. Der Rückstand (gibt der Patentträger an) sei Triäthylrosanilin. Man kocht es mit der 5- bis 600fachen Wassermenge, welche zu seiner Lösung vollkommen ausreicht. Die heiß filtrirte Flüssigkeit wird mit einer heißen, wässrigen, concentrirten Lösung von Pikrinsäure langsam und unter Umrühren versetzt, bis dieselbe eine stark grüne Farbe angenommen hat. Man läßt nun 24 Stunden ruhig stehen und sammelt den während dieser Zeit gebildeten Niederschlag durch Decantiren, um ihn zuletzt zu trocknen, in welchem Zustande er gewöhnlich in den Handel gegeben wird. Um damit zu färben ist das feste Grün in Alkohol zu lösen und diese Lösung dem wässrigen, heißen Farbebad, ähnlich wie es mit anderen sogenannten Anilinfarben geschieht, zuzusetzen.

Eine hiervon ziemlich stark abweichende, gegenwärtig, wie es den Anschein hat, viel mehr gebrauchte Methode der Darstellung dieses grünen Farbstoffes ist die folgende:

Es wird das Violett, aus Jodäthyl oder Jodmethyl erzeugt, mit kochendem Wasser behandelt, wodurch ein blaugrüner Körper in Lösung geht. Durch Versetzen mit Sodablösung wird ein wenig des violetten Körpers niedergeschlagen und der mehr grünliche bleibt in Lösung. Dieser Lösung setzt man nun eine heiße, concentrirte Lösung von Pikrinsäure in Wasser zu, um den Farbstoff zu fällen. Nach dem Füllen wird ruhen gelassen, decantirt, mit kaltem Wasser mehrere Male ausgewaschen und der bleibende Farbbrei getrocknet.

In dieser Beschreibung schon wird von einem grünen Farbstoffe gesprochen, der gebildet ist, ehe die Pikrinsäure zugesetzt worden. In dem hier folgend beschriebenen Patente, das einige Monate nach demjenigen von J. Reisser in Lyon genommen wurde, bleibt die Pikrinsäure gänzlich aus dem Spiele.

J. A. Wanklyn und A. Paraf nahmen in Frankreich und in England gleichzeitig ein Patent, dessen wesentlichster Inhalt der folgende ist.

Man erhitzt gleiche Theile Rosanilin, Holzgeist und Aethyljodür (oder Isopropyljodür oder einen anderen Homologen) während 3 bis 4 Stunden auf 110 bis 115° C., wozu ein Autoclav oder ein Gefäß mit Verdichtungsborrichtung dienen kann. Nach dem Erkalten unterwirft man den Inhalt des Gefäßes einer Kochung mit der 4- bis 5fachen Menge kochenden Wassers, in welchem ein Procent Soda gelöst wurde. In der decantirten Flüssigkeit befindet sich etwas von dem grünen Farbstoff; der nicht gelöste Theil ist Hofmann'sches Violett. Dies wird mehrere Male mit wässriger, kaustischer Natronlauge ausgewaschen, um die organische Base frei zu machen. Der Rückstand wird gut getrocknet und ganz gleich, wie mit dem Rosanilin geschah, nochmals mit gleichen Theilen Holzgeist und Aethyljodür behandelt. Eine zweite Kochung mit einprocentiger Sodalauge wird eine weit größere Menge grünen Farbstoffes in der Flüssigkeit ergeben, während eine viel geringere von Hofmann'schem Violett ungelöst zurückbleibt. Dieser Rückstand wird wiederum zuerst mit Nagnatronlauge behandelt, dann nochmals der Einwirkung des Aethyljodürs und Holzgeistes unterworfen, und nochmals mit Sodablösung von angegebener

Stärke extrahirt. Man erhält so drei Lösungen grünen Farbstoffes, in schwacher Sodalösung. Diese Lösungen können concentrirt und zum Grünfärben direct verwendet werden.

Die Patentträger geben nichts darüber an, ob sie den Farbstoff in festem Zustande dargestellt haben und welche Eigenschaften ihm in diesem Zustande zukommen. Nach diesem Verfahren scheint die Entstehung des grünen Farbstoffes an das Vorhandensein der freien Basen, zuerst des Rosanilins, dann des Triäthyl- oder Trimethylrosanilins geknüpft zu sein.

Um nicht so viele Zeit und Arbeit für die kleinen rückständigen Producte zu gebrauchen, erscheint es als eine rationelle Modification dieser Methode, daß man mit dem jedesmal zurückbleibenden Hofmann'schen Violett neue Mengen Rosanilin in Arbeit nehme, d. h. mit den durch Erfahrung ermittelten Mengen Holzgeist und Aethyljodür erhitze, wodurch wahrscheinlich gleichzeitig das Rosanilin in Violett und das Violett in Grün umgewandelt würde.

Die vollständigst beschriebene und correcteste Methode der Darstellung dieses Farbstoffes möchte die folgende von Girard und A. W. Hofmann gegebene sein: Es werden 1 Theil essigsaures Rosanilin, 2 Theile Jodmethyl (welches für die Bildung des Grüns dem Jodäthyl vorzuziehen ist) und 2 Theile Methylalkohol (Holzgeist) in einem innen emailirten Digestor aus Schmiede- oder Gußeisen, der einen Druck von 25 Atmosphären aushalten kann, während 8 bis 10 Stunden durch ein Wasserbad, worin derselbe steht, auf der Hitze kochenden Wassers erhalten. Es sind nach dieser Zeit die violetten und grünen Farbstoffe in Methylalkohol gelöst gebildet, daneben findet sich essigsaurer Methyläther und freier Methyläther. Die flüchtigen Producte entweichen beim Oeffnen des Gefäßes und werden durch Fortsetzen der Erwärmung vollständig angetrieben.

Der Rückstand in Breiform wird in eine größere Menge siedenden Wassers gegossen. Das Grün löst sich vollständig, während das Violett meist ungelöst bleibt. Das wenige in Lösung übergegangene Violett wird mit Kochsalz und etwas Sodalösung gefällt. Durch Eintauchen eines dünnen Strahns entfärbter Seide erfährt man, ob der Farbenton rein grün oder mit Blau oder Violett gemischt ist, und so lange letzteres der Fall, fährt man mit Zusatz der Sodalösung fort.

Die erkaltete Lösung wird durch ein Sandfilter von dem gefällten Violett befreit und dann mit einer kalten, gesättigten, wässerigen Lösung von Pikrinsäure gefällt. Das pikrinsaure Salz ist sehr schwer löslich, deshalb wird der Farbstoff aus der großen Menge Flüssigkeit durch dieselbe ausgeschieden. Den etwas ausgewaschenen Farbbrei bringt man in diesem Zustande in den Handel.

Im krystallisirten und völlig reinen Zustande erhält man das Jodgrün durch Eingießen in eine weit bedeutendere Menge heißen Wassers, Zusatz von Kochsalzlösung und einer größeren Menge Sodalösung, um der Fällung allen Bioletts, wenn auch mit Aufopferung von etwas Grün, sicher zu sein, Heißfiltriren und Erkaltenlassen, wobei sich viele Krystalle abscheiden. Diese werden zur Entfernung des Kochsalzes mit kaltem Wasser einige Male gewaschen, in gewöhnlicher Temperatur getrocknet, in heißem, absolutem Alkohol gelöst und in eine große Menge wasserfreien Aethers geschüttelt, wodurch sie als glänzender Niederschlag gefällt werden, der gesammelt, mit Aether gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet

in heißem Alkohol gelöst wird, aus welchem sich dann cantharidengrüne Prismen reinen Jodgrüns abscheiden.

Die Zusammensetzung des über Schwefelsäure getrockneten Jodgrüns wurde gefunden =  $C_{40}H_{16}(C_2H_3)_3N_3, 2(C_2H_3J)2HO = (C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3, (CH_3J)_2, H_2O)$ . Wird das Jodgrün 48 Stunden im luftleeren Raume gelassen, so verliert es 1 Molekül Wasser. Die wasserfreie Verbindung ist indeß nicht leicht rein zu erhalten.

Der beschriebene Körper enthält eine Base, welche mit verschiedenen Säuren Salze bildet, von welchen das pikrinsaure wegen seiner Beständigkeit, Schönheit und Schwerlöslichkeit das interessanteste ist.

Wird concentrirte, wässerige oder alkoholische Lösung des Jodgrüns mit Kali- oder Natronlauge versetzt, so erhält man einen schnell sich zusammenballenden Niederschlag, der sich auf Wasserzusatz löst und bald eine ganz farblose Flüssigkeit darstellt, die erst durch Säurezusatz wieder grün wird. Der harzige Körper kann durch Natronlauge ganz von Jod befreit werden, er wird bald hart und spröde und zeigt sich zerreiblich. Es scheint der Grünbase die Formel:

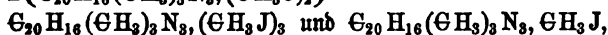
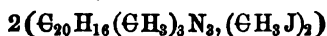
$C_{40}H_{16}(C_2H_3)_3N_3, 2(C_2H_3)O_2(HO)_2 = (C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3, 2(CH_3)H O)$   
zugesetzt werden zu dürfen.

Das pikrinsaure Salz wird erhalten durch Fällen der Jodverbindung mit wässriger Pikrinsäure und Auswaschen in Wasser. Der Niederschlag ist dunkelgrün, in Wasser fast unlöslich, unter dem Mikroskop krystallinisch und jodfrei. Er ist in kochendem, absolutem Alkohol schwer löslich und scheidet sich aus dieser Lösung in schönen Prismen beim Erkalten aus, die im durchfallenden Lichte grüngelb sind. Es hat die Zusammensetzung  $C_{74}H_{25}N_9O_{28} = (C_{27}H_{25}N_9O_{14}) = (C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 + 2[CH_3, C_6H_2(NO_2)_3O])$ .

Das Jodgrün geht sehr merkwürdige Zersetzungen ein. Wird dasselbe auf etwa  $130^\circ C$ . erhitzt, so erfolgt sehr schnell folgende Veränderung. Der zurückbleibende Körper giebt mit Wasser übergossen einestheils eine grüne Lösung, anderentheils bleiben Krystalle zurück, die sich in Alkohol mit violetter Farbe lösen. Dieser Uebergang von Grün in Violett ist mit beträchtlichem Gewichtsverlust verbunden. Es spaltet sich dabei 1 Molekül Jodmethyl und 1 Molekül Wasser ab und es bleibt zurück ein Körper von der Zusammensetzung  $C_{40}H_{16}(C_2H_3)_3N_3, C_2H_3J = (C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3, CH_3J)$ .

Eine solche Abspaltung von Jodmethyl und Farbenveränderung kann auch stattfinden, wenn der Farbstoff auf einem Gewebe fixirt ist.

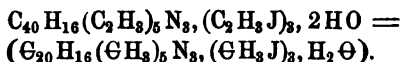
Sehr merkwürdig ist auch die Zersetzung des Jodgrüns, wenn seine holzgeistige Lösung in zugeschmolzener Röhre 2 bis 3 Stunden im Wasserbade digerirt wird. Hierbei vertheilt sich das Jodmethyl ungleich, es bilden sich nämlich aus



ersterer Körper mit 3 Jodmethyl ist schwerlöslich blauviolett, letzterer mit 1 Jodmethyl leichtlöslich, seine Lösung ebenfalls blauviolett.

Ein lästiges und oft, namentlich wenn man die oben angegebenen Bedingungen der Darstellung des Jodgrüns nicht genau einhält, sich ergebendes Nebenproduct

besteht in einem farblosen Körper. Dieser ist in Alkohol unlöslich. Man kann ihn daher entfernen, indem man das Product der Reaction zuerst mit heißem Alkohol auszieht. Der Rückstand wird mit warmem Wasser behandelt, welches eine violette Substanz zurückläßt, während die farblose sich löst. Diese hat die folgende, sehr complicirte Zusammensetzung



Sie ist als das Jodid eines octomethylirten Leukanilin zu betrachten. Die Base wäre zusammengesetzt



### Gelbe und braune Farbstoffe.

142 Vorschriften zur Darstellung brauner Farbstoffe, von Anilin ableitbar, sind mehrere in Vorschlag gekommen, aber nur wenige davon gelangten zu einiger Verbreitung in der Färberei. Will man dieselben in Gruppen bringen, so stellt sich uns zunächst eine kleine Reihe vor, die aus Rosanilin oder anstatt dessen den noch etwas Rosanilin haltenden Rückständen und Mutterlaugen der Fuchsinbereitung, durch reducirende Substanzen direct oder unter nachträglicher Behandlung mit Anilin erhalten werden; ein zweites Braun wird dargestellt durch Einwirkung eines Anilinsalzes auf Fuchsin in höherer Temperatur ohne die Dazwischenkunft eines Reductionsmittels, ein drittes soll sich, wie Girard, ohne Quelle zu nennen, angiebt, nach Perkin als Nebenproduct bei der Mauveinbereitung bilden. Endlich ist zu erwähnen, daß einige der weiter unten zu besprechenden gelben Farbstoffe sich ins Braune nllanciren lassen, weshalb wir auch die gelben und braunen Farbstoffe in ein Capitel vereinigen. Von den braunen Pigmenten sind besonders hervorzuheben die beiden erstgenannten der obigen drei Gruppen.

143 Braun aus Rosanilin und reducirenden Substanzen unter nachträglicher Behandlung mit Anilin, wird nach verschiedenen Methoden gemacht. Wir erwähnen nur der Vollständigkeit wegen, ohne der Sache großen technischen Erfolg beizulegen, dieser Vorschläge, wovon einer darin besteht: das Rosanilin mit Ameisensäure zu behandeln. F. Wise empfiehlt 1 Theil Rosanilin (es ist nicht angegeben ob die Base oder ein Salz) und 1 Theil Ameisensäure (welche Stärke?) in gewöhnlicher Temperatur zu mischen, dann das Gemisch auf 140 bis 210° C. zu erhitzen, wobei es zuerst scharlachfarben, dann orangeroth und zuletzt orangegelb werde. Unterbreche man die Operation, sobald das Scharlachroth sich zeigt, und füge nach dem Erkalten Anilin hinzu, mit welchem aufs Neue auf 180 bis 210° C. erhitzt werden muß, so erhalte man eine schöne braune Farbe.

Nach einer anderen Vorschrift soll obiger Mischung aus 1 Theil Rosanilin und 1 Theil Ameisensäure noch  $\frac{1}{2}$  Theil essigsäures Natron zugefligt und das Ganze

auf 180 bis 200° C. erwärmt werden. Bei 140° schmelze die Masse und werde zuerst scharlachroth. Sobald sie so geworden, soll man unterbrechen, erkalten lassen auf 1 Gewichtstheil der erhärteten Masse 3 Theile Anilin zusetzen und nochmals auf obengenannte Temperatur erhitzen, wobei der braune Farbstoff erhalten werde.

Von größerer Wichtigkeit sind die Basen, welche aus Fuchsin oder Fuchsinmutterlaugen durch reducirende Substanzen ohne Dazwischentunft von Anilin dargestellt werden. Wir nennen zuerst das Product aus:

Fuchsin oder Fuchsinmutterlaugen und Zink. Durand kocht wässrige Lösungen von Fuchsin mit Zink in Pulvergestalt. Das Fuchsin ist nach einigen Minuten reducirt. Das Reductionsproduct (Leukanilin) ist zum größeren Theil auf das Zink niedergeschlagen und wird durch Alkohol davon entfernt. Nach dem Abdampfen des Alkohols stellt es eine gelbe, harzartige Masse dar. Zur Darstellung von Braun durch Aufdrucken hat Hor. Röschlin in Mülhhausen dies Leukanilin mit Schwefelkupfer gemengt und die Stoffe wie für Anilinschwarz-erzeugung behandelt, wodurch er schönes Braun erhielt.

Dies ist wohl der Ausgangspunkt für eine Reihe unter verschiedenen Namen vorkommender später entstandener Präparate. Man erkannte, daß reines Fuchsin ein zu theures Grundmaterial ist und begann mit der Substituierung der Mutterlaugen. Es ist oben bei den rothen Farbstoffen eines unter dem Namen Cerise im Handel vorkommenden Körpers gedacht worden. Wird dessen heiße, wässrige Lösung mit Zink und Schwefelsäure, letztere in kleinen Portionen, allmählig zugesetzt, behandelt, so erfolgt die Reduction des Rosanilins, wie wir aus den Hofmann'schen Untersuchungen annehmen müssen, zu Leukanilin. Neben diesem Körper aber sind jedenfalls noch andere Farbstoffe vorhanden, welche sich in dem Cerise neben dem Fuchsin befanden. Aus der gelben oder bräunlichen klaren Lösung können durch Natronlauge die Basen gefällt werden.

Man sammelt den braunen Niederschlag und trocknet ihn, nachdem vorher freies Natron mit Salzsäure abgestumpft worden, ein.

Auch kann man nach Fayolle, der zuerst diese Modification des Durand'schen Verfahrens beschrieb, die Flüssigkeit, worauf das Zink und Schwefelsäure in gewöhnlicher Temperatur eingewirkt hatten, erhitzen, mit Kochsalz sättigen und so die Farbstoffe fällen, was nach dem Erkalten der Flüssigkeit vollständig geschehen soll. Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff läßt sich zum Färben wie Fuchsin anwenden und liefert gelbe, nankingfarbene, lederfarbene und braune Nuancen, die dunkler werden, wenn die gefärbte Faser nachher durch chromsaures Kali gezogen wird.

Es befinden sich im Handel mehrere aus Anilin abgeleitete braune Farbstoffe: „Marron“, „Siena“ u. s. w., die wohl auf diese Weise erzeugt sind. Dieser Vermuthung steht eine Notiz entgegen, welche von der Fabrik H. Knoop ausgeht, worin angegeben ist, daß das von ihr in Handel gebrachte „Marron“ als das Product der Oxydation der höheren Homologen des Anilins und Toluidins zu betrachten sei. Indes ist diese Bemerkung vielleicht nur so zu verstehen, daß in der Flüssigkeit, aus welcher das Cerise gewonnen wird, sich solche oxydirte höhere Homologe finden. Siehe Mauvanilin und Chrysoluidin.

144 Durch Einwirkung eines Anilinsalzes auf ein Rosanilinsalz erhält man nach Girard und De Laire ebenfalls ein Braun, indem man 4 Gewichtstheile chlrowasserstoffsaures Anilin mit einem Gewichtstheile eines Rosanilinsalzes (schwefelsaures, salzsaures *z.*) auf  $240^{\circ}$  C. erwärmt und im Kochen erhält, bis die anfänglich rothviolett erscheinende und längere Zeit diese Farbe beibehaltende Masse plötzlich braun wird. Die Operation dauert 1 bis 2 Stunden und ist so lange fortzusetzen, bis gelbe Dämpfe auftreten, die sich in den kälteren Theilen des Apparates verdichten. Der erhaltene braune Farbstoff ist in Alkohol, Aether, Benzol und Essigsäure löslich. Aus den Lösungen wird er gefällt durch Alkalien und Neutralsalze, durch welches Verhalten ein Reinigungsverfahren an die Hand gegeben ist. Auch dieser Farbstoff hat von Girard den Namen Maron erhalten, seine Zusammensetzung ist unbekannt.

Sieberg in Glasgow substituirt dem Fuchsin die unreinen, aus der Mutterlauge von der Fuchsinbereitung niedergeschlagenen Farbstoffe (siehe Cerise) und verfährt übrigens wie folgt: Es wird ein Theil salzsaures Anilin bis zu seinem Schmelzpunkt erwärmt, dann das halbe Gewicht des angegebenen Farbrückstandes zugeflügt und auf dem Sandbade weiter erwärmt, bis die braune Farbe sich zeigt. Das Product wird mit einer Lösung von 2 Theilen krystallisirter Soda in 25facher Wassermenge versetzt, gut umgerührt, die decantirte Flüssigkeit abgelassen und der braune Farbstoff mehrere Male ausgewaschen. Er hat schwarzbraune Farbe und das Ansehen trocknen Theers. Zum Färben wird eine Lösung gemacht von 1 Gewichtstheil des braunen Farbstoffes in 9 Gewichtstheilen Alkohol und Vermischen mit 13 Wasser.

145 Unter den gelben Farbstoffen, obschon sie zuweilen orangefarben oder selbst braun ausfallen, sind in erster Linie aufzuzählen die zahlreichen Producte aus der Einwirkung Sauerstoff abgebender Substanzen auf das Anilin, seine Homologe und einige Abkömmlinge derselben.

Vielfach ist beobachtet worden, daß sich braune Farbkörper bilden, wenn salpetrige Säure oder Untersalpetersäure auf Anilin einwirkt. Die Zusammensetzung nur einiger der aus dieser Reaction hervorgehenden Producte, soweit sie als Farbstoffe in Vorschlag gebracht sind, ist bekannt. Es sind in diesem Gebiete einige Untersuchungen mehr theoretischer Art gemacht, die wir voranstellen, weil sie über das ganze Gebiet der mannigfaltigen Darstellungsoperationen Licht verbreiten. Früher schon haben diese Reaction studirt Hunt, A. W. Hofmann und Mathiesfen. Hofmann namentlich zeigte, daß die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anilin, wenn die letztere durch Einleiten von Stickoxyd in eine Lösung von salpetersaurem Anilin bereitet wurde, die Bildung eines braunen, unkrystallinischen Körpers nebst einem krystallinischen zur Folge hatte, den er als Mononitrophenol erkannte. Der gleiche braune, harzartige Körper resultirte aus der etwas abgeänderten Reaction, indem chlrowasserstoffsaures Anilin mit salpetersaurem Silberoxyd zuzammengbracht wurde. Anstatt des Nitrophenols aber wurde Phenol neben jenem Körper erhalten. Die Bildung des Nitrophenols scheint darum der freien salpetrigen Säure zugeschrieben werden zu müssen. Wenn nun die ursprünglich von Piria empfohlene Reaction in ihrer Anwendung auf das Anilin, neben Nitrophenol einen



braunen, zuweilen humusähnlich, zuweilen harzartig aussehenden Körper zur Folge hat, und wenn nach Mathiessen der Bildung des Nitrophenols die des Phenols vorangeht, so stellen sich die vielen Vorschläge zur Erzeugung eines „Anilinbraun“ in eine gewisse Beziehung zu dem Prozesse der Phenylbraunerzeugung (vergl. Phenizienne S. 244). Nicht unwahrscheinlich ist auch, daß einige dieser Braun analoge Zusammensetzung haben, d. h., daß sie aus einem Nitroproduct des Phenols nebst einem unvollkommen gefärbten braunen amorphen Körper bestehen. Unter dieser Annahme wäre freilich der näherliegende Ausgangspunkt zu ihrer Erzeugung das Phenol.

Eine Ergänzung und Erweiterung der Resultate der eben genannten Forscher finden wir in den Untersuchungen von E. A. Martius und F. Griefß über das

**Anilingelb.** Unter diesem Namen kam etwa im Jahre 1864 ein gelber Farbstoff von der bekannten Anilinfarbenfabrik „Simpson, Maule und Nicholson“ in den Handel. Diese Substanz stellt ein braungelbes, lockeres, krystallinisches Pulver dar, und wurde von Martius und Griefß in der Hauptsache als das ozalsäure Salz einer Base erkannt, die mit dem Diazoamidobenzol:  $C_{12}H_{11}N_3 = (C_6H_5N_2 \cdot NH(C_6H_5))$ , die gleiche Zusammensetzung hat, aber keineswegs damit identisch ist und als Amidodiphenylimid oder als Amidoazobenzol:  $C_{24}H_{11}N_3 = (C_{12}H_9(NH_2)N_2)$ , bezeichnet wird. Wird das Anilingelb des Handels in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Ammoniak übersättigt, so fällt ein reichlicher krystallinischer, gelber Niederschlag heraus, welcher die genannte Base ist.

Daneben erscheint eine unbedeutende Menge eines harzartigen Körpers, der vor dem Erkalten und Ausfallen der Base durch Filtration abgetrennt werden kann.

Diese Base, das Amidodiphenylimid, ist selbst in Siedehitze nur sehr wenig in Wasser, reichlich aber in Aether und heißem Alkohol löslich. Es schmilzt bei  $130^\circ C.$  und erstarrt wieder bei  $120^\circ C.$ ; in einer Temperatur, die über  $360^\circ C.$  liegt, scheidet sie ohne Zersetzung zu erfahren.

Man kann diesen Körper darstellen durch Lösen von Anilin in der dreifachen Alkoholmenge und Einleiten eines starken Stromes salpetriger Säure, so lange, bis die Flüssigkeit tiefroth geworden ist, sodann Versetzen mit einem starken Ueberschuß mäßig concentrirter Salzsäure und Sammeln des entstehenden dicklichen krystallinischen Breies auf einem Filter, Auswaschen mit ganz schwachem Alkohol und mehrmaliges Auskochen des Rückstandes mit Wasser, Versetzen der wässrigen Lösungen mit Ammoniak und Umkrystallisiren der krystallinischen Auscheidungen.

Nach diesen Untersuchungen von Martius und Griefß scheint es, daß je nach dem angewandten Verfahren der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anilin Producte erhalten werden, die verschieden sind von denjenigen Hofmann's, Hunt's und Mathiessen's. Vorschriften zur Darstellung der aus der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin resultirenden Farbstoffe haben Luthringer, Réne und Max Vogel gegeben.

Luthringer beschreibt in etwas unklarer Weise sein Verfahren wie folgt. Man bringt Anilin in einem langen (?) engen Gefäße in eine Kältemischung, in welcher es auf  $0^\circ$  erhalten werden muß. Dann leitet man in das Gefäß Unter-

salpetersäure (Stickoxyd?), die durch Einwirkung von Salpetersäure auf ein Metall erhalten wurde, und läßt die Säure mit diesem Gas, das vom Anilin begierig verschluckt wird, ungefähr  $\frac{1}{4}$  Stunde in Verklüftung. Das Product dieser Einwirkung wird nun erwärmt, um überschüssiges Gas auszutreiben, und dann wieder abgekühlt. Zugleich bringt man die dreifache Menge Essigsäure von dem gebrauchten Anilin zum Kochen und gießt in diese heiße Flüssigkeit das gebildete braungelbe Product, wodurch es mehr Beständigkeit erhält. Es färbt ein Theil dieser Lösung 3000 Theile Wasser, und eine solche Flüssigkeit kann zum Färben dienen. Mit Blau gemischt soll diese Farbe ein „Nachtgrün“, d. h. ein Grün, das bei künstlicher Beleuchtung grün erscheint, bilden.

Méne giebt an, man erhalte ein schönes Braungelb, wenn man salpetrige Säure durch wasserfreies Anilin oder eine Lösung desselben in Alkohol leite. Durch Zusatz von Salpetersäure, Schwefelsäure oder Oxalsäure werde die Lösung roth, diese Farbe aber kehre ins Gelbbraun zurück durch Zusatz einer größeren Wassermenge.

Max Vogel hat die Versuche von Méne wiederholt und gelangte zu ganz ähnlichen Resultaten. Er rath die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Anilin (das auch in alkoholischer Lösung angewendet werden kann), durch Abkühlen zu mäßigen, da sonst eine vollständige Zersetzung desselben eintrete, und bemerkt ferner, daß neben der gelbbraunen Lösung stets beträchtliche Mengen eines harzartigen Körpers erhalten werden.

146 Diesen Verfahren der Erzeugung brauner oder gelber Anilinfarbstoffe schließen sich an diejenigen, in welchen dem Anilin ein gefärbtes Anilinderivat substituirt ist. A. Schulz erhielt eine granatrothe bis braune Farbe, indem er Untersalpetersäure auf Anilinroth einwirken ließ. Die Bedeutung seiner Notiz wird dadurch stark abgeschwächt, daß auch empfohlen wird, man könne die Stoffe mit Anilinroth färben oder bedrucken und hierauf der Einwirkung von Untersalpetersäuredämpfen aussetzen, ein Vorschlag, an dessen Ausführbarkeit sich unzählige Bedenken knüpfen müssen.

Max Vogel ließ salpetrige Säure auf Rosanilinsalze in weingeistiger und wässriger Lösung auf Hofmann's Violet, auf gewöhnliches Violet, auf Aniligrün (Usèbe's Grün), endlich auf das Girard'sche Anilinbraun einwirken, und erhielt bei fortschreitender Einwirkung der Säure eine Reihe von Farbenercheinungen in der Lösung, als deren letzte eine rothgelbe Flüssigkeit resultirte. Wurde diese im Wasserbad eingedampft, so erhielt er ein rothes Pulver, das, mochte er von einer beliebigen der genannten Anilinfarben ausgehen, dem Verhalten nach immer derselbe Farbstoff war. Er nannte den Körper Zinalin.

Das Product aus Rosanilinsalz in alkoholischer Lösung und salpetriger Säure wurde analysirt und für dasselbe die Formel  $C_{40}H_{19}N_2O_{12} = (C_{20}H_{19}N_2O_6)_2$  aufgestellt. Es soll aus 1 Atom Rosanilin und 4 Atomen salpetriger Säure ein Atom dieses Körpers unter Austritt von 5 Atomen Stickstoff, dessen reichliche Entwicklung bei dem Darstellungsproceß wirklich beobachtet worden sein soll, entstehen.

Das Zinalin soll schon unter  $100^\circ$  C. schmelzen, bei höherer Temperatur

gelbe Dämpfe ausstoßen und endlich unter Verpuffen und Zurücklassen von Kohle sich entzünden. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, von heißem wird mit gelber Farbe etwas gelöst. In Alkohol, namentlich wenn erwärmt wird, und noch besser in Aether ist es löslich. In concentrirten Säuren wird es mit gelber Farbe aufgenommen, aber durch Wasserzusatz wieder niedergeschlagen. Alkalien in wässriger Lösung nehmen es mit röthlicher Farbe auf und Säuren schlagen es aus diesen Lösungen wieder nieder. Es kann in alkoholischer, mit etwas Ammoniak versetzter Lösung zu Hervorbringung sehr lebhafter orangefarbener Nuancen auf Seide und Wolle verwendet werden. Es kann ferner mit Indigocarmin zum Grünfärben dienen. Sein etwas hoher Preis hat ihm den Weg zu allgemeinerer Anwendung versperrt.

Verschieden von den Producten, die durch Einwirkung der salpetrigen und 147 Untersalpetersäure auf Anilin erhalten werden, ist das folgende, welches aus salpetriger Säure und Phenylendiamin entsteht.

**Phenylonbraun** ist der im Handel gebräuchliche Name für einen Farbstoff, der von der Firma Roberts, Dale und Comp. in Manchester fabricirt wird.

Er entsteht aus der Einwirkung von salpetriger Säure auf  $\beta$  Phenylendiamin,  $C_{12}H_8N_2 = (C_6H_4(NH_2))_2$ , derjenigen Substanz, die sich bei der Reduction des Dinitroazobenzols und des Dinitroanilins bildet. Es wird die ganz neutrale salzsaure Lösung des Phenylendiamins kalt und verdünnt nach und nach mit einer ebenfalls neutralen Lösung eines salpetrigsauren Salzes versetzt. Hierbei scheidet sich bald eine dunkelrothe, krystallinische Masse aus. Dieselbe wird zuerst mit Wasser gewaschen, sodann mit concentrirter Salzsäure behandelt. Hierdurch wird sie anfänglich gelöst, bald aber scheidet sich ein theerartiges Gerinnsel ab, das eine Verbindung des Farbstoffs mit Salzsäure ist, die in Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt wird, wobei sich der Farbstoff als braune, krystallinische Masse niederschlägt.

Der braune Niederschlag besteht aus drei verschiedenen Basen. Eine derselben, die in kochendem Wasser löslich ist, bildet aber die Hauptmasse, die beiden anderen, in Wasser fast unlöslich, unterscheiden sich von einander durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol. Wird die kochende, wässrige Lösung erkalten gelassen, so scheiden sich warzige Krystalle aus, die durch Umkrystallisiren zuerst aus Wasser, dann aus Alkohol gereinigt werden. Diese Base ist in heißem Wasser wenig, in kaltem fast gar nicht, in Alkohol und Aether aber leicht löslich, schmilzt bei  $137^\circ C.$  und zerfällt sich bei höherer Temperatur unter Bildung eines gelben Rauches.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{24}H_{18}N_5 = (C_{12}H_{13}N_5)$  und sie kann als Triamidazobenzol oder Triamidobiphenylimid ( $C_{12}H_7(NH_2)_3N_2$ ) betrachtet werden. Dieselbe ist zweifäurig, sie löst sich in verdünnter Salzsäure und das gebildete salzsaure Salz  $(C_{12}H_7(NH_2)_3N_2) + 2HCl$  fällt beim Versetzen dieser Lösung mit starker Salzsäure als rothbrauner, krystallinischer Körper aus.

Die wässrige Lösung des Phenylonbrauns färbt Wolle und Seide ohne Beize.

Die Farbe ist gelb oder rothgelb, geht aber an der Luft oder durch Eintauchen in verdünnte Salzsäure in sattes Rothbraun über. Die etwas concentrirte essigsaure Lösung des Phenylensbrauns färbt ebenfalls rothbraun, die verdünnte gelbbraun.

- 148 Auch andere Sauerstoff abgebende Körper als die Stickstoffverbindungen wurden zur Darstellung gelber und brauner Farbstoffe benutzt. Hugo Schiff giebt an, einen gelben Farbstoff erhalten zu haben durch Mischen von zinn- oder antimonsaurem Natron zu der Hälfte ihres Gewichtes Anilin, Erwärmen und Versetzen mit Salzsäure, bis die Reaction eine saure geworden, wodurch eine dickliche Masse entsteht, aus der Aetheralkohol das reine salzsaure Salz auszieht. Wird die salzsaure Lösung mit Soda versetzt, so erfolgt ein gelber Niederschlag, der in Pastenform in den Handel gegeben und in verdünnten Säuren gelöst zum Gelbfärben gebraucht werden kann. Die Stoffe färben sich, nachdem sie durch eine solche saure Lösung gezogen wurden, solid gelb, wenn man sie noch durch heiße Sodaulösung zieht.

Martius und Griess empfehlen eine Mischung aus 3 Theilen zinnsaurem Natron und einem Theil salpetersaurem Anilin in 10 Wasser auf 100° C. zu erhitzen und nach und nach Aegnatron zuzufügen, wobei eine heftige Reaction erfolgt, die als beendet zu betrachten ist, sobald Säuren die Lösung tiefroth färben. Durch Zusatz von Salzsäure wird ein harzartiger Körper abgeschieden, der an salzsäurehaltiges kochendes Wasser Amidobiphenylimid,  $C_{24}H_{11}N_3 = (C_{12}H_9(NH_2)_2N_2)$  (siehe Seite 343), abgiebt. Der wirksame Bestandtheil des Productes dieser Reaction ist demnach derselbe, wie er durch salpetrige Säure erhalten worden.

Die Beobachtung der Bildung eines gelben Farbstoffes auf diesem Wege scheint in der Farbenfabrik von J. J. Müller (jetzt J. R. Geigy) in Basel zuerst gemacht worden zu sein. Große technische Bedeutung kann diesen amidobiphenylimidhaltigen Farbstoffen nicht zugesprochen werden, weil sie ziemlich flüchtiger Natur sind.

## Schwarze und graue Farbstoffe.

- 149 Man hat bis heute das sogenannte Anilinschwarz fast ohne Ausnahme nur auf der Faser und zwar weit mehr auf dem Wege des Druckes, als durch Färben hervorgebracht, nicht aber ein Farbmaterial dargestellt, das im Handel zu haben und zum Färben oder für Zeugdruck zu gebrauchen ist. Deshalb mischen sich in die Lehre von seiner Darstellung Einflüsse aus praktischen Gebieten, die wir erst später betreten können — Färberei und Zeugdruck — und aus dem gleichen Grunde ist die Constitution des Schwarz noch nicht bekannt. Alles was man über seine Bildungsweise zu sagen vermag, ist: daß es durch langsame Oxydation von Anilin entsteht. Zuweilen werden die Mischungen zur Erzielung des Schwarz auf der Faser in den Zeugdruckereien selbst, sehr häufig aber in den Anilinfarbstoffabriken gemacht.

Wir haben uns an diesem Orte lediglich mit der Herstellung dieser Mischungen zu befassen, und werden die in der Anwendung damit gemachten Erfahrungen nur andeutungsweise, und so weit es zur Beurtheilung der Mischungen sich als nöthig erweist, besprechen. Es muß jetzt schon bemerkt werden, daß die Baumwollendruckerei es fast ausschließlich ist, in welcher Anilinschwarz gebraucht wird. In den Mischungen, welche empfohlen wurden, ist darum wesentlich darauf zu achten, daß sie nichts enthalten, was die Baumwollfaser angreifen kann. Weil beim Vermischen des oder der Oxydationsmittel mit dem Anilinsalze die Reaction gewöhnlich schon beginnt, ehe das Ausdrucken erfolgt ist, geschieht es häufiger, daß zwei noch unvermischte Substanzen, die kurz vor dem Ausdrucken erst zusammengebracht werden, in die Druckerei geliefert werden als eine fertige Mischung.

Der erste Versuch, Schwarz auf Baumwollstoff durch Ausdrucken eines mit Oxydationsmitteln versetzten Anilinsalzes und Aushängen in feuchter warmer Luft zu erzeugen, scheint von J. Lightfoot in Atrington bei Manchester gemacht worden zu sein. Auf seinen Namen sind ein großbritannisches und ein französisches Patent (1863) eingetragen, welche zur Ausbeutung an die Farbenfabrik Müller und Comp. (jetzt J. K. Geigy) in Basel abgetreten wurden. Die erste Vorschrift scheint folgende gewesen zu sein:

Chlorsaures Kali . . . . .	25	Gramm,
Anilin . . . . .	50	"
Salzsäure . . . . .	50	"
Kupferchloridlösung von 1,44 specif. Gew. . . . .	50	"
Salmiak . . . . .	25	"
Essigsäure . . . . .	12	"

Dies Gemisch ist vor dem Ausdrucken zu verdünnen mit 1 Liter Stärkekleister (auf 1 Stärkemehl 7 bis 9 Wasser).

Die zweite Lightfoot'sche Vorschrift ist:

Kochen eines Kleisters aus 850 Gramm Weizenstärke und 6 Liter Wasser, sodann Zumiszen von 180 Gramm Kupfervitriol, 180 Gramm chlorsaures Kali und 450 salzsaures Anilin.

Endlich giebt er ein drittes Recept:

Kochen eines Kleisters aus  $2\frac{1}{4}$  Liter Wasser und 275 Gramm Weizenstärke und so lange er noch heiß ist Hinzufügen 56 Gramm Kupfervitriol und 56 Gramm chlorsaures Kali, Erkaltenlassen und dann Zusetzen 175 Gramm krystallisirtes, chlornasserstoffsaures Anilin.

Die Stücke sind 36 bis 48 Stunden in der warmen Hänge, „Oxydationshänge“, bei einer Temperatur von  $30^{\circ}$  C. zu lassen und können dann, was indeß nicht durchaus nöthig ist, durch ein Bad, das 6 Proc. doppeltchromsaures Kali enthält, gezogen werden.

Der oben ange deutete Uebelstand, daß die einzelnen Bestandtheile schon vor dem Drucken auf einander wirken, wodurch die aufgedruckte Mischung unwirksam wird, zeigt sich bei diesen Vorschriften in nicht unbedeutendem Grade; sie greifen ferner den sählernen Farbstreicher beim Walzenbruck an und sollen auch der Stärke der Faser unzuträglich sein.

Cordillot in Mühlhausen führte die Verbesserung ein, daß anstatt des Kupferfalzes Ferridcyanammonium genommen und die Mischung nicht fertig, sondern in ihre zwei Hauptbestandtheile — Anilinsalz und Drydationsmittel — getrennt aufbewahrt werde, bis diese zum Druck kommen.

Es wird angewendet:

I. als Verdickungsmittel

Weizenstärke . . . . .	10 Kilogramm,
Wasser . . . . .	24 Liter,
Gummilösung 1,200 Kilogramm auf 1 Liter Wasser	4 Liter,
Traganthschleim von 65 Gramm Gummi auf 1 Liter	6 Liter,

II. als Drydationsmittel

von obigem Verdickungsmittel . . . . .	17 Liter,
darin wird gelöst chlorsaures Kali. . . . .	0,90 Kilogramm,

und nach dem Erkalten zugefügt:

Ferridcyanammonium . . . . .	2,6 Kilogramm,
------------------------------	----------------

III. die Anilinsalzlösung

von obigem Verdickungsmittel . . . . .	17 Liter,
chlorigwasserstoffsaures Anilin . . . . .	2,4 Kilogramm,
Weinsäure. . . . .	500 Gramm.

Für den Druck wird 1 Theil der Drydationsmischung mit 1 Theil der Anilinsalzlösung gemischt.

Man kann die getrennten Mischungen in kühlem Raume 2 Wochen ohne Gefahr aufbewahren; zusammengebracht halten sie sich nicht länger als höchstens 30 Stunden. Nach dem Aushängen ist noch das Verdickungsmittel auszuwaschen, durch ein schwaches Bad von chromsaurem Kali und zuletzt durch ein schwaches Seifenbad zu ziehen.

Es ist unbestritten, daß die Baumwollfaser durch dies Schwarz viel weniger leidet, als durch das ursprüngliche Lightfoot'sche, auch daß die Farbabstreicher nicht angegriffen werden, allein es stellten sich in der Praxis seiner Anwendung mehrere Hindernisse in den Weg, worunter der etwas höhere Preis und die Wahrnehmung, daß das Schwarz nie so satt ausfällt, als das nach Lightfoot, die erhebllichsten sind.

Die leichteren Schwarz fallen überdies manchmal grünlich aus, fließen, sind ungleichmäßig, werden durch Chlor röthlich, durch Seife grün, und es bedarf einer längeren Zeit und höherer Temperatur in der warmen Hänge (40 bis 50° C.), um die Farbe zu entwickeln.

Deshalb hat das Cordillot'sche Schwarz nicht überall Eingang gefunden, trotz der von Cam. Röschlin daran angebrachten Verbesserungen, die in Verminderung des Verdickungsmittel, Ersetzen des Ferridcyanammoniums durch Ferridcyanalium und Weinsäure, Concentrirtermachen der Lösungen und Erhöhung der Temperatur in der warmen Hänge auf 50 bis 60° C. bestehen.

Es ist hier der Ort, zu bemerken, daß die Zerströrung der stählernen Farbabstreicher (racle) hauptsächlich von dem gelösten Kupferfalz herkommt, wo deshalb es sich nur um Hervorbringung eines Schwarz durch Eintauchen handelt, mag

immer eine lösliche Kupferverbindung in der Mischung bleiben. Für den Druck aber ist der Vorschlag von Ch. Lauth, das Sulfat oder Chlorid des Kupfers durch das Sulfid, d. i. Schwefelkupfer — den Niederschlag, den man durch Mischen von Schwefelliumlösung mit Kupfervitriollösung leicht im Großen darstellt — zu ersetzen, ohne Anderes die folgenreichste Verbesserung in der Bereitung des Anilinschwarz gewesen.

Er bereitet eine Mischung aus 500 Gramm Weizenstärke, 150 Schwefelkupfer und 250 Wasser und eine andere aus

- 1/2 Liter Traganthschleim,
- 650 Gramm geröstetem Stärkemehl,
- 950 Gramm Wasser,
- 150 Gramm chlorsaurem Kali,
- 50 Gramm Salmiak,
- 400 Gramm chlornasserstoffsaurem Anilin.

Es ist bekannt, daß feuchtes Schwefelkupfer sich leicht oxydirt. In dem Stärkekleister vertheilt geschieht dies nicht so schnell, daß die angeführten Uebelstände durch Bildung von Kupfersulfat entstehen könnten, aufgedruckt in dünner Schicht jedoch schnell und vollständig genug, um bei der in den warmen Hängen gebräuchlichen Temperatur von 20 bis 30° C. ein solides und sattes Schwarz zu erzielen.

Die Vorschläge von Paraf, der Mischung Fluorwasserstoffsäure zuzusetzen, welche das chlorsaure Kali unter Freimachung der Chlorsäure zerlegt, ergeben zwar ziemlich gute, tiefe Nuancen, haben aber seit der Einführung des Kupfersulfids an Bedeutung sehr verloren.

Rosenstiehl hält die Gegenwart von chlorsaurem Ammoniak oder chlorsaurem Kali und einem Ammoniaksalze, woraus chlorsaures Ammoniak sich bilden kann, zur Beförderung und gleichmäßiger Verlauf der Oxydation für sehr wesentlich, und überzeugte sich ferner, daß mit allen Mischungen ohne Kupfer nicht ein tadelloses Schwarz erzeugt werden könne. Er glaubt, daß die günstige Wirkung des Kupfers auf der Bildung von chlorsaurem Kupferoxyd beruhe. Die schönen, intensiven Schwarz, die ohne Kupfer in der Mischung erzeugt worden waren, ergaben bei der Einäscherung und Analyse immer einen Kupfergehalt, der sich aus der Zerstörung der Kupfermodel herleitet. Es soll nach Rosenstiehl 1 Gramm Kupfer im Liter der Farbenmischung hinreichen, um kräftiges Schwarz zu erzeugen.

Von Wichtigkeit ist auch die Beobachtung von Cam. Röschlin, daß nicht alle Anilinsalze zur Erzeugung von Schwarz tauglich sind, daß vielmehr die Möglichkeit, diese Farbe hervorzubringen, sich nur an das salpetersaure und chlornasserstoffsaure Salz bindet.

Ziemlich abweichend von den erwähnten Vorschriften ist eine von J. Higgin veröffentlichte. Er mischt Anilin (Anilinöl) mit einem gleichen Aequivalent Eisenchlorid oder Chromchlorid, wodurch salzsaures Anilin unter Abscheidung von Chrom- oder Eisenoxydhydrat gebildet wird, und setzt der Mischung, in welcher das niedergeschlagene Metalloxyd bleibt, Rhodankupfer (Schwefelchankupfer) in Teiggestalt zu. Wenn, wie der Patentträger sagt, sein Zweck mit dem Zusetzen der Metallchloride kein anderer ist, als der, ein neutrales salzsaures Anilin zu erhalten, und

die niedergeschlagenen, hydratischen Oxyde keinen Nutzen bringen, so muß dieser Weg als ein Umweg angesehen werden. Ob das theurere Rhodankupfer dem Schwefelkupfer substituirt Vorzüge vor diesem habe, muß dahingestellt bleiben, bis die Praxis entschieden hat.

Alles Vorangehende bezieht sich auf Anwendung des Anilinschwarz im Baumwollendruck. Es haben aber J. Perroz und Ch. Pauth Angaben gemacht, wie dasselbe auch für Färberei sich gebrauchen lasse. Wir können, ohne aus dem Kreis unserer gegenwärtigen Aufgabe herauszutreten, nur andeuten, wie dies geschieht. Ersterer beizt Seide oder Wolle in einem heißen, mit Schwefelsäure etwas angesäuertem Bade von chromsaurem Kali und Kupferoxyd und färbt darauf in einer Lösung von oxalsaurem Anilin, während Ch. Pauth als Beize mangansaures oder übermangansaures Kali und Ausfärben in salzsaurem Anilin vorschlägt.

Das Anilinschwarz als Massensfarbe darzustellen, die sich lösen und zum Färben gebrauchen läßt, ist von Coupier versucht worden. Er mischt zu diesem Ende 175 Theile Anilin (künstliches) mit eben so viel Nitrobenzol, 200 Theilen Salzsäure, 16 Theilen Eisenfeilspähen und 2 Theilen fein vertheiltem Kupfer und erhitzt die Mischung in einem emailirten, eisernen Destillirgefäße 6 bis 8 Stunden lang auf 160 bis 200° C. Der Proceß ist als beendet anzusehen, wenn man bemerkt, daß eine herausgenommene Probe sich in Faden ziehen läßt. Der schwarze Farbstoff ist löslich in Säuren, Alkohol und Holzgeist. Für den Färbegebrauch löst man ihn in Schwefelsäure und setzt die Lösung dem Färbbad zu. Um mit einer solchen Lösung ein reines, nicht röthliches „sucksiges“ Schwarz zu erzeugen, sollen die gefärbten Garne oder Stoffe durch ein alkalisches Bad oder durch eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron gezogen werden.

Grau läßt sich nicht leicht mit den obigen Mischungen in ähnlicher Weise wie Eisengrau durch Verdünnung des Schwarz erzeugen, aber Casthelaz stellt ein Grau dar durch Mischen von 10 Gewichtstheilen Perkin'schem Anilinviolett mit 11 Theilen englischer Schwefelsäure und 6 Theilen Aether und 4- bis 5 stündiges Erwärmen. Der Farbstoff wird aus der verdünnten Lösung mit einem Alkali niedergeschlagen und ausgewaschen. Ueber seine Eigenschaften, Löslichkeitsverhältnisse, Anwendungsweise finden wir keine Angaben; auch haben wir nicht erfahren, daß er in etwas allgemeinere Verwendung gekommen sei.



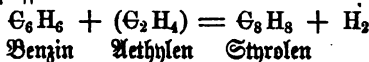
N a p h t a l i n.

Das Naphthalin wurde 1820 von Garden im Steinkohlentheer entdeckt, 1826 von Faraday analysirt, und bald darauf von Laurent in einer Reihe ge-  
diegener Arbeiten auf seine Eigenschaften und zahlreichen Derivate untersucht.

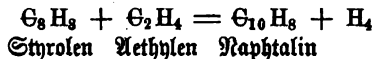
Es bildet sich in zahllosen Fällen bei der trockenen Destillation einer Menge  
organischer Körper oder beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch glühende Röhren.

Es findet sich in bedeutenden Quantitäten in den Destillationsproducten der  
Steinkohle (oft werden Ablagerungen von Naphthalin in den Gasleitungsröhren  
angetroffen), aber weniger häufig im Theer der Braunkohlen, der Bogheadkohle,  
des Asphalts, im rohen Petroleum, wo statt Naphthalin eher Paraffin gefunden wird.  
Wir verdanken besonders Berthelot die Kenntniß der zur Bildung von Naphthalin  
nöthigen Bedingungen, welche zugleich das so häufige Auftreten dieses Körpers  
erklären. In seiner berühmten Arbeit, 1867 bis 1868, über die Synthese der  
Kohlenwasserstoffe, bewies er, daß, so oft Benzin ( $C_6H_6$ ), Äthylengas ( $C_2H_4$ ),  
oder Acetylgas ( $C_2H_2$ ) sich bei erhöhter Temperatur zusammenfinden, sie auf  
einander einwirken und die Bildung von Naphthalin bedingen.

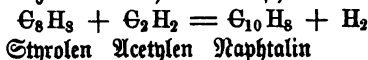
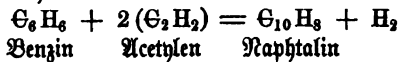
Z. B. Wenn 1 Vol. Äthylen auf 1 Vol. Benzin einwirken, bilden sich  
Styrolen und Wasserstoff.



Das Styrolen wirkt aber sogleich wieder auf Acetylen ein und bildet Naph-  
thalin und Wasserstoff:



Auf gleiche Weise bildet sich Naphthalin durch die Einwirkung von Benzin  
oder Styrolen auf Acetylen:



Da aber bei der Destillation der Steinkohle stets Acetylen und Äthylen zu-  
gleich mit Benzin auftreten (s. S. 205), muß auch Naphthalin sich bilden.

Diese Beobachtungen geben nicht nur Aufschluß über die Constitution des  
Naphthalins, aber sie erklären auch sein Verhalten gegenüber einer Zahl auf  
dasselbe einwirkender Reagentien. Bei der Destillation des Steinkohlentheers kann

leicht Naphthalin in bedeutenden Quantitäten als Nebenproduct erhalten werden (f. S. 223, 46 und 230, 49).

Besonders leicht wird es bei der Verarbeitung der rohen leichten Oele auf „rohe Naphta“ abgeschieden. Man destillirt die rohen leichten Oele so lange ein Product von 0,932 specif. Gew. übergeht, dies bildet die „rohe Naphta“. Das in der Blase zurückbleibende Oel, welches nun sehr phenol- und naphthalinhaltig ist, wird nach gehöriger Abkühlung in den Carbonsäurebehälter gepumpt und dort, wie es bei der Bereitung der Phenylsäure beschrieben, mit kausischen Laugen behandelt. Das von Phenylsäure befreite Oel wird dann in die Leichtölblase abgelassen und mit Vorsicht destillirt. Sobald die leichten Oele übergegangen sind und das specifische Gewicht des Destillats dem des Wassers nahezu gleichkommt, enthält die Blase beinahe nur Naphthalin.

Wenn man nun die Vorlage wechselt und mit sehr warmem Kühlwasser (um Verstopfung der Kühlröhre durch krystallinisch erstarrtes Naphthalin zu verhüten) weiter destillirt, erstarrt das Destillat beinahe völlig zu einem ganz weißen Krystallkuchen von Naphthalin. Dieser wird zerrührt und die Masse sehr stark zwischen Tüchern ausgepresst, um das noch vorhandene Oel abzuschneiden; das so erhaltene, schon ziemlich reine Naphthalin kann durch Waschen mit ein wenig Alkohol oder Ligroin, Wiederauspressen, Trocknen, Redestillation oder Sublimation völlig gereinigt werden.

Sohl hat folgende Methoden der Darstellung des Naphthalins im Großen veröffentlicht:

Die naphthalinhaltigen Oele läßt man während mehreren Tagen an einem kühlen Orte stehen, um das Naphthalin so vollständig als möglich heranskrySTALLISIREN zu lassen. Dieses wird filtrirt, ausgeschleudert und gepresst.

Dieses rohe Naphthalin wird alsdann mit einigen Procenten Natronlauge geschmolzen und das Ganze tüchtig durchgerührt, nöthigenfalls wiederholt sich diese Operation. Die Laugen werden sodann abgelassen und das Naphthalin mit heißem Wasser gewaschen. Auf gleiche Art wird das flüssige Naphthalin mit einigen Procenten schwacher Schwefelsäure (45° B.) behandelt, worauf ein erneuertes Kochen mit Natronlauge in bedeckten Gefäßen und schließliches Waschen mit heißem Wasser erfolgt. Die so behandelte Naphthalinmasse destillirt man nun aus gußeisernen, 20 bis 25 Centner fassenden Blasen über freiem Feuer. Es gehen zunächst geringe Mengen Wasser mit Naphthalin gemischt über, bei 210° C. aber erscheint das Naphthalin continuirlich, und zwar in so starkem Strahl, daß in 20 Minuten bequem 1 Centner reines Naphthalin erhalten werden kann. Die Condensation des Naphthalindampfes geschieht mittels Wasser von 80° C. und die geschlossene Vorlage steht ebenfalls in einem Wasserbad, dessen Temperatur auf mindestens 80° C. gehalten wird. Das auf diese Weise im flüssigen Zustande erhaltene Destillat — reines Naphthalin — wird in konische Cylinder von Glas, Metall oder angefeuchtetem Holz abgelassen, worin es bald erstarrt und durch ein starkes Zusammenziehen sich von den Wandungen löst. Es wird so, wie der Schwefel, in Stangenform in den Handel gebracht. Die Destillation des auf oben angegebene Weise gereinigten Naphthalins kann nicht bis zur Trockne fortgesetzt werden; denn sobald die Temperatur in der Blase auch 230. — 235° C.

zestiegen, resultirt ein mit vielen flüchtigen Theilen vermishtes, gelbes und schmieriges Product. Es wird in diesem Zeitpunkt die Vorlage gewechselt, zur Trockne destillirt, und das jetzt Uebergegangene neuem Preßgut beigemischt. Auf diese Weise können, das Pressen mitgerechnet, 20 bis 25 Centner in 24 Stunden bequem gereinigt werden. Solches nach Bohl's Methode dargestellte, gereinigte Naphthalin, sowie auch Anthracen, liefert die Firma Gerhartz in Cöln.

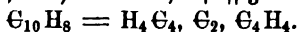
Eigenschaften. Das Naphthalin krystallisirt sehr leicht, durch Sublimation oder durch das Erkalten seiner kochend gesättigten Lösungen in weißen, großen, oft Silberglanz zeigenden Tafeln oder Schuppen von charakteristischem Geruch. Es schmilzt bei  $79^{\circ}$  zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer blendend weißen, strahligen, oft mit Höhlungen erfüllten Masse erstarrt. Siedepunkt  $216^{\circ}$  bis  $217^{\circ}$ . Specif. Gew. 1.15. Das Naphthalin verflüchtigt sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur und wird in bedeutenden Quantitäten von siedenden Wasserdämpfen übergerissen. Seines Geruchs wegen wird es als Schutzmittel gegen Motten gebraucht.

Angezündet verbrennt es mit einer leuchtenden, sehr ruhigen Flamme. Es ist unauflöslich in Wasser, alkalischen Lösungen, und verdünnten, nicht oxydierenden Mineralsäuren. Es löst sich leicht in Alkohol, Holzgeist, Aether, in ätherischen und fetten Oelen, in Schwefelkohlenstoff, ein wenig in concentrirter Essigsäure. Das geschmolzene Naphthalin löst Indigo, Schwefel, Phosphor, Jod und verschiedene metallische Schwefelverbindungen. Von Chlor, Brom, Salpetersäure, Chlorssäure, Königswasser, concentrirter Schwefelsäure wird es leicht angegriffen.

Eine bei  $20^{\circ}$  bis  $30^{\circ}$  gesättigte alkoholische Lösung von Pikrinsäure mit Naphthalin zum Sieden erhitzt, läßt beim Erkalten sehr charakteristische, schöne, gelbe Nadeln von pikrinsaurem Naphthalin niederfallen. Unter denselben Umständen giebt Anthracen gleichfalls schöne Nadeln, die aber rubinroth sind.

Zusammensetzung und Constitution. Die Formel des Naphthalins ist  $C_{10}H_8 = C_{10}H_8$ .

Es kann angesehen werden als Naphthylhydrür,  $[C_{10}H_7, H](C_{10}H_7 = \text{Naphthyl})$ , analog dem Benzol, welches als Phenylhydrür,  $[C_6H_5, H]$ , betrachtet werden kann. Naphthalin gehört in die aromatische Reihe, viele seiner Reactionen sind ganz analog denen des Benzols, und in Folge seiner Bildung aus Benzol und Aethylen mit Wasserstoffabscheidung kann seine rationelle Formel  $C_6H_4 [C_2H_2, C_2H_2]$  geschrieben werden, oder es kann auch nach Erlemeyer und Graebe als aus zwei aneinander gelagerten Gruppen Benzol, welche 2 At. Kohlenstoff gemein haben angesehen werden:



Naphthalin ist das Hauptglied der Reihe  $C_nH_{(2n-12)}$ . Seine höheren Homologe, wie Methylnaphthalin,  $C_{11}H_{10} = C_{10}H_7 \cdot CH_3$ , und Aethylnaphthalin,  $C_{12}H_{12} = C_{10}H_7 \cdot C_2H_5$ , wovon das dem ersten in der Benzolreihe entsprechende Loluol für die Farbenindustrie eine so bedeutende Rolle spielt, sind bis jetzt noch wenig studirt worden.

Die etwas complicirte rationelle Formel des Naphthalins erklärt, warum die Zahl der Isomeren in den von ihm abgeleiteten Verbindungen, Additions- und Substitutionsproducte, Amido-, Azo-, Carboxyl-, Hydroxyl- und Sulfoerivate, so groß und mannigfaltig ist.

salpetersäure (Stickoxyd?), die durch Einwirkung von Salpetersäure auf ein Metall erhalten wurde, und läßt die Säure mit diesem Gas, das vom Anilin begierig verschluckt wird, ungefähr  $\frac{1}{4}$  Stunde in Berührung. Das Product dieser Einwirkung wird nun erwärmt, um überschüssiges Gas auszutreiben, und dann wieder abgekühlt. Zugleich bringt man die dreifache Menge Essigsäure von dem gebrauchten Anilin zum Kochen und gießt in diese heiße Flüssigkeit das gebildete braungelbe Product, wodurch es mehr Beständigkeit erhält. Es färbt ein Theil dieser Lösung 3000 Theile Wasser, und eine solche Flüssigkeit kann zum Färben dienen. Mit Blau gemischt soll diese Farbe ein „Lichtgrün“, d. h. ein Grün, das bei künstlicher Beleuchtung grün erscheint, bilden.

Méne giebt an, man erhalte ein schönes Braungelb, wenn man salpetrige Säure durch wasserfreies Anilin oder eine Lösung desselben in Alkohol leite. Durch Zusatz von Salpetersäure, Schwefelsäure oder Oxalsäure werde die Lösung roth, diese Farbe aber kehre ins Gelbbraun zurück durch Zusatz einer größeren Wassermenge.

Max Vogel hat die Versuche von Méne wiederholt und gelangte zu ganz ähnlichen Resultaten. Er rath die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Anilin (das auch in alkoholischer Lösung angewendet werden kann), durch Abkühlen zu mäßigen, da sonst eine vollständige Zersetzung desselben eintrete, und bemerkt ferner, daß neben der gelbbraunen Lösung stets beträchtliche Mengen eines harzartigen Körpers erhalten werden.

146 Diesen Verfahren der Erzeugung brauner oder gelber Anilinfarbstoffe schließen sich an diejenigen, in welchen dem Anilin ein gefärbtes Anilinderivat substituirt ist.

A. Schulz erhielt eine granatrothe bis braune Farbe, indem er Untersalpetersäure auf Anilinroth einwirken ließ. Die Bedeutung seiner Notiz wird dadurch stark abgeschwächt, daß auch empfohlen wird, man könne die Stoffe mit Anilinroth färben oder bedrucken und hierauf der Einwirkung von Untersalpetersäuredämpfen aussetzen, ein Vorschlag, an dessen Ausführbarkeit sich unzählige Bedenken knüpfen müssen.

Max Vogel ließ salpetrige Säure auf Rosanilinsalze in weingeistiger und wässriger Lösung auf Hofmann's Violett, auf gewöhnliches Violett, auf Aniligrün (Usche's Grün), endlich auf das Girard'sche Anilinbraun einwirken, und erhielt bei fortschreitender Einwirkung der Säure eine Reihe von Farbenercheinungen in der Lösung, als deren letzte eine rothgelbe Flüssigkeit resultirte. Wurde diese im Wasserbad eingedampft, so erhielt er ein rothes Pulver, das, mochte er von einer beliebigen der genannten Anilinfarben ausgehen, dem Verhalten nach immer derselbe Farbstoff war. Er nannte den Körper Zinalin.

Das Product aus Rosanilinsalz in alkoholischer Lösung und salpetriger Säure wurde analysirt und für dasselbe die Formel  $C_{40}H_{19}N_2O_{12} = (C_{20}H_{19}N_2O_6)$  aufgestellt. Es soll aus 1 Atom Rosanilin und 4 Atomen salpetriger Säure ein Atom dieses Körpers unter Austritt von 5 Atomen Stickstoff, dessen reichliche Entwidlung bei dem Darstellungsproceß wirklich beobachtet worden sein soll, entstehen.

Das Zinalin soll schon unter  $100^{\circ}$  C. schmelzen, bei höherer Temperatur

gelbe Dämpfe ausstoßen und endlich unter Verpuffen und Zurücklassen von Kohle sich entzünden. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, von heißem wird mit gelber Farbe etwas gelöst. In Alkohol, namentlich wenn erwärmt wird, und noch besser in Aether ist es löslich. In concentrirten Säuren wird es mit gelber Farbe aufgenommen, aber durch Wasserzusatz wieder niedergeschlagen. Alkalien in wässriger Lösung nehmen es mit röthlicher Farbe auf und Säuren schlagen es aus diesen Lösungen wieder nieder. Es kann in alkoholischer, mit etwas Ammoniak versetzter Lösung zu Hervorbringung sehr lebhafter orangefarbener Nuancen auf Seide und Wolle verwendet werden. Es kann ferner mit Indigocarmin zum Grünfärben dienen. Sein etwas hoher Preis hat ihm den Weg zu allgemeinerer Anwendung versperrt.

Verschieden von den Producten, die durch Einwirkung der salpetrigen und 147 Untersalpetersäure auf Anilin erhalten werden, ist das folgende, welches aus salpetriger Säure und Phenylendiamin entsteht.

**Phenylonbraun** ist der im Handel gebräuchliche Name für einen Farbstoff, der von der Firma Roberts, Dale und Comp. in Manchester fabricirt wird.

Er entsteht aus der Einwirkung von salpetriger Säure auf  $\beta$  Phenylendiamin,  $C_{12}H_8N_2 = (C_6H_4(NH_2)_2)$ , derjenigen Substanz, die sich bei der Reduction des Dinitroazobenzols und des Dinitroanilins bildet. Es wird die ganz neutrale salzsaure Lösung des Phenylendiamins kalt und verdünnt nach und nach mit einer ebenfalls neutralen Lösung eines salpetrigsauren Salzes versetzt. Hierbei scheidet sich bald eine dunkelrothe, krystallinische Masse aus. Dieselbe wird zuerst mit Wasser gewaschen, sodann mit concentrirter Salzsäure behandelt. Hierdurch wird sie anfänglich gelöst, bald aber scheidet sich ein theerartiges Gerinnsel ab, das eine Verbindung des Farbstoffs mit Salzsäure ist, die in Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt wird, wobei sich der Farbstoff als braune, krystallinische Masse niederschlägt.

Der braune Niederschlag besteht aus drei verschiedenen Basen. Eine derselben, die in kochendem Wasser löslich ist, bildet aber die Hauptmasse, die beiden anderen, in Wasser fast unlöslich, unterscheiden sich von einander durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol. Wird die kochende, wässrige Lösung erkalten gelassen, so scheiden sich warzige Krystalle aus, die durch Umkrystallisiren zuerst aus Wasser, dann aus Alkohol gereinigt werden. Diese Base ist in heißem Wasser wenig, in kaltem fast gar nicht, in Alkohol und Aether aber leicht löslich, schmilzt bei  $137^\circ C.$  und zerfällt bei höherer Temperatur unter Bildung eines gelben Rauches.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{24}H_{18}N_6 = (C_{12}H_9N_3)$  und sie kann als Triamidoozobenzol oder Triamidobiphenylimid  $(C_{12}H_7(NH_2)_3N_2)$  betrachtet werden. Dieselbe ist zweifäurig, sie löst sich in verdünnter Salzsäure und das gebildete salzsaure Salz  $(C_{12}H_7(NH_2)_3N_2) + 2HCl$  fällt beim Versetzen dieser Lösung mit starker Salzsäure als rothbrauner, krystallinischer Körper aus.

Die wässrige Lösung des Phenylonbrauns färbt Wolle und Seide ohne Beize.

Die Farbe ist gelb oder rothgelb, geht aber an der Luft oder durch Eintauchen in verdünnte Salzsäure in fattes Rothbraun über. Die etwas concentrirte essigsaure Lösung des Phenylenbrauns färbt ebenfalls rothbraun, die verdünnte gelbbraun.

- 148 Auch andere Sauerstoff abgebende Körper als die Stickstoffverbindungen wurden zur Darstellung gelber und brauner Farbstoffe benutzt. Hugo Schiff giebt an, einen gelben Farbstoff erhalten zu haben durch Mischen von zinn- oder antimonsaurem Natron zu der Hälfte ihres Gewichtes Anilin, Erwärmen und Versetzen mit Salzsäure, bis die Reaction eine saure geworden, wodurch eine dickliche Masse entsteht, aus der Aetheralkohol das reine salzsaure Salz auszieht. Wird die salzsaure Lösung mit Soda versetzt, so erfolgt ein gelber Niederschlag, der in Pastenform in den Handel gegeben und in verdünnten Säuren gelöst zum Gelbfärben gebraucht werden kann. Die Stoffe färben sich, nachdem sie durch eine solche saure Lösung gezogen wurden, solid gelb, wenn man sie noch durch heiße Sobalösung zieht.

Martius und Griess empfehlen eine Mischung aus 3 Theilen zinnsaurem Natron und einem Theil salpetersaurem Anilin in 10 Wasser auf 100° C. zu erhitzen und nach und nach Nagnatron zuzufügen, wobei eine heftige Reaction erfolgt, die als beendet zu betrachten ist, sobald Säuren die Lösung tiefroth färben. Durch Zusatz von Salzsäure wird ein harzartiger Körper abgeschieden, der an salzsäurehaltiges kochendes Wasser Amidobiphenylimid,  $C_{24}H_{11}N_3 = (C_{12}H_5(NH_2)N_2)$  (siehe Seite 343), abgiebt. Der wirksame Bestandtheil des Productes dieser Reaction ist demnach derselbe, wie er durch salpetrige Säure erhalten worden.

Die Beobachtung der Bildung eines gelben Farbstoffes auf diesem Wege scheint in der Farbenfabrik von J. J. Müller (jetzt J. K. Geigy) in Basel zuerst gemacht worden zu sein. Große technische Bedeutung kann diesen amidobiphenylimidhaltigen Farbstoffen nicht zugesprochen werden, weil sie ziemlich flüchtiger Natur sind.

### Schwarze und graue Farbstoffe.

- 149 Man hat bis heute das sogenannte Anilinschwarz fast ohne Ausnahme nur auf der Faser und zwar weit mehr auf dem Wege des Druckes, als durch Färben hervorgebracht, nicht aber ein Farbmaterial dargestellt, das im Handel zu haben und zum Färben oder für Zeugdruck zu gebrauchen ist. Deshalb mischen sich in die Lehre von seiner Darstellung Einflüsse aus praktischen Gebieten, die wir erst später betreten können — Färberei und Zeugdruck — und aus dem gleichen Grunde ist die Constitution des Schwarz noch nicht bekannt. Alles was man über seine Bildungsweise zu sagen vermag, ist: daß es durch langsame Oxydation von Anilin entsteht. Zuweilen werden die Mischungen zur Erzielung des Schwarz auf der Faser in den Zeugdruckereien selbst, sehr häufig aber in den Anilinfarbfabriken gemacht.

Wir haben uns an diesem Orte lebiglich mit der Herstellung dieser Mischungen zu befassen, und werden die in der Anwendung damit gemachten Erfahrungen nur andeutungsweise, und so weit es zur Beurtheilung der Mischungen sich als nöthig erweist, besprechen. Es muß jetzt schon bemerkt werden, daß die Baumwollweberei es fast ausschließlich ist, in welcher Anilinschwarz gebraucht wird. In den Mischungen, welche empfohlen wurden, ist darum wesentlich darauf zu achten, daß sie nichts enthalten, was die Baumwollfaser angreifen kann. Weil beim Vermischen des oder der Drybationsmittel mit dem Anilinsalze die Reaction gewöhnlich schon beginnt, ehe das Aufdrucken erfolgt ist, geschieht es häufiger, daß zwei noch unvermischte Substanzen, die kurz vor dem Aufdrucken erst zusammengebracht werden, in die Druckerei geliefert werden als eine fertige Mischung.

Der erste Versuch, Schwarz auf Baumwollstoff durch Aufdrucken eines mit Drybationsmitteln versetzten Anilinsalzes und Aushängen in feuchter warmer Luft zu erzeugen, scheint von J. Lightfoot in Akrington bei Manchester gemacht worden zu sein. Auf seinen Namen sind ein großbritannisches und ein französisches Patent (1863) eingetragen, welche zur Ausbeutung an die Farbenfabrik Müller und Comp. (jetzt J. K. Geigy) in Basel abgetreten wurden. Die erste Vorschrift scheint folgende gewesen zu sein:

Chlorsaures Kali . . . . .	25	Gramm,
Anilin . . . . .	50	"
Salzsäure . . . . .	50	"
Kupferchloridlösung von 1,44 specif. Gew. . . . .	50	"
Salmiak . . . . .	25	"
Eßigsäure . . . . .	12	"

Dies Gemisch ist vor dem Aufdrucken zu verdünnen mit 1 Liter Stärkekleister (auf 1 Stärkemehl 7 bis 9 Wasser).

Die zweite Lightfoot'sche Vorschrift ist:

Kochen eines Kleisters aus 850 Gramm Weizenstärke und 6 Liter Wasser, sodann Zumischen von 180 Gramm Kupfervitriol, 180 Gramm chlorsaures Kali und 450 salzsaures Anilin.

Endlich giebt er ein drittes Recept:

Kochen eines Kleisters aus  $2\frac{1}{4}$  Liter Wasser und 275 Gramm Weizenstärke und so lange er noch heiß ist Hinzufügen 56 Gramm Kupfervitriol und 56 Gramm chlorsaures Kali, Erkaltenlassen und dann Zusetzen 175 Gramm krystallisiertes, chlortwasserstoffsaures Anilin.

Die Stücke sind 36 bis 48 Stunden in der warmen Hänge, „Drybationshänge“, bei einer Temperatur von  $30^{\circ}$  C. zu lassen und können dann, was indeß nicht durchaus nöthig ist, durch ein Bad, das 6 Proc. doppeltchromsaures Kali enthält, gezogen werden.

Der oben angedeutete Uebelstand, daß die einzelnen Bestandtheile schon vor dem Drucken auf einander wirken, wodurch die aufgedruckte Mischung unwirksam wird, zeigt sich bei diesen Vorschriften in nicht unbedeutendem Grade; sie greifen ferner den stählernen Farbstreicher beim Walzendruck an und sollen auch der Stärke der Faser unzutraglich sein.

Cordillot in Mühlhausen führte die Verbesserung ein, daß anstatt des Kupferfalzes Ferridcyanammonium genommen und die Mischung nicht fertig, sondern in ihre zwei Hauptbestandtheile — Anilinsalz und Oxydationsmittel — getrennt aufbewahrt werde, bis diese zum Druck kommen.

Es wird angewendet:

I. als Verdickungsmittel

Weizenstärke . . . . .	10 Kilogramm,
Wasser . . . . .	24 Liter,
Gummilösung 1,200 Kilogramm auf 1 Liter Wasser	4 Liter,
Traganthschleim von 65 Gramm Gummi auf 1 Liter	6 Liter,

II. als Oxydationsmittel

von obigem Verdickungsmittel . . . . .	17 Liter,
darin wird gelöst chlorsaures Kali . . . . .	0,90 Kilogramm,

und nach dem Erkalten zugefügt:

Ferridcyanammonium . . . . .	2,6 Kilogramm,
------------------------------	----------------

III. die Anilinsalzlösung

von obigem Verdickungsmittel . . . . .	17 Liter,
chlorigwasserstoffsaures Anilin . . . . .	2,4 Kilogramm,
Weinsäure . . . . .	500 Gramm.

Für den Druck wird 1 Theil der Oxydationsmischung mit 1 Theil der Anilinsalzlösung gemischt.

Man kann die getrennten Mischungen in kühlem Raume 2 Wochen ohne Gefahr aufbewahren; zusammengebracht halten sie sich nicht länger als höchstens 30 Stunden. Nach dem Aushängen ist noch das Verdickungsmittel auszuwaschen, durch ein schwaches Bad von chromsaurem Kali und zuletzt durch ein schwaches Seifenbad zu ziehen.

Es ist unbestritten, daß die Baumwollfaser durch dies Schwarz viel weniger leidet, als durch das ursprüngliche Lightfoot'sche, auch daß die Farbabstreicher nicht angegriffen werden, allein es stellten sich in der Praxis seiner Anwendung mehrere Hindernisse in den Weg, worunter der etwas höhere Preis und die Wahrnehmung, daß das Schwarz nie so satt ausfällt, als das nach Lightfoot, die erhebllichsten sind.

Die leichteren Schwarz fallen überdies manchmal grünlich aus, fließen, sind ungleichmäßig, werden durch Chlor röthlich, durch Seife grün, und es bedarf einer längeren Zeit und höherer Temperatur in der warmen Hänge (40 bis 50° C.), um die Farbe zu entwickeln.

Deshalb hat das Cordillot'sche Schwarz nicht überall Eingang gefunden, trotz der von Cam. Röschlin daran angebrachten Verbesserungen, die in Verminderung des Verdickungsmittel, Ersetzen des Ferridcyanammoniums durch Ferridcyanalium und Weinsäure, Concentrirtermachen der Lösungen und Erhöhung der Temperatur in der warmen Hänge auf 50 bis 60° C. bestehen.

Es ist hier der Ort, zu bemerken, daß die Zerstörung der stählernen Farbabstreicher (racle) hauptsächlich von dem gelbsten Kupferfalz herkommt, wo deshalb es sich nur um Hervorbringung eines Schwarz durch Eintauchen handelt, mag



immer eine lösliche Kupferverbindung in der Mischung bleiben. Für den Druck aber ist der Vorschlag von E. Lauth, das Sulfat oder Chlorid des Kupfers durch das Sulfid, d. i. Schwefelkupfer — den Niederschlag, den man durch Mischen von Schwefelkaliumlösung mit Kupfervitriollösung leicht im Großen darstellt — zu ersetzen, ohne Anderes die folgenreichste Verbesserung in der Bereitung des Anilinschwarz gewesen.

Er bereitet eine Mischung aus 500 Gramm Weizenstärke, 150 Schwefelkupfer und 250 Wasser und eine andere aus

- 1/2 Liter Traganthschleim,
- 650 Gramm geröstetem Stärkemehl,
- 950 Gramm Wasser,
- 150 Gramm chlorsaurem Kali,
- 50 Gramm Salmiak,
- 400 Gramm chlorwasserstoffsaurem Anilin.

Es ist bekannt, daß feuchtes Schwefelkupfer sich leicht oxydirt. In dem Stärkekleister vertheilt geschieht dies nicht so schnell, daß die angeführten Uebelstände durch Bildung von Kupfersulfat entstehen könnten, aufgedruckt in dünner Schicht jedoch schnell und vollständig genug, um bei der in den warmen Hängen gebräuchlichen Temperatur von 20 bis 30° C. ein solides und fattes Schwarz zu erzielen.

Die Vorschläge von Paraf, der Mischung Fluorwasserstoffsäure zuzusetzen, welche das chlorsaure Kali unter Freimachung der Chlorsäure zerlegt, ergeben zwar ziemlich gute, tiefe Nuancen, haben aber seit der Einführung des Kupfersulfids an Bedeutung sehr verloren.

Rosenstiehl hält die Gegenwart von chlorsaurem Ammoniak oder chlorsaurem Kali und einem Ammoniaksalze, woraus chlorsaures Ammoniak sich bilden kann, zur Beförderung und gleichmäßigem Verlauf der Oxydation für sehr wesentlich, und überzeugte sich ferner, daß mit allen Mischungen ohne Kupfer nicht ein tadelloses Schwarz erzeugt werden könne. Er glaubt, daß die günstige Wirkung des Kupfers auf der Bildung von chlorsaurem Kupferoxyd beruhe. Die schönen, intensiven Schwarz, die ohne Kupfer in der Mischung erzeugt worden waren, ergaben bei der Einäscherung und Analyse immer einen Kupfergehalt, der sich aus der Zerstörung der Kupfermodel herleitet. Es soll nach Rosenstiehl 1 Gramm Kupfer im Liter der Farbenmischung hinreichen, um kräftiges Schwarz zu erzeugen.

Von Wichtigkeit ist auch die Beobachtung von Cam. Röschlin, daß nicht alle Anilinsalze zur Erzeugung von Schwarz tauglich sind, daß vielmehr die Möglichkeit, diese Farbe hervorzubringen, sich nur an das salpetersaure und chlorwasserstoffsaure Salz bindet.

Ziemlich abweichend von den erwähnten Vorschriften ist eine von J. Higgin veröffentlichte. Er mischt Anilin (Anilindl) mit einem gleichen Aequivalent Eisenchlorid oder Chromchlorid, wodurch salzsaures Anilin unter Abcheidung von Chrom- oder Eisenoxydhydrat gebildet wird, und setzt der Mischung, in welcher das niedergeschlagene Metalloxyd bleibt, Rhodankupfer (Schwefelchankupfer) in Teiggestalt zu. Wenn, wie der Patentträger sagt, sein Zweck mit dem Zusetzen der Metallchloride kein anderer ist, als der, ein neutrales salzsaures Anilin zu erhalten, und

die niedergeschlagenen, hydratischen Oxyde keinen Nutzen bringen, so muß dieser Weg als ein Umweg angesehen werden. Ob das theurere Rhodankupfer dem Schwefelkupfer substituirt Vorzüge vor diesem habe, muß dahingestellt bleiben, bis die Praxis entschieden hat.

Alles Vorangehende bezieht sich auf Anwendung des Anilinschwarz im Baumwollendruck. Es haben aber J. Perroz und Ch. Lauth Angaben gemacht, wie dasselbe auch für Färberei sich gebrauchen lasse. Wir können, ohne aus dem Kreis unserer gegenwärtigen Aufgabe herauszutreten, nur andeuten, wie dies geschieht. Ersterer beizt Seide oder Wolle in einem heißen, mit Schwefelsäure etwas angesäuertem Bade von chromsaurem Kali und Kupferoxyd und färbt darauf in einer Lösung von oxalsaurem Anilin, während Ch. Lauth als Beize mangansaures oder übermangansaures Kali und Ausfärben in salzsaurem Anilin vorschlägt.

Das Anilinschwarz als Massensfarbe darzustellen, die sich lösen und zum Färben gebrauchen läßt, ist von Coupier versucht worden. Er mischt zu diesem Ende 175 Theile Anilin (flüchtiges) mit eben so viel Nitrobenzol, 200 Theilen Salzsäure, 16 Theilen Eisenseilspähnen und 2 Theilen fein vertheiltem Kupfer und erhitzt die Mischung in einem emaillirten, eisernen Destillirgefäße 6 bis 8 Stunden lang auf 160 bis 200° C. Der Proceß ist als beendet anzusehen, wenn man bemerkt, daß eine herausgenommene Probe sich in Faden ziehen läßt. Der schwarze Farbstoff ist löslich in Säuren, Alkohol und Holzgeist. Für den Färbegebrauch löst man ihn in Schwefelsäure und setzt die Lösung dem Färbebade zu. Um mit einer solchen Lösung ein reines, nicht röthliches „fuchsiges“ Schwarz zu erzeugen, sollen die gefärbten Garne oder Stoffe durch ein alkalisches Bad oder durch eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron gezogen werden.

Grau läßt sich nicht leicht mit den obigen Mischungen in ähnlicher Weise wie Eisengrau durch Verdünnung des Schwarz erzeugen, aber Casthelaz stellt ein Grau dar durch Mischen von 10 Gewichtstheilen Perkin'schem Anilinviolett mit 11 Theilen englischer Schwefelsäure und 6 Theilen Aether und 4- bis 5 stündiges Erwärmen. Der Farbstoff wird aus der verdünnten Lösung mit einem Alkali niedergeschlagen und ausgewaschen. Ueber seine Eigenschaften, Löslichkeitsverhältnisse, Anwendungsweise finden wir keine Angaben; auch haben wir nicht erfahren, daß er in etwas allgemeinere Verwendung gekommen sei.

## N a p h t a l i n.

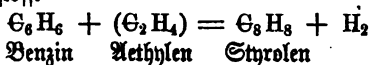
---

Das Naphthalin wurde 1820 von Garden im Steinkohlentheer entdeckt, 1826 von Faraday analysirt, und bald darauf von Laurent in einer Reihe ge-  
biegener Arbeiten auf seine Eigenschaften und zahlreichen Derivate untersucht.

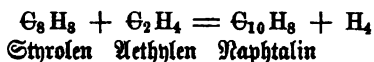
Es bildet sich in zahllosen Fällen bei der trockenen Destillation einer Menge  
organischer Körper oder beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch glühende Röhren.

Es findet sich in bedeutenden Quantitäten in den Destillationsproducten der  
Steinkohle (oft werden Ablagerungen von Naphthalin in den Gasleitungsröhren  
angetroffen), aber weniger häufig im Theer der Braunkohlen, der Bogheadkohle,  
des Asphalts, im rohen Petroleum, wo statt Naphthalin eher Paraffin gefunden wird.  
Wir verdanken besonders Berthelot die Kenntniß der zur Bildung von Naphthalin  
nöthigen Bedingungen, welche zugleich das so häufige Auftreten dieses Körpers  
erklären. In seiner berühmten Arbeit, 1867 bis 1868, über die Synthese der  
Kohlenwasserstoffe, bewies er, daß, so oft Benzin ( $C_6H_6$ ), Äthylengas ( $C_2H_4$ ),  
oder Acetylgas ( $C_2H_2$ ) sich bei erhöhter Temperatur zusammenfinden, sie auf  
einander einwirken und die Bildung von Naphthalin bedingen.

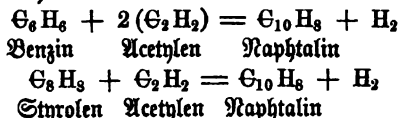
**Z. B.** Wenn 1 Vol. Äthylen auf 1 Vol. Benzin einwirken, bilden sich  
Styrolen und Wasserstoff.



Das Styrolen wirkt aber sogleich wieder auf Acetylen ein und bildet Naph-  
thalin und Wasserstoff:



Auf gleiche Weise bildet sich Naphthalin durch die Einwirkung von Benzin  
oder Styrolen auf Acetylen:



Da aber bei der Destillation der Steinkohle stets Acetylen und Äthylen zu-  
gleich mit Benzin auftreten (s. S. 205), muß auch Naphthalin sich bilden.

Diese Beobachtungen geben nicht nur Aufschluß über die Constitution des  
Naphthalins, aber sie erklären auch sein Verhalten gegenüber einer Zahl auf  
dasselbe einwirkender Reagentien. Bei der Destillation des Steinkohlentheers kann

leicht Naphthalin in bedeutenden Quantitäten als Nebenproduct erhalten werden (s. S. 223, 46 und 230, 49).

Besonders leicht wird es bei der Verarbeitung der rohen leichten Oele auf „rohe Naphta“ abgeschieden. Man destillirt die rohen leichten Oele so lange ein Product von 0,932 specif. Gew. übergeht, dies bildet die „rohe Naphta“. Das in der Blase zurückbleibende Oel, welches nun sehr phenol- und naphthalinhaltig ist, wird nach gehöriger Abkühlung in den Carbonsäurebehälter gepumpt und dort, wie es bei der Bereitung der Phenylsäure beschrieben, mit kauftischen Laugen behandelt. Das von Phenylsäure befreite Oel wird dann in die Leichtölblase abgelassen und mit Vorsicht destillirt. Sobald die leichten Oele übergegangen sind und das specifische Gewicht des Destillats dem des Wassers nahezu gleichkommt, enthält die Blase beinahe nur Naphthalin.

Wenn man nun die Vorlage wechselt und mit sehr warmem Kühlwasser (um Verstopfung der Kühlröhre durch krystallinisch erstarrtes Naphthalin zu verhüten) weiter destillirt, erstarrt das Destillat beinahe völlig zu einem ganz weißen Krystallkuchen von Naphthalin. Dieser wird zerrührt und die Masse sehr stark zwischen Tüchern ausgepresst, um das noch vorhandene Oel abzuscheiden; das so erhaltene, schon ziemlich reine Naphthalin kann durch Waschen mit ein wenig Alkohol oder Ligroin, Wiederauspressen, Trocknen, Redestillation oder Sublimation völlig gereinigt werden.

Bohl hat folgende Methoden der Darstellung des Naphthalins im Großen veröffentlicht:

Die naphthalinhaltigen Oele läßt man während mehreren Tagen an einem kühlen Orte stehen, um das Naphthalin so vollständig als möglich herauskrystallisiren zu lassen. Dieses wird filtrirt, ausgeschleudert und gepresst.

Dieses rohe Naphthalin wird alsdann mit einigen Procenten Natronlauge geschmolzen und das Ganze tüchtig durchgerührt, nöthigenfalls wiederholt sich diese Operation. Die Laugen werden sodann abgelassen und das Naphthalin mit heißem Wasser gewaschen. Auf gleiche Art wird das flüssige Naphthalin mit einigen Procenten schwacher Schwefelsäure (45° B.) behandelt, worauf ein erneuertes Kochen mit Natronlauge in bedeckten Gefäßen und schließliches Waschen mit heißem Wasser erfolgt. Die so behandelte Naphthalinmasse destillirt man nun aus gußeisernen, 20 bis 25 Centner fassenden Blasen über freiem Feuer. Es gehen zunächst geringe Mengen Wasser mit Naphthalin gemischt über, bei 210° C. aber erscheint das Naphthalin continuirlich, und zwar in so starkem Strahl, daß in 20 Minuten bequem 1 Centner reines Naphthalin erhalten werden kann. Die Condensation des Naphthalindampfes geschieht mittels Wasser von 80° C. und die geschlossene Vorlage steht ebenfalls in einem Wasserbad, dessen Temperatur auf mindestens 80° C. gehalten wird. Das auf diese Weise im flüssigen Zustande erhaltene Destillat — reines Naphthalin — wird in tonische Cylinder von Glas, Metall oder angefeuchtetem Holz abgelassen, worin es bald erstarrt und durch ein starkes Zusammenziehen sich von den Wandungen löst. Es wird so, wie der Schwefel, in Stangenform in den Handel gebracht. Die Destillation des auf oben angegebene Weise gereinigten Naphthalins kann nicht bis zur Trodne fortgesetzt werden; denn sobald die Temperatur in der Blase auch 230. — 235° C.

festiegen, resultirt ein mit vielen öligen Theilen vermishtes, gelbes und schmieriges Product. Es wird in diesem Zeitpunkt die Vorlage gewechselt, zur Trockne destillirt, und das jetzt Uebergegangene neuem Preßgut beigemischt. Auf diese Weise können, was Pressen mitgerechnet, 20 bis 25 Centner in 24 Stunden bequem gereinigt werden. Solches nach Wohl's Methode dargestellte, gereinigte Naphthalin, sowie auch Anthracen, liefert die Firma Gerhartz in Köln.

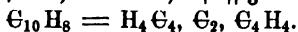
Eigenschaften. Das Naphthalin krystallisirt sehr leicht, durch Sublimation oder durch das Erkalten seiner kochend gesättigten Lösungen in weißen, großen, oft Silberglanz zeigenden Tafeln oder Schuppen von charakteristischem Geruch. Es schmilzt bei  $79^{\circ}$  zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer blendend weißen, strahligen, oft mit Höhlungen erfüllten Masse erstarrt. Siedepunkt  $216^{\circ}$  bis  $217^{\circ}$ . Specif. Gew. 1.15. Das Naphthalin verflüchtigt sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur und wird in bedeutenden Quantitäten von siedenden Wasserdämpfen übergerissen. Seines Geruchs wegen wird es als Schutzmittel gegen Motten gebraucht.

Ungezündet verbrennt es mit einer leuchtenden, sehr ruhigen Flamme. Es ist unauf löslich in Wasser, alkalischen Lösungen, und verdünnten, nicht oxydierenden Mineralsäuren. Es löst sich leicht in Alkohol, Holzgeist, Aether, in ätherischen und fetten Oelen, in Schwefelkohlenstoff, ein wenig in concentrirter Essigsäure. Das geschmolzene Naphthalin löst Indigo, Schwefel, Phosphor, Jod und verschiedene metallische Schwefelverbindungen. Von Chlor, Brom, Salpetersäure, Chlorsäure, Königswasser, concentrirter Schwefelsäure wird es leicht angegriffen.

Eine bei  $20^{\circ}$  bis  $30^{\circ}$  gesättigte alkoholische Lösung von Pikrinsäure mit Naphthalin zum Sieden erhitzt, läßt beim Erkalten sehr charakteristische, schöne, gelbe Nadeln von pikrinsaurem Naphthalin niederfallen. Unter denselben Umständen giebt Anthracen gleichfalls schöne Nadeln, die aber rubinroth sind.

Zusammensetzung und Constitution. Die Formel des Naphthalins ist  $C_{10}H_8 = C_{10}H_8$ .

Es kann angesehen werden als Naphthylhydrür,  $[C_{10}H_7, H](C_{10}H_7 = \text{Naphthyl})$ , analog dem Benzol, welches als Phenylhydrür,  $[C_6H_5, H]$ , betrachtet werden kann. Naphthalin gehört in die aromatische Reihe, viele seiner Reactionen sind ganz analog denen des Benzols, und in Folge seiner Bildung aus Benzol und Aethylen mit Wasserstoffabscheidung kann seine rationelle Formel  $C_6H_4 [C_2H_2, C_2H_2]$  geschrieben werden, oder es kann auch nach Erleymeyer und Graebe als aus zwei aneinander gelagerten Gruppen Benzol, welche 2 At. Kohlenstoff gemein haben angesehen werden:



Naphthalin ist das Hauptglied der Reihe  $C_nH_{(2n-12)}$ . Seine höheren Homologe, wie Methylnaphthalin,  $C_{11}H_{10} = C_{10}H_7 \cdot CH_3$ , und Aethylnaphthalin,  $C_{12}H_{12} = C_{10}H_7, C_2H_5$ , wovon das dem ersten in der Benzolreihe entsprechende Toluol für die Farbenindustrie eine so bedeutende Rolle spielt, sind bis jetzt noch wenig studirt worden.

Die etwas complicirte rationelle Formel des Naphthalins erklärt, warum die Zahl der Isomeren in den von ihm abgeleiteten Verbindungen, Additions- und Substitutionsproducte, Amido-, Azo-, Carbonyl-, Hydroxyl- und Sulfoerivate, so groß und mannigfaltig ist.

## Verbindungen und Derivate des Naphthalins.

Die so überaus zahlreichen Chlor- und Bromderivate, die theils Additions- theils Substitutionsproducte sind, haben für die Technik keine oder doch nur sehr geringe Bedeutung.

Es sei nur erwähnt, daß man bei Behandlung des Naphthalins in der Kälte mit einem Gemisch von Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali zu gleicher Zeit, außer ein wenig flüssige Chlornaphthaline, in größerer Menge krystallisirte Naphthalindichlorür,  $C_{10}H_8Cl_2$ , und Chlornaphthalindichlorür,  $C_{10}H_7Cl_2$ , erhält, welche letztere von den flüssigen Producten durch Pressen sich abscheiden lassen.

- 151 **Nitronaphthaline.** Von den vier bis jetzt bekannten Nitronaphthalinen sind nur die zwei ersten Substitutionsnitroderivate des Naphthalins, das Mono- und Dinitronaphthalin, für die Technik von einigem Interesse.

**Nitronaphthalin:**  $C_{10}H_7(NO_2) = C_{10}H_7, NO_2$  (Mononitronaphthalin, Nitronaphthalin von Laurent).

**Darstellung.** Man überschüttet 1 Thl. fein gepulvertes Naphthalin mit 5 bis 6 Thln. gewöhnlicher Salpetersäure, welche vorher mit 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure vermischt wurde, ohne zu erwärmen. Von Zeit zu Zeit wird die Mischung tüchtig untereinander gerührt, um alle Knollenbildung zu verhindern. Nach einigen Tagen ist alles Naphthalin in Nitronaphthalin verwandelt. Das Product wird mit Wasser ausgewaschen.

Beim Erhitzen der Mischung auf dem Wasserbad ist die Umwandlung in 20 bis 30 Minuten vollendet, aber dann ist dem Nitronaphthalin immer ein röthliches Oel als Nebenproduct beigemischt. Man läßt erkalten, gießt überschüssige Säure vom erstarrten unreinen Naphthalin ab, zerreibt dieses und preßt es stark zwischen Filtrirpapier aus. Chemisch reines Nitronaphthalin wird schließlich durch Umkrystallisiren aus Weingeist erhalten.

Beim Abdampfen der abgehoffenen Säure erhält man gewöhnlich etwas weißes Dinitronaphthalin, Phtalsäure und Nitrophthalsäure.

**Eigenschaften.** Nitronaphthalin ist schwefelgelb, unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien oder Säuren, sehr löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Petroleum. Es krystallisirt aus diesen Lösungen in nadelförmigen sechsseitigen Prismen. Schmilzt bei  $45^\circ$ . Verpufft bei schneller, sublimirt bei sehr vorsichtiger Erhitzung. In der Wärme behandelt mit Chlor giebt es Tetrachlornaphthalin,  $C_{10}H_4Cl_4$ ; mit Brom, Dibromnaphthalin,  $C_{10}H_6Br_2$ , mit reducirenden Reagentien, wie Schwefelammonium, Salzsäure oder Essigsäure mit Zink, Eisen oder Zinn erhält man Naphthylamin,  $C_{10}H_9N$ ; mit sehr concentrirter Salpetersäure Dinitronaphthalin,  $C_{10}H_6(NO_2)_2$ ; mit rauchender Schwefelsäure (bei gewöhnlicher Temperatur), Nitrosulfonaphthalsäure,  $C_{10}H_7NO_2, SO_2$ ; mit wässrigem schwefligsaurem Ammoniak entstehen Naphthionsäure,  $C_{10}H_6, NH, SO_2, H$ , und Thionaphthamsäure,  $C_{10}H_6, NH_2, SO_2, H$ .

Weingeistige Kali- oder Natronlauge löst Nitronaphthalin mit rother Farbe, die Lösung mit Schwefelsäure versetzt, geht nach und nach durch Grün, Blau, Violet in Schwarz über.

Wird Nitronaphthalin mit 7- bis 8mal soviel, wenig gewässertem Kalk oder Baryt trocken destillirt, so erhält man (nach Laurent) außer Ammoniak, Naphthalin und brennlichen Oelen einen in gelben Nadeln krystallisirenden, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen stickstofffreien Körper (das Naphthas,  $C_{20}H_{14}O$ ?), welcher sich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefer veilchenblauer Farbe löst.

### Gefärbte Derivate des Nitronaphthalins.

**Naphthalin gelb.** Wird Naphthalin mit ziemlich stark verdünnter Salpetersäure einige Zeit gekocht, erkalten gelassen, die saure Flüssigkeit abgeschüttelt, der Rückstand mit Wasser, welches 5 Proc. Ammoniak enthält, ausgekocht und dann filtrirt, so erhält man eine schön gelbe Flüssigkeit, welche Wolle und Seide goldgelb färbt. Die Farbe ist ziemlich lichtbeständig.

Der Farbstoff kann aus der Lösung durch Säuren niedergeschlagen werden.

Das Naphthalin gelb wurde nur kurze Zeit fabricirt, und ist jetzt außer Gebrauch.

**Nitroxynaphthalinsäure** von Dufart und Gelis (französisch gelb, Erythrin säure),  $C_{20}H_8(NO_4)O_2 = C_{20}H_8NO_6 \cdot (C_{10}H_8N_2O_3)$ .

Werden 100 Nitronaphthalin mit 250 trockenem Kalkhydrat innig gemischt, die Mischung mit 75 Kalihydrat, in möglichst wenig Wasser aufgelöst, gut getränkt und das Ganze während 10 bis 12 Stunden im Delbad auf  $140^\circ$  erhitzt bei Luftzutritt, oder besser noch während ein langsamer Strom von Sauerstoffgas durchstreicht, so oxydirt sich die Mischung und nimmt nach und nach eine tief röthlich gelbe Farbe an. Beim Auslaugen mit warmem Wasser und Filtriren erhält man eine gelb gefärbte Lösung von nitroxynaphthalsaurem Kali, aus welcher nach genügender Concentration stärkere Säuren die Nitroxynaphthalinsäure in schönen gelben Flocken abscheiden. Diese sind in warmem Wasser, Alkohol, Holzgeist und Essigsäure wieder auflöslich.

Aus Essigsäure kann die Nitroxynaphthalinsäure in gelben Nadeln krystallisirt erhalten werden. Die trockne Säure schmilzt bei  $100^\circ$  und ist nicht flüchtig. Sie bildet mit den Alkalien goldgelb gefärbte, lösliche und krystallisirbare Salze. Ihre Lösungen sowie die der Säure färben Wolle und Seide beinahe wie die Pikrinsäure, nur ist der Farbton statt grünlichgelb eher gold- oder röthlichgelb.

**Binitronaphthalin**,  $C_{20}H_8N_2O_8 = C_{20}H_8(NO_4)_2 = [C_{10}H_8N_2O_4]_2$  153  
 $= C_{10}H_8(N_2O_4)_2$ . Nitronaphthalese von Laurent.

**Darstellung.** Man löst nach und nach 1 Thl. Naphthalin in 3 bis 4 Thln. rauchender, sehr concentrirter Salpetersäure, oder besser noch in einem Gemisch von concentrirter Salpeter- und Schwefelsäure, und erhitzt am Ende bis

zum Kochen. Ist die Reaction vollendet, läßt man erkalten, vermischt mit viel Wasser, bringt aufs Filtrum und wäscht mit warmem Wasser vollständig aus.

Durch Krystallisation aus Alkohol kann das rohe Product gereinigt und in drei isomere  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  Dinitronaphthaline zerlegt werden, welche respective bei  $214^\circ$ ,  $170^\circ$  und  $160^\circ$  schmelzen und wovon  $\alpha$  Nitronaphthalin am wenigsten löslich in heißem Alkohol ist.

Eigenschaften. Dinitronaphthalin ist ein fester, mehr oder wenig gelblicher Körper, leicht löslich in Aether und concentrirter Salpetersäure, weniger in Alkohol, unlöslich in Wasser; ist sublimirbar bei vorsichtigem Erhitzen kleiner Quantitäten, verpufft bei schnellem Erhitzen.

Wird beinahe nicht von kauftischen Alkalien in wässriger, aber stark in weingeistiger Lösung angegriffen.

Mit Chlor behandelt giebt Dinitronaphthalin Dichlor- und Trichlor-naphthalin.

Durch reducirende Reagentien wird es zuerst in Nitronaphthylamin (Ninaphthylamin, Nitroamidonaphthalin),  $C_{10}H_6 \begin{Bmatrix} N\Theta^2 \\ NH^2 \end{Bmatrix} = C_{10}H_6N_2\Theta_2$ , und dann bei weitergehender Reduction in Diamidonaphthalin (Naphthylendiamin, Seminaphthalidam, Azonaphthylamin, Naphthidin),  $C_{10}H_6 \begin{Bmatrix} NH^2 \\ NH^2 \end{Bmatrix} = C_{10}H_{10}N_2$ , verwandelt.

#### Gefärbte Derivate des Dinitronaphthalins.

- 154 Es leiten sich aus dem Dinitronaphthalin eine Reihe gefärbter Producte ab, welche aber, trotz dem Aussehen, welche einige von ihnen bei ihrem Erscheinen verursacht, bis jetzt keine bleibende technische Anwendung gefunden haben. Da sie aber nichtsdestoweniger Interesse darbieten, dürften sie doch hier kurz erwähnt werden:

**Naphthazarin.** Man erhitzt, nach Rouffin, Dinitronaphthalin mit 3 bis 4 Mal sein Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf  $200^\circ$ , setzt dann Zink hinzu, bis sich schwefelige Säure entwickelt, und fährt fort zu erhitzen (ungefähr 10 bis 12 Minuten) bis ein Tropfen in kaltem Wasser eine stark rothviolette Färbung erzeugt. Ist somit diese Reaction beendet, so läßt man vorsichtig die heiße Flüssigkeit in dünnem Strahl in 8 bis 10 Vol. kaltes Wasser laufen, erhitzt die Lösung zum Kochen und filtrirt.

Das Filtrat setzt beim Erkalten eine rothe Gallerte ab, die aus mikroskopischen Krystallnadeln besteht. Die Mutterlaugen sind noch stark roth und können nach hinlänglicher Absättigung und Verdünnung als Färbeflotte angewandt werden. Das auf dem Filter befindliche Naphthazarin kann mit Alkalien oder Holzgeist ausgezogen werden. Dieselbe Wirkung, wie Zink, zeigen Zinn, Eisen, Quecksilber, Schwefel und Kohle, ja nach Berzoz vermag die Schwefelsäure allein dieselbe auszuüben, wenn sie bei  $300^\circ$  auf das Dinitronaphthalin einwirkt. Liebhorne empfiehlt, erst nach dem Erhitzen der Schwefelsäure auf  $200^\circ$  das Dinitronaphthalin hinzuzufügen, indem dadurch Verluste an letztem (durch Verflüchtigung desselben) vermieden werden. — W. L. Scott stellt auf ähnliche Weise einen Farbstoff dar (in England patentirt), den er Dianthin nennt, den er aber wohl mit dem Naphtha-



zarin identisch sein wird. Zu seiner Darstellung nimmt man 10 Thle. Schwefelsäure von 1,75 specif. Gewicht, erhitzt sie bis 182° C. und fügt 2 bis 4 Thle. Dinitronaphthalin hinzu, auch nach Umständen Sulphonaphthalinsäure oder Naphthalin, desoxydirt die Mischung mit Zinkstreifen oder schwefliger Säure, bis sie eine tief rothe oder braunrothe Färbung angenommen hat, was man an einer Probe beobachtet. Nach dem Erkalten verdünnt man die Mischung mit Wasser und fügt Alkali hinzu, bis die Säure zum Theil neutralisirt ist, worauf die Mischung kurze Zeit unter Druck gekocht wird. Aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten ein Theil des Farbstoffes aus; der übrige Theil kann durch Alkohol, Benzol, eine alkalische Flüssigkeit oder Auanlösung aus dem Niederschlag ausgezogen werden. Um aus dem Dianthin ein Roth zu erzeugen, das sich mehr dem Scharlach nähert, unterwirft man es der Einwirkung concentrirter Salpetersäure und behandelt das Product nachher in Gegenwart von Alkohol mit Ammoniak.

In neuester Zeit hat Liebermann folgende Vorschrift gegeben: Man erhitzt in einer 2 Liter fassenden Porcellanschale 400 Thle. concentrirte Schwefelsäure, der 40 Thle. rauchender zugesetzt worden, im Sandbade auf 200° und trägt in Portionen von 5 Thln. nach und nach 40 Thle. Dinitronaphthalin ein, abwechselnd mit kleinen Mengen Zink, wovon man im Ganzen 10 bis 15 Thle. verbraucht. Die Temperatur darf nur wenige Grade über 200° steigen und soll nicht unter 195° sinken.

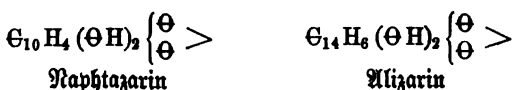
Ein heftiges Aufbrausen begleitet die Reaction, welche beendet ist, sobald eine Probe der Flüssigkeit sich in kochendem Wasser mit violetter Farbe löst und die filtrirte Lösung beim Erkalten schleimige Farbstoffflocken abscheidet.

Man kocht mit 1000 Thln. Wasser aus und filtrirt heiß durch ein schnell filtrirendes Papier (oder durch Wolle). Auf dem Filter bleibt eine bedeutende Menge der schwarzen Substanz, welche beim wiederholten Auskochen noch neue Mengen Farbstoff liefert. Aus dem Filtrat scheidet sich der Farbstoff gallertartig aus. Man wäscht ihn gut, trocknet und sublimirt in einem größern Porcellantiegel, wobei ein Theil der Substanz verkohlt. Bei niedriger Temperatur sublimiren kleine rothbraune Krystalle; bei etwas höherer aber bilden sich lange, den ganzen Tiegel durchsetzende Nadeln von sehr lebhaftem grünem Metallglanz, die sich häufig zu federbartähnlichen Formen zusammenlagern.

Bei der Reduction mit glühendem Zinkstaub liefern diese Krystalle wieder Naphthalin.

Für die Zusammensetzung des Naphthazarins hatten Rouffin die Formel  $C_{37}H_{18}O_5$ , E. Kopp  $C_9H_4O_4$  und Schützenberger  $C_{10}H_4O_4$  vorgeschlagen. Nach den genaueren Untersuchungen von Liebermann ist die Formel des Naphthazarins  $C_{10}H_6O_4$ . Darnach ist das Naphthazarin Biorynaphthochinon und entspricht dem Dichlornaphthochinon (siehe weiter unten),  $C_{10}H_4Cl_2 \left\{ \begin{matrix} \ominus \\ \ominus \end{matrix} \right\}$ , in welchem die 2 At. Chlor durch 2 At. Hydroxyl (H $\ominus$ ) ersetzt sind.

Wenn man die Formel des Naphthazarins rationell schreibt, so sieht man deutlich, daß es das Alizarin der Naphthalinreihe ist und zum Naphthalin in derselben Beziehung steht, wie das eigentliche Alizarin zum Anthracen:



Diese Beziehungen erklären die große Analogie in den Eigenschaften, welche das Naphthazarin gegenüber dem Alizarin zeigt und welche Roussin's Irrthum veranlaßt hatten, es für wahres Alizarin zu halten. Bemerkenswerth ist noch, daß Naphthazarin, sowie eigentliches Alizarin mit Salpetersäure behandelt, ein Gemisch von Phtalsäure und Oxalsäure liefern.

In den folgenden Angaben der Eigenschaften des Naphthazarins treten sowohl seine Aehnlichkeit als seine Verschiedenheit im Vergleich mit Alizarin hervor.

Nach dem Trocknen ist das Naphthazarin in Wasser wenig löslich, löslich jedoch mit rother Farbe in Alkohol und Aether. Es sublimirt zwischen 215 und 240°. Concentrirte Schwefelsäure giebt in der Kälte eine prachtvoll fuchsinrothe Lösung, aus der Wasser rothe Flocken fällt. Naphthazarin wird durch concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure selbst bei 200° nicht zerlegt. In kauftischen und kohlenfauren Alkalien löst es sich mit einer schönen dunkel-purpurblauen Farbe auf; Säuren fällen diese Lösung in orangerothern Flocken. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Barium- oder Calciumsalzen schön blauviolette Niederschläge. Hierin stimmt es mit dem Alizarin überein, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, daß Naphthazarin mit essigsaurem Aluminium gebeizte Baumwolle röthlich violett, mit Eisenbeize grau färbt; Krapp bekanntlich mit ersterem Mordent roth, mit letzterem violett. Diese Farben sind ziemlich haltbar, denn sie widerstehen der Seifenpassage und der concentrirten Essigsäure, jedoch viel weniger als die Krappfarben.

Das Naphthazarin ist in verdünnter Schwefelsäure ziemlich löslich, sowie in Alkohol mit rother, ins Bläuliche stehender Farbe. Die Zinn- und Zinnlacte sind violett, mit einem Stich ins Blaue; Eisenoxyd giebt einen braunen, Eisenoxydul einen violettbraunen, Kupferoxyd einen braunrothen Lack.

Man weiß, daß im Gegentheile Alizarin in verdünnter Schwefelsäure so zu sagen unlöslich ist und in saurer Lösung nie eine rothe oder purpurne, sondern vielmehr eine gelbröthliche Färbung zeigt. Die Alizarinlösung in Alkohol ist gleichfalls tief gelb und nicht roth oder purpurfarbig. Die Alizarinlacte sind alle von hellerer und reinerer Färbung, als die mit Naphthazarin erzeugten. So ist der Alizarinbleilack roth, während der Naphthazarinbleilack blauviolett ist.

Die Reduction des Dinitronaphthalins kann noch durch andere Mittel bewirkt werden, und so entstehen beinahe in jedem Falle farbige Producte. So z. B. nach Carey Lea durch Vermischen seiner Lösung mit schwefligsaurem Ammoniak und Erwärmen. Die rothe Flüssigkeit nimmt dann eine reiche, tiefe Rosafarbe an, die weit schöner ist, als die ursprüngliche; Lea hat diesen Farbstoff noch nicht isolirt. In weingeistiger Ammoniaklösung liefert ferner das Dinitronaphthalin mit Zinnsalz ein schönes Blau. Mit Zinnchlorür in starker Natronlauge gelöst, giebt eine sehr kleine Menge Dinitronaphthalin beim Kochen eine klare Flüssigkeit von schwärzlich blauer, etwas ins Graue stehender Farbe. Gießt man dieselbe in eine große Menge Wasser, so verwandelt sich die Farbe in ein sehr schönes und intensives Violett. Seide oder Wolle, einen Augenblick in die blaue Flüssigkeit getaucht,

nimmt eine bläulich schwarze Farbe an; wäscht man sie dann aber mit viel Wasser, so geht die Farbe in ein schönes Violett über. Dieselbe wird durch Seife und warmes Wasser geschönt, widersteht der Einwirkung schwacher Säuren und verträgt ziemlich gut das zerstreute Tageslicht, bleicht aber im directen Sonnenlicht aus. Die Bereitung dieser Farbe gelingt nur dann, wenn auf 1 Theil Dinitronaphthalin sehr viel Zinnorybulnatron (100 bis 200 Thle.) verwendet werden. Die Intensität der Farbe ist so groß, daß einige Milligramme Dinitronaphthalin genügen, um mehrere Liter Wasser schön violett zu färben. — Eisenorybulsalze können nach Eichborne zu demselben Zweck verwendet werden.

Die Einwirkung reducirender Alkaliverbindungen hat Troost studirt. Mono- und Polysulfurete, die Sulfhydratre, die Cyan- und Schwefelcyanverbindungen der Alkalien erzeugen rothe, violette und blaue Farbstoffe. Wenn man z. B. 10 Dinitronaphthalin mit gleichem Gewicht krystallisirtem Schwefelwasserstoff, Schwefelnatrium  $[H_2S, Na_2S]$  oder 15 Thln. correspondirenden Kaliumsalzes  $[H_2S, K_2S]$  und Zusatz von Alkohol erwärmt, so entstehen prachtvoll violette Lösungen, welche Wolle und Seide ohne Hilfe von Beizen färben. Leider sind diese schönen Färbungen sehr unbeständig. Man muß vermeiden, Schwefelalkalien anzuwenden, welche unterschweflige Säure Salze enthalten.

Nach Eichborne besitzt eine concentrirte siedende Cyankaliumlösung eine energische Wirkung; die Flüssigkeit wird röthlich und giebt beim Verdünnen mit Wasser einen pulverigen Niederschlag, der nach dem Auswaschen sich in kochendem Wasser und Alkohol mit dunkelblauer, grünlich olivancirender Farbe löst. Diese Lösungen können in der Färberei Anwendung finden. Mit dem gelben Dinitronaphthalin vermischt, geben die blauen Lösungen schöne grüne Farben.

Die Einwirkung des Cyankaliums auf Dinitronaphthalin wurde auch von Mühlhäuser untersucht, der zu ähnlichen Resultaten gelangt. Es ist ihm gelungen, bei dieser Reaction das Kalisalz einer Säure darzustellen, die er Naphtocyaminsäure nennt und dafür die Formel  $C_{28}H_{18}N_2O_9$  aufstellt. Das Kalisalz entspricht der Formel  $C_{28}H_{17}KN_2O_9 + H_2O$  und bildet eine stark kupferglänzende Masse, welche sich nicht in Aether, aber mit prachtvoll blauer Farbe in heißem Wasser und Alkohol löst. Das Silber- und Barytsalz sind ebenfalls metallisch glänzende Massen. Aus den Alkalisalzen wird die freie Säure als ein dunkelbrauner Niederschlag abgeschieden, der nach dem Trocknen eine schwarze, glänzende Masse darstellt. Diese ist unlöslich in Aether, kaum löslich in Wasser, leichter in Alkohol, noch leichter mit dunkelrother Farbe in Amylalkohol.

**Naphtylamin**,  $C_{20}H_7(NH_2) = C_{20}H_9N [C_{10}H_9N]$ . Wie aus dem 155 Nitrobenzin das Anilin, so entsteht aus dem Nitronaphthalin das Naphtylamin (Naphtalidin, Naphtalidam). Es kann angesehen werden als Naphthalin, in welchem 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Amid,  $NH_2$ , vertreten ist.

**Darstellung.** Die Darstellungsmethoden sind genau dieselben, wie diejenigen, durch welche Nitrobenzin in Anilin verwandelt wird. (Siehe Bd. V, 2, S. 264.)

Nach Zinin wird 1 Nitronaphthalin in 10 Alkohol gelöst, der mit Ammo-

leicht Naphthalin in bedeutenden Quantitäten als Nebenproduct erhalten werden (s. S. 223, 46 und 230, 49).

Besonders leicht wird es bei der Verarbeitung der rohen leichten Oele auf „rohe Naphtha“ abgetrieben. Man destillirt die rohen leichten Oele so lange ein Product von 0,932 specif. Gew. übergeht, dies bildet die „rohe Naphtha“. Das in der Blase zurückbleibende Del, welches nun sehr phenol- und naphthalinhaltig ist, wird nach gehöriger Abkühlung in den Carbonsäurebehälter gepumpt und dort, wie es bei der Vereitung der Phenylsäure beschrieben, mit kauftischen Laugen behandelt. Das von Phenylsäure befreite Del wird dann in die Leichtölblase abgelassen und mit Vorsicht destillirt. Sobald die leichten Oele übergegangen sind und das specifische Gewicht des Destillats dem des Wassers nahezu gleichkommt, enthält die Blase beinahe nur Naphthalin.

Wenn man nun die Vorlage wechselt und mit sehr warmem Kühlwasser (um Verstopfung der Kühlröhre durch krystallinisch erstarrtes Naphthalin zu verhüten) weiter destillirt, erstarrt das Destillat beinahe völlig zu einem ganz weißen Krystallkuchen von Naphthalin. Dieser wird zerrührt und die Masse sehr stark zwischen Tüchern ausgepreßt, um das noch vorhandene Del abzuschneiden; das so erhaltene, schon ziemlich reine Naphthalin kann durch Waschen mit ein wenig Alkohol oder Ligroin, Wiederauspressen, Trocknen, Redestillation oder Sublimation völlig gereinigt werden.

Böhl hat folgende Methoden der Darstellung des Naphthalins im Großen veröffentlicht:

Die naphthalinhaltigen Oele läßt man während mehrerer Tagen an einem kühlen Orte stehen, um das Naphthalin so vollständig als möglich herauskrystallisiren zu lassen. Dieses wird filtrirt, ausgeschleudert und gepreßt.

Dieses rohe Naphthalin wird alsdann mit einigen Procenten Natronlauge geschmolzen und das Ganze tüchtig durchgerührt, nöthigenfalls wiederholt sich diese Operation. Die Laugen werden sodann abgelassen und das Naphthalin mit heißem Wasser gewaschen. Auf gleiche Art wird das flüssige Naphthalin mit einigen Procenten schwacher Schwefelsäure (45° B.) behandelt, worauf ein erneuertes Kochen mit Natronlauge in bedeckten Gefäßen und schließliches Waschen mit heißem Wasser erfolgt. Die so behandelte Naphthalinmasse destillirt man nun aus gußeisernen, 20 bis 25 Centner fassenden Blasen über freiem Feuer. Es gehen zunächst geringe Mengen Wasser mit Naphthalin gemischt über, bei 210° C. aber erscheint das Naphthalin continuirlich, und zwar in so starkem Strahl, daß in 20 Minuten bequem 1 Centner reines Naphthalin erhalten werden kann. Die Condensation des Naphthalindampfes geschieht mittels Wasser von 80° C. und die geschlossene Vorlage steht ebenfalls in einem Wasserbad, dessen Temperatur auf mindestens 80° C. gehalten wird. Das auf diese Weise im flüssigen Zustande erhaltene Destillat — reines Naphthalin — wird in konische Cylinder von Glas, Metall oder angefeuchtetem Holz abgelassen, worin es bald erstarrt und durch ein starkes Zusammenziehen sich von den Wandungen löst. Es wird so, wie der Schwefel, in Stangenform in den Handel gebracht. Die Destillation des auf oben angegebene Weise gereinigten Naphthalins kann nicht bis zur Trockne fortgesetzt werden; denn sobald die Temperatur in der Blase auch 230. — 235° C.

gestiegen, resultirt ein mit vielen öligen Theilen vermishtes, gelbes und schmieriges Product. Es wird in diesem Zeitpunkt die Vorlage gewechselt, zur Trodne destillirt, und das jetzt Uebergegangene neuem Preßgut beigemischt. Auf diese Weise können, das Pressen mitgerechnet, 20 bis 25 Centner in 24 Stunden bequem gereinigt werden. Solches nach Wohl's Methode dargestellte, gereinigte Naphthalin, sowie auch Anthracen, liefert die Firma Gerhartz in Eöln.

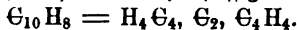
**Eigenschaften.** Das Naphthalin krystallisirt sehr leicht, durch Sublimation oder durch das Erkalten seiner kochend gesättigten Lösungen in weißen, großen, oft Silberglanz zeigenden Tafeln oder Schuppen von charakteristischem Geruch. Es schmilzt bei  $79^{\circ}$  zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer blendend weißen, strahligen, oft mit Höhlungen erfüllten Masse erstarrt. Siedepunkt  $216^{\circ}$  bis  $217^{\circ}$ . Specif. Gew. 1.15. Das Naphthalin verflüchtigt sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur und wird in bedeutenden Quantitäten von siedenden Wasserdämpfen übergerissen. Seines Geruchs wegen wird es als Schutzmittel gegen Motten gebraucht.

Angezündet verbrennt es mit einer leuchtenden, sehr rußigen Flamme. Es ist unauflöslich in Wasser, alkalischen Lösungen, und verdünnten, nicht oxydierenden Mineralsäuren. Es löst sich leicht in Alkohol, Holzgeist, Aether, in ätherischen und fetten Oelen, in Schwefelkohlenstoff, ein wenig in concentrirter Essigsäure. Das geschmolzene Naphthalin löst Indigo, Schwefel, Phosphor, Jod und verschiedene metallische Schwefelverbindungen. Von Chlor, Brom, Salpetersäure, Chlorzäure, Königswasser, concentrirter Schwefelsäure wird es leicht angegriffen.

Eine bei  $20^{\circ}$  bis  $30^{\circ}$  gesättigte alkoholische Lösung von Pikrinsäure mit Naphthalin zum Sieden erhitzt, läßt beim Erkalten sehr charakteristische, schöne, gelbe Nadeln von pikrinsaurem Naphthalin niederfallen. Unter denselben Umständen giebt Anthracen gleichfalls schöne Nadeln, die aber rubinroth sind.

**Zusammensetzung und Constitution.** Die Formel des Naphthalins ist  $C_{20}H_8 = C_{10}H_8$ .

Es kann angesehen werden als Naphthylhydrür,  $[C_{10}H_7, H](C_{10}H_7 = \text{Naphthyl})$ , analog dem Benzol, welches als Phenylhydrür,  $[C_6H_5, H]$ , betrachtet werden kann. Naphthalin gehört in die aromatische Reihe, viele seiner Reactionen sind ganz analog denen des Benzols, und in Folge seiner Bildung aus Benzol und Aethylen mit Wasserstoffabscheidung kann seine rationelle Formel  $C_6H_4 [C_2H_2, C_2H_2]$  geschrieben werden, oder es kann auch nach Er lenmeyer und Graebe als aus zwei aneinander gelagerten Gruppen Benzol, welche 2 At. Kohlenstoff gemein haben angesehen werden:



Naphthalin ist das Hauptglied der Reihe  $C_nH_{(2n-12)}$ . Seine höheren Homologe, wie Methylnaphthalin,  $C_{11}H_{10} = C_{10}H_7 \cdot C_2H_3$ , und Aethylnaphthalin,  $C_{12}H_{12} = C_{10}H_7, C_2H_5$ , wovon das dem ersten in der Benzolreihe entsprechende Toluol für die Farbenindustrie eine so bedeutende Rolle spielt, sind bis jetzt noch wenig studirt worden.

Die etwas complicirte rationelle Formel des Naphthalins erklärt, warum die Zahl der Isomeren in den von ihm abgeleiteten Verbindungen, Additions- und Substitutionsproducte, Amido-, Azo-, Carboxyl-, Hydroxyl- und Sulfo-derivate, so groß und mannigfaltig ist.

## Verbindungen und Derivate des Naphthalins.

Die so überaus zahlreichen Chlor- und Bromderivate, die theils Additions- theils Substitutionsproducte sind, haben für die Technik keine oder doch nur sehr geringe Bedeutung.

Es sei nur erwähnt, daß man bei Behandlung des Naphthalins in der Kälte mit einem Gemisch von Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali zu gleicher Zeit, außer ein wenig flüssige Chlornaphthaline, in größerer Menge krystallisirte Naphthalindichlorür,  $C_{10}H_8Cl_2$ , und Chlornaphthalindichlorür,  $C_{10}H_7Cl_2$ , erhält, welche letztere von den flüssigen Producten durch Pressen sich abscheiden lassen.

**151 Nitronaphthaline.** Von den vier bis jetzt bekannten Nitronaphthalinen sind nur die zwei ersten Substitutionsnitroderivate des Naphthalins, das Mono- und Dinitronaphthalin, für die Technik von einigem Interesse.

**Nitronaphthalin:**  $C_{10}H_7(NO_2) = C_{10}H_7, NO_2$  (Mononitronaphthalin, Nitronaphthalase von Laurent).

**Darstellung.** Man überschüttet 1 Thl. fein gepulvertes Naphthalin mit 5 bis 6 Thln. gewöhnlicher Salpetersäure, welche vorher mit 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure vermischt wurde, ohne zu erwärmen. Von Zeit zu Zeit wird die Mischung tüchtig untereinander gerührt, um alle Knollenbildung zu verhindern. Nach einigen Tagen ist alles Naphthalin in Nitronaphthalin verwandelt. Das Product wird mit Wasser ausgewaschen.

Beim Erhitzen der Mischung auf dem Wasserbad ist die Umwandlung in 20 bis 30 Minuten vollendet, aber dann ist dem Nitronaphthalin immer ein röthliches Del als Nebenproduct beigemischt. Man läßt erkalten, gießt überschüssige Säure vom erstarrten unreinen Naphthalin ab, zerreibt dieses und preßt es stark zwischen Filtrirpapier aus. Chemisch reines Nitronaphthalin wird schließlich durch Umkrystallisiren aus Weingeist erhalten.

Beim Abdampfen der abgehoffenen Säure erhält man gewöhnlich etwas weißes Dinitronaphthalin, Phtalsäure und Nitrophtalsäure.

**Eigenschaften.** Nitronaphthalin ist schwefelgelb, unlöslich in Wasser und wässrigen Alkalien oder Säuren, sehr löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Petroleum. Es krystallisirt aus diesen Lösungen in nabelförmigen sechsseitigen Prismen. Schmilzt bei  $45^\circ$ . Verpufft bei schneller, sublimirt bei sehr vorsichtiger Erhitzung. In der Wärme behandelt mit Chlor giebt es Tetrachlornaphthalin,  $C_{10}H_4Cl_4$ ; mit Brom, Dibromnaphthalin,  $C_{10}H_6Br_2$ , mit reducirenden Reagentien, wie Schwefelammonium, Salzsäure oder Essigsäure mit Zink, Eisen oder Zinn erhält man Naphthylamin,  $C_{10}H_9N$ ; mit sehr concentrirter Salpetersäure Dinitronaphthalin,  $C_{10}H_6(NO_2)_2$ ; mit rauchender Schwefelsäure (bei gewöhnlicher Temperatur), Nitrosulfonaphthalinsäure,  $C_{10}H_7NO_2, SO_2$ ; mit wässrigem schwefligsaurem Ammoniak entstehen Naphthionsäure,  $C_{10}H_6, NH, SO_2H$ , und Thionaphthamsäure,  $C_{10}H_6, NH_2, SO_2H$ .

Weingeistige Kali- oder Natronlauge löst Nitronaphthalin mit rother Farbe, die Lösung mit Schwefelsäure versetzt, geht nach und nach durch Grün, Blau, Violett in Schwarz über.

Wird Nitronaphthalin mit 7- bis 8mal soviel, wenig gewässertem Kalk oder Baryt trocken destillirt, so erhält man (nach Laurent) außer Ammoniak, Naphthalin und brenzlichen Oelen einen in gelben Nadeln krystallisirenden, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen stickstofffreien Körper (das Naphtas,  $C_{20}H_{14}O?$ ), welcher sich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefer veilchenblauer Farbe löst.

#### Gefärbte Derivate des Nitronaphthalins.

**Naphthalin gelb.** Wird Naphthalin mit ziemlich stark verdünnter Salpetersäure einige Zeit gekocht, erkalten gelassen, die saure Flüssigkeit abgeseiht, der Rückstand mit Wasser, welches 5 Proc. Ammoniak enthält, ausgekocht und dann filtrirt, so erhält man eine schön gelbe Flüssigkeit, welche Wolle und Seide goldgelb färbt. Die Farbe ist ziemlich lichtbeständig.

Der Farbstoff kann aus der Lösung durch Säuren niedergeschlagen werden.

Das Naphthalin gelb wurde nur kurze Zeit fabricirt, und ist jetzt außer Gebrauch.

**Nitroxynaphthalinsäure** von Dufart und Gélis (französisch gelb, Cryseinsäure),  $C_{20}H_8(NO_4)O_2 = C_{20}H_8NO_6 \cdot (C_{10}H_8NO_3)$ .

Werden 100 Nitronaphthalin mit 250 trockenem Kalkhydrat innig gemischt, die Mischung mit 75 Kalihydrat, in möglichst wenig Wasser aufgelöst, gut getränkt und das Ganze während 10 bis 12 Stunden im Delbad auf  $140^\circ$  erhitzt bei Luftzutritt, oder besser noch während ein langsamer Strom von Sauerstoffgas durchstreicht, so oxydirt sich die Mischung und nimmt nach und nach eine tief röthlich gelbe Farbe an. Beim Auslaugen mit warmem Wasser und Filtriren erhält man eine gelb gefärbte Lösung von nitroxynaphthalinsaurem Kali, aus welcher nach genügender Concentration stärkere Säuren die Nitroxynaphthalinsäure in schönen gelben Flocken abscheiden. Diese sind in warmem Wasser, Alkohol, Holzgeist und Essigsäure wieder auflöslich.

Aus Essigsäure kann die Nitroxynaphthalinsäure in gelben Nadeln krystallisirt erhalten werden. Die trockne Säure schmilzt bei  $100^\circ$  und ist nicht flüchtig. Sie bildet mit den Alkalien goldgelb gefärbte, lösliche und krystallisirbare Salze. Ihre Lösungen sowie die der Säure färben Wolle und Seide beinahe wie die Pikrinsäure, nur ist der Farbton statt grünlichgelb eher gold- oder röthlichgelb.

**Binitronaphthalin**,  $C_{20}H_8N_2O_8 = C_{20}H_8(NO_4)_2 = [C_{10}H_8N_2O_4$  153  
 $= C_{10}H_8(NO_2)_2]$ . Nitronaphthalene von Laurent.

**Darstellung.** Man löst nach und nach 1 Thl. Naphthalin in 3 bis 4 Thln. rauchender, sehr concentrirter Salpetersäure, oder besser noch in einem Gemisch von concentrirter Salpeter- und Schwefelsäure, und erhitzt am Ende bis

zum Kochen. Ist die Reaction vollendet, läßt man erkalten, vermischt mit viel Wasser, bringt aufs Filtrum und wäscht mit warmem Wasser vollständig aus.

Durch Krystallisation aus Alkohol kann das rohe Product gereinigt und in drei isomere  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  Dinitronaphthaline zerlegt werden, welche respective bei  $214^\circ$ ,  $170^\circ$  und  $160^\circ$  schmelzen und wovon  $\alpha$  Dinitronaphthalin am wenigsten löslich in heißem Alkohol ist.

Eigenschaften. Dinitronaphthalin ist ein fester, mehr oder wenig gelblicher Körper, leicht löslich in Aether und concentrirter Salpetersäure, weniger in Alkohol, unlöslich in Wasser; ist sublimirbar bei vorsichtigem Erhitzen kleiner Quantitäten, verpufft bei schnellem Erhitzen.

Wird beinahe nicht von kauftischen Alkalien in wässriger, aber stark in weingeistiger Lösung angegriffen.

Mit Chlor behandelt giebt Dinitronaphthalin Dichlor- und Trichloronaphthalin.

Durch reducirende Reagentien wird es zuerst in Nitronaphthylamin (Minaphthylamin, Nitroamidonaphthalin),  $C_{10}H_6 \begin{Bmatrix} N\Theta^2 \\ NH^2 \end{Bmatrix} = C_{10}H_8N_2\Theta_2$ , und dann bei weitergehender Reduction in Diamidonaphthalin (Naphthylendiamin, Seminaphthalidam, Azonaphthylamin, Naphhtidin),  $C_{10}H_6 \begin{Bmatrix} NH^2 \\ NH^2 \end{Bmatrix} = C_{10}H_{10}N_2$ , verwandelt.

#### Gefärbte Derivate des Dinitronaphthalins.

154 Es leiten sich aus dem Dinitronaphthalin eine Reihe gefärbter Producte ab, welche aber, trotz dem Aussehen, welche einige von ihnen bei ihrem Erscheinen verursacht, bis jetzt keine bleibende technische Anwendung gefunden haben. Da sie aber nichtsdestoweniger Interesse darbieten, dürften sie doch hier kurz erwähnt werden:

**Naphazarin.** Man erhitzt, nach Roussin, Dinitronaphthalin mit 3 bis 4 Mal sein Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf  $200^\circ$ , setzt dann Zink hinzu, bis sich schwefelige Säure entwickelt, und fährt fort zu erhitzen (ungefähr 10 bis 12 Minuten) bis ein Tropfen in kaltem Wasser eine stark rothviolette Färbung erzeugt. Ist somit diese Reaction beendet, so läßt man vorsichtig die heiße Flüssigkeit in dünnem Strahl in 8 bis 10 Vol. kaltes Wasser laufen, erhitzt die Lösung zum Kochen und filtrirt.

Das Filtrat setzt beim Erkalten eine rothe Gallerte ab, die aus mikroskopischen Krystallnadeln besteht. Die Mutterlaugen sind noch stark roth und können nach hinlänglicher Absättigung und Verdünnung als Färbeflotte angewandt werden. Das auf dem Filter befindliche Naphazarin kann mit Alkalien oder Holzgeist ausgezogen werden. Dieselbe Wirkung, wie Zink, zeigen Zinn, Eisen, Quecksilber, Schwefel und Kohle, ja nach Persoz vermag die Schwefelsäure allein dieselbe auszuüben, wenn sie bei  $300^\circ$  auf das Dinitronaphthalin einwirkt. Tichborne empfiehlt, erst nach dem Erhitzen der Schwefelsäure auf  $200^\circ$  das Dinitronaphthalin hinzuzufügen, indem dadurch Verluste an letzterm (durch Verflüchtigung desselben) vermieden werden. — W. L. Scott stellt auf ähnliche Weise einen Farbstoff dar (in England patentirt), den er Dianthin nennt, der aber wohl mit dem Naphta-



zarin identisch sein wird. Zu seiner Darstellung nimmt man 10 Thle. Schwefelsäure von 1,75 specif. Gewicht, erhitzt sie bis  $182^{\circ}$  C. und fügt 2 bis 4 Thle. Dinitronaphthalin hinzu, auch nach Umständen Sulfonaphthalinsäure oder Naphthalin, desoxydirt die Mischung mit Zinkstreifen oder schwefliger Säure, bis sie eine tief rothe oder braunrothe Färbung angenommen hat, was man an einer Probe beobachtet. Nach dem Erkalten verdünnt man die Mischung mit Wasser und fügt Alkali hinzu, bis die Säure zum Theil neutralisirt ist, worauf die Mischung kurze Zeit unter Druck gelocht wird. Aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten ein Theil des Farbstoffes aus; der übrige Theil kann durch Alkohol, Benzol, eine alkalische Flüssigkeit oder Alaunlösung aus dem Niederschlag ausgezogen werden. Um aus dem Diantzin ein Roth zu erzeugen, das sich mehr dem Scharlach nähert, unterwirft man es der Einwirkung concentrirter Salpetersäure und behandelt das Product nachher in Gegenwart von Alkohol mit Ammoniak.

In neuester Zeit hat Liebermann folgende Vorschrift gegeben: Man erhitzt in einer 2 Liter fassenden Porcellanschale 400 Thle. concentrirte Schwefelsäure, der 40 Thle. rauchender zugesetzt worden, im Sandbade auf  $200^{\circ}$  und trägt in Portionen von 5 Thln. nach und nach 40 Thle. Dinitronaphthalin ein, abwechselnd mit kleinen Mengen Zink, wovon man im Ganzen 10 bis 15 Thle. verbraucht. Die Temperatur darf nur wenige Grade über  $200^{\circ}$  steigen und soll nicht unter  $195^{\circ}$  sinken.

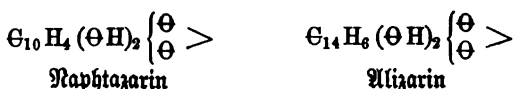
Ein heftiges Aufbrausen begleitet die Reaction, welche beendet ist, sobald eine Probe der Flüssigkeit sich in kochendem Wasser mit violetter Farbe löst und die filtrirte Lösung beim Erkalten schleimige Farbstoffflocken abscheidet.

Man kocht mit 1000 Thln. Wasser aus und filtrirt heiß durch ein schnell filtrirendes Papier (oder durch Wolle). Auf dem Filter bleibt eine bedeutende Menge der schwarzen Substanz, welche beim wiederholten Auskochen noch neue Mengen Farbstoff liefert. Aus dem Filtrat scheidet sich der Farbstoff gallertartig aus. Man wäscht ihn gut, trocknet und sublimirt in einem größern Porcellantiegel, wobei ein Theil der Substanz verlohlt. Bei niedriger Temperatur sublimiren kleine rothbraune Krystalle; bei etwas höherer aber bilden sich lange, den ganzen Tiegel durchsetzende Nadeln von sehr lebhaftem grünem Metallglanz, die sich häufig zu feberbartähnlichen Formen zusammenlagern.

Bei der Reduction mit glühendem Zinkstaub liefern diese Krystalle wieder Naphthalin.

Für die Zusammensetzung des Naphthazarins hatten Roussin die Formel  $C_{37}H_{18}O_5$ , E. Ropp  $C_9H_4O_4$  und Schützenberger  $C_{10}H_4O_4$  vorgeschlagen. Nach den genaueren Untersuchungen von Liebermann ist die Formel des Naphthazarins  $C_{10}H_8O_4$ . Darnach ist das Naphthazarin Dioxy-naphthochinon und entspricht dem Dichlornaphthochinon (siehe weiter unten),  $C_{10}H_4Cl_2$   $\left\{ \begin{matrix} \Theta \\ \Theta \end{matrix} \right\}$ , in welchem die 2 At. Chlor durch 2 At. Hydroxyl (H $\Theta$ ) ersetzt sind.

Wenn man die Formel des Naphthazarins rationell schreibt, so sieht man deutlich, daß es das Alizarin der Naphthalinreihe ist und zum Naphthalin in derselben Beziehung steht, wie das eigentliche Alizarin zum Anthracen:



Diese Beziehungen erklären die große Analogie in den Eigenschaften, welche das Naphthazarin gegenüber dem Alizarin zeigt und welche Roussin's Irrthum veranlaßt hatten, es für wahres Alizarin zu halten. Bemerkenswerth ist noch, daß Naphthazarin, sowie eigentliches Alizarin mit Salpetersäure behandelt, ein Gemisch von Phtalsäure und Oxalsäure liefern.

In den folgenden Angaben der Eigenschaften des Naphthazarins treten sowohl seine Aehnlichkeit als seine Verschiedenheit im Vergleich mit Alizarin hervor.

Nach dem Trocknen ist das Naphthazarin in Wasser wenig löslich, löslich jedoch mit rother Farbe in Alkohol und Aether. Es sublimirt zwischen 215 und 240°. Concentrirte Schwefelsäure giebt in der Kälte eine prachtvoll fuchsinrothe Lösung, aus der Wasser rothe Flocken fällt. Naphthazarin wird durch concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure selbst bei 200° nicht zersetzt. In kausitischen und kohlen-sauren Alkalien löst es sich mit einer schönen dunkel-purpurblauen Farbe auf; Säuren fällen diese Lösung in orangerothem Flocken. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Barium- oder Calciumsalzen schön blauviolette Niederschläge. Hierin stimmt es mit dem Alizarin überein, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, daß Naphthazarin mit essigsaurem Aluminium gebeizte Baumwolle röthlich violett, mit Eisenbeize grau färbt; Krapp bekanntlich mit ersterem Morbent roth, mit letzterem violett. Diese Farben sind ziemlich haltbar, denn sie widerstehen der Seifenpassage und der concentrirten Essigsäure, jedoch viel weniger als die Krappfarben.

Das Naphthazarin ist in verdünnter Schwefelsäure ziemlich löslich, sowie in Alkohol mit rother, ins Bläuliche stehender Farbe. Die Zinn- und Zinnlacte sind violett, mit einem Stich ins Blaue; Eisenoxyd giebt einen braunen, Eisenoxydul einen violettbraunen, Kupferoxyd einen braunrothen Lack.

Man weiß, daß im Gegentheil Alizarin in verdünnter Schwefelsäure so zu sagen unlöslich ist und in saurer Lösung nie eine rothe oder purpurne, sondern vielmehr eine gelbröthliche Färbung zeigt. Die Alizarinlösung in Alkohol ist gleichfalls tief gelb und nicht roth oder purpurfarbig. Die Alizarinlacte sind alle von hellerer und reinerer Färbung, als die mit Naphthazarin erzeugten. So ist der Alizarinbleilack roth, während der Naphthazarinbleilack blauviolett ist.

Die Reduction des Dinitronaphthalins kann noch durch andere Mittel bewirkt werden, und so entstehen beinahe in jedem Falle farbige Producte. So z. B. nach Carey Lea durch Vermischen seiner Lösung mit schwefligsaurem Ammoniak und Erwärmen. Die rothe Flüssigkeit nimmt dann eine reiche, tiefe Rosafarbe an, die weit schöner ist, als die ursprüngliche; Lea hat diesen Farbstoff noch nicht isolirt. In weingeistiger Ammoniaklösung liefert ferner das Dinitronaphthalin mit Zinnsalz ein schönes Blau. Mit Zinnchlorür in starker Natronlauge gelöst, giebt eine sehr kleine Menge Dinitronaphthalin beim Kochen eine klare Flüssigkeit von schwärzlich blauer, etwas ins Graue stehender Farbe. Gießt man dieselbe in eine große Menge Wasser, so verwandelt sich die Farbe in ein sehr schönes und intensives Violett. Seide oder Wolle, einen Augenblick in die blaue Flüssigkeit getaucht,

nimmt eine bläulich schwarze Farbe an; wäscht man sie dann aber mit viel Wasser, so geht die Farbe in ein schönes Violett über. Dieselbe wird durch Seife und warmes Wasser geschönt, widersteht der Einwirkung schwacher Säuren und verträgt ziemlich gut das zerstreute Tageslicht, bleicht aber im directen Sonnenlicht aus. Die Bereitung dieser Farbe gelingt nur dann, wenn auf 1 Theil Dinitronaphthalin sehr viel Zinnorybulnatron (100 bis 200 Thle.) verwendet werden. Die Intensität der Farbe ist so groß, daß einige Milligramme Dinitronaphthalin genügen, um mehrere Liter Wasser schön violett zu färben. — Eisenorybulsalze können nach Lichborne zu demselben Zweck verwendet werden.

Die Einwirkung reducirender Alkaliverbindungen hat Troost studirt. Mono- und Polysulfurete, die Sulfhydrylre, die Cyan- und Schwefelcyanverbindungen der Alkalien erzeugen rothe, violette und blaue Farbstoffe. Wenn man z. B. 10 Dinitronaphthalin mit gleichem Gewicht krystallisirtem Schwefelwasserstoff, Schwefelnatrium  $[H_2S, Na_2S]$  oder 15 Thln. correspondirenden Kaliumsalzes  $[H_2S \cdot K_2S]$  und Zusatz von Alkohol erwärmt, so entstehen prachtvoll violette Lösungen, welche Wolle und Seide ohne Hülfe von Beizen färben. Leider sind diese schönen Färbungen sehr unbeständig. Man muß vermeiden, Schwefelalkalien anzuwenden, welche unterschweflige Salze enthalten.

Nach Lichborne besitzt eine concentrirte siedende Cyankaliumlösung eine energische Wirkung; die Flüssigkeit wird röthlich und giebt beim Verdünnen mit Wasser einen pulverigen Niederschlag, der nach dem Auswaschen sich in kochendem Wasser und Alkohol mit dunkelblauer, grünlich nancirender Farbe löst. Diese Lösungen können in der Färberei Anwendung finden. Mit dem gelben Dinitronaphthalin vermischt, geben die blauen Lösungen schöne grüne Farben.

Die Einwirkung des Cyankaliums auf Dinitronaphthalin wurde auch von Mühlhäuser untersucht, der zu ähnlichen Resultaten gelangt. Es ist ihm gelungen, bei dieser Reaction das Kalisalz einer Säure darzustellen, die er Naphthocyaninsäure nennt und dafür die Formel  $C_{28}H_{18}N_3O_9$  aufstellt. Das Kalisalz entspricht der Formel  $C_{28}H_{17}KN_3O_9 + H_2O$  und bildet eine stark kupferglänzende Masse, welche sich nicht in Aether, aber mit prachtvoll blauer Farbe in heißem Wasser und Alkohol löst. Das Silber- und Barytsalz sind ebenfalls metallisch glänzende Massen. Aus den Alkalisalzen wird die freie Säure als ein dunkelbrauner Niederschlag abgeschieden, der nach dem Trocknen eine schwarze, glänzende Masse darstellt. Diese ist unlöslich in Aether, kaum löslich in Wasser, leichter in Alkohol, noch leichter mit dunkelrother Farbe in Amylalkohol.

**Naphtylamin**,  $C_{20}H_7(NH_2) = C_{20}H_9N$   $[C_{10}H_9N]$ . Wie aus dem 155 Nitrobenzin das Anilin, so entsteht aus dem Nitronaphthalin das Naphtylamin (Naphthalidin, Naphthalidam). Es kann angesehen werden als Naphthalin, in welchem 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Amid,  $NH_2$ , vertreten ist.

**Darstellung.** Die Darstellungsmethoden sind genau dieselben, wie diejenigen, durch welche Nitrobenzin in Anilin verandert wird. (Siehe Bd. V, 2, S. 264.)

Nach Binin wird 1 Nitronaphthalin in 10 Alkohol gelöst, der mit Ammo-

niel gesättigt ist, und Schwefelwasserstoff durchgeleitet, bis die Flüssigkeit, die man zuletzt erwärmt, eine schmutzig grüne Farbe zeigt und kein Schwefel sich mehr absetzt. Man zersetzt nun mit Schwefelsäure, worauf das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt. Dieser wird abfiltrirt, gepreßt, aus kochendem Weingeist umkrystallisirt und aus der heißen wässerigen Lösung des Salzes das Naphthylamin durch überschüssiges Ammoniak oder Natron ausgeschieden. Die Flüssigkeit wird dadurch erst milchig trüb, nach einiger Zeit füllt sie sich mit schönen farblosen Nadeln. Diese werden abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und sogleich in Gefäße eingeschlossen, da sie an der Luft schnell sich bräunlich violett färben.

Nach Bechamp's Methode vermischt man 2 Nitronaphthalin mit 3 Eisenfeilspänen und so viel Essigsäure, daß das Gemisch davon bedeckt wird. Findet die Reaction nach einiger Zeit nicht von selbst statt, so erwärmt man bis zum Schmelzen des Nitronaphthalins.

Nach erfolgter Reduction wird die Masse destillirt, wobei zuerst Wasser und überschüssige Essigsäure übergehen. Man wechselt dann die Vorlage, setzt zum Rückstand  $1\frac{1}{2}$  gebrannten gepulverten Kalk oder Natronhydrat, mischt gut und destillirt zur Trodne. Das jetzt übergehende Del (welches nach einiger Zeit erstarrt) wird mit Schwefelsäure in schwefelsaures Naphthylamin verwandelt, dieses umkrystallisirt und wie oben die Base durch Ammoniak ausgeschieden.

Nach Ballo kann auch das Naphthylamin, nach Ueberfütigen der Reductions-  
masse mit Natronlauge, durch Wasserdampf daraus abdestillirt werden.

Wird die rohe Reductions-  
masse zur Trodne destillirt, ohne Zusatz von kauftischem Kalk, so gehen außer Naphthylamin noch andere Nebenproducte über, wie z. B. Carey Lea's Jonnaphtin, Schützenberger und Willm's Phtalamin ( $C_8H_9NO_2$ ). (Siehe weiter unten Clavel's Patent für Naphthylaminroth.)

Roussin reducirt 1 Nitronaphthalin durch 6 Chlornasserstoffsäure und Zinngranalien. Die braune heiße Flüssigkeit wird mit Chlornasserstoffsäure versetzt und erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei von  $HCl$ ,  $C_{10}H_9N$  (welches Salz in  $HCl$  beinahe unlöslich ist), den man auf ein Tuch gießt, abtropfen läßt und auspreßt. Aus dem salzsauren Naphthylamin, welches leicht durch Destillation oder Sublimation gereinigt werden kann, wird die Base durch Destillation mit gebranntem Kalk gewonnen oder aus der heißen wässerigen Lösung des Salzes durch Ammoniak abgefchieden.

Eigenschaften. Das Naphthylamin krystallisirt in langen, weißen, dünnen Nadeln von unangenehmem Geruch und Geschmack, schmilzt bei  $50^\circ$ , siedet über  $300^\circ$ , destillirt als ein gelbliches Del, welches nach einiger Zeit erstarrt. Es ist sehr wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether und Anilin löslich. Der Luft ausgesetzt, werden die Krystalle bald misfarbig.

Das Naphthylamin bildet mit den meisten Säuren krystallisirbare, in Wasser mehr oder weniger leicht lösliche Salze, welche besonders durch oxydirende Reagentien leicht umgewandelt werden und dabei zahlreiche gefärbte Producte liefern.

## Farbige Derivate des Naphthylamins.

**Naphtamein.** Wird ein Naphthylaminsalz mit Eisenchlorid, Chromsäure, 156 Zinn oder Quecksilberchlorid versetzt, so entsteht bald ein violettbläulicher, in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslicher Niederschlag, den Piria Naphtamein benannt hat. Er löst sich in Aether und Essigsäure mit schmutzig violetter, in Schwefelsäure mit blauer Farbe auf. Er kann nach Kopp wie Indigo reducirt und wieder oxydirt werden. Auf Gespinnstfasern erzeugt das Naphtamein Farbtöne, die zwar ziemlich beständig sind, aber weder Glanz noch Reinheit besitzen.

**Naphtylaminviolett.** Wenn Naphtylamin auf gleiche Weise wie Anilin 157 mit Arseniksäure, rauchendem Zinnchlorid, salpetersaurem Quecksilberoxyd (nach Scheurer-Kestner und Richard) oder mit Quecksilberoxyd (nach Wildes) behandelt wird, so entstehen, je nach der Temperatur oder dem mehr oder weniger großen Ueberschuß von Naphtylamin, röthlich violette bis violettblaue Farbstoffe, die in Wasser unlöslich, in Schwefelsäure mit grasgrüner, in Weingeist und Essigsäure mit natürlicher Farbe löslich sind. Mit diesen letzteren Lösungen können Wolle und Seide gefärbt werden, aber Glanz und Frische fehlen den so erhaltenen Farben.

**Naphtylaminscharlach.** Nach Hugo Schiff wird durch Behandlung 158 von schwefelsaurem Naphtylamin mit Königswasser ein bis jetzt beinahe unbekanntes Scharlachroth erzeugt.

**Naphtylaminroth.** Patent von Clavel, 22. Juli 1868, Nr. 2296. 159 (Englisch.) Naphthalin wird mit Salpetersäure in Nitronaphthalin und dieses durch Zink oder Eisen unter Mitwirkung von Essigsäure in Naphtylamin verwandelt. Das rohe Product wird destillirt, um Naphtylamin abzuscheiden. Dabei geht dieses zuerst über, später kommt aber ein anderes Product, welches Clavel als isomerisch mit Naphtylamin ansieht und welches besonders aufgefangen wird. Diese sogenannte isomerische (?) Substanz, welche vermuthlich Phtalamin ist, wird mit Essigsäure und salpetersaurem Natron vermischt und Alles auf 120° erhitzt. Dann setzt man zur Mischung oder zu dem aus der Reaction entstandenen Producte Naphtylamin und erhitzt wieder auf 120°, bis der gewünschte rothe Farbton erreicht ist. Das so erhaltene Präparat wird zuerst mit Wasser gewaschen, dann in essigsäurehaltigem Wasser kochend aufgelöst.

Aus dieser Lösung kann nun der Farbstoff durch Zusatz von Chlornatrium niedergeschlagen werden. In Alkohol oder anderen Lösmitteln aufgelöst, wird er zum Färben oder Drucken verwendet.

Clavel rath, gleiche Theile vom sogenannten isomerischen Product (Phtalamin), concentrirtester Essigsäure, salpetersaurem Natron und Naphtylamin zur Reaction anzuwenden.

Das Naphtylaminroth soll dem Rosanilin ähnliche, aber an der Luft beständigere Farbtöne erzeugen (?).

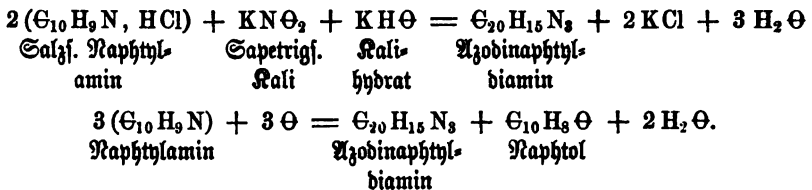
Das Phtalamin hat nach Schützenberger und Willm die Zusammen-

setzung  $C_8H_9NO_2$ , ist flüchtig, schwerer als Wasser und bildet sich nicht so leicht an der Luft verändernde Salze, die zugleich, besonders das schwefelsaure Salz, leichter löslich sind, als die correspondirenden Naphthylaminsalze.

### 160 Naphtylamingelb (Mariusgelb, — Manchestergelb, — Dinitronaphtol).

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphthylamin oder seine Salze ist äußerst interessant und erzeugt je nach den Verhältnissen verschiedene Derivate, deren eines, das Dinitronaphtol, das für die Industrie wichtigste Farbenderivat des Naphtalins ist.

Bermischt man, nach Church und Perkin, eine wässrige Lösung von 2 At. salzsaurem Naphthylamin mit einer wässrigen Lösung von 1 At. salpetrigsaurem Alkali, freies Alkali enthaltend, so erfüllt sich die Flüssigkeit mit einem schön rothen Niederschlage, welcher Azodinaphthylbiamin ( $C_{20}H_{15}N_3$ ) ist. Derselbe Körper (welcher außerdem mehrere andere Namen führt, wie Nitrosonaphthylin, Nitrosonaphthylamin, Amidodinaphthylimid, Amidoazonaphthalin) entsteht auch durch Einleitung von salpetriger Säure in eine erwärmte Lösung von Naphthylamin, oder, neben Naphtol, durch Behandeln des letztern mit zinnsaurem Natron. Folgende Gleichungen veranschaulichen diese Reactionen:



Das Azodinaphthylbiamin bildet orangerothe Nadeln mit metallisch grünem Reflex, die unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol sind. Sie schmelzen bei  $135^{\circ}$  zu einer rothen, metallgrün glänzenden Flüssigkeit. Schwefelsäure löst die Krystalle mit grünlicher, bei Zusatz von wenig Wasser intensiv blauer und mit mehr Wasser prachtvoll violetter Farbe. Ueberhaupt färben sich die Lösungen des Azodinaphthylbiamins mit den meisten Säuren sehr schön violett, aber durch Alkalien oder viel Wasser wird die ursprüngliche orangerothe Färbung wieder hergestellt. Dieser Umstand, sowie die Umänderung in Braun, welche selbst der orangerothe Körper mit der Zeit durch den Einfluß des Lichts erleidet, haben, trotz vieler Versuche Perkin's, es verhindert, das Azodinaphthylbiamin als Farbstoff zu gebrauchen. Perkin hat jedoch neulich angezeigt, daß es ihm gelungen sei, diese Substanz in einen wahren karmoisinrothen, zum Färben der Wolle und Seide sehr brauchbaren Farbstoff umzuwandeln. Dieser letztere könnte aber wohl mit dem weiter unten abzuhandelnden Rosonaphthalin sehr nahe verwandt, wenn nicht identisch sein.

Läßt man salpetrige Säure auf eine sehr kalt gehaltene Lösung von Naphtylamin, oder eine schwach alkalische Lösung von salpetrigsaurem Natron auf krystallisiertes neutrales salzsaures Naphtylamin einwirken, so entsteht das mit dem Azodinaphthylbiamin isomere



gleichem Gewicht concentrirter Schwefelsäure gelöstem Naphthol wird nach und nach verdünnte Salpetersäure gegeben und etwas erwärmt; die Lösung nimmt zuletzt eine gelbe Farbe an, es krystallisirt daraus die gelbe Substanz aus und ist nach Entfernung der Mutterlauge zum Gebrauch fertig. Nach Ballo übergießt man 1 Thl. Naphthylamin mit 4 bis 6 Thln. concentrirter Salpetersäure (specif. Gewicht 1,35); das Gemisch erhitzt sich von selbst, es entweichen oft auch rothe Dämpfe, das Endproduct ist eine braune, leichte Substanz, die auf der braunen Säure schwimmen bleibt. Man verdünnt mit Wasser und erhitzt bis zum Kochen; hierbei scheiden sich noch weitere Portionen reinen Farbstoffes aus. Man filtrirt und wäscht nach. Das Product, in Weingeist gelöst, kann unmittelbar oder nachdem es in das Kalisalz umgewandelt wurde, verwendet werden.

Das Dinitronaphthol ist beinahe unlöslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol und krystallisirt daraus in feinen gelben Nadeln.

Es ist eine ziemlich starke Säure und bildet mit den Alkalien und alkalischen Erden krystallinische rothgelbe Salze, welche alle mehr oder weniger in Wasser löslich sind.

Das Kalksalz, aus welchem beinahe stets das Martiusgelb des Handels besteht, wird durch doppelte Zersetzung des sehr löslichen Dinitronaphthol-Ammoniak's durch Chlorcalcium dargestellt.

Es bildet schöne längliche feine Nadeln von orangegelber Farbe,  $C_{10}H_5(NO_2)_2CaO + 3aq.$ , die nicht leicht löslich in kaltem Wasser sind. Das wasserfreie Salz ist hochroth.

Das Ammoniak'salz dient, wie schon erwähnt, zur Reinigung der rohen Säure. Das reine Salz krystallisirt in orangefarbigem Nadeln, die 1 At. Krystallwasser enthalten.

Die Dinitronaphtholsalze sind explosiv und müssen daher bei der Verpackung, Versendung und Anwendung mit Vorsicht behandelt werden. Gewöhnlich werden sie nicht völlig getrocknet, sondern in Teigform und vermischt mit etwas Glycerin versandt.

Das Martiusgelb ist einer der schönsten und echtsten gelben Farbstoffe und färbt Wolle und Seide ohne Hülfe von Beize in allen Schattirungen, vom hellen Citrongelb bis Goldgelb. Die Farben zeichnen sich durch ihre Reinheit und ihren Glanz aus, sowie durch die rein gelbe Schattirung, abweichend von der Pikrinsäure, welche immer grünlich gelbe Nuancen liefert. Auch können die mit Dinitronaphthol gefärbten Waaren ohne Nachtheil gedämpft werden, was mit der Pikrinsäure nicht der Fall ist. Die Hauptanwendung des Martiusgelb findet sich in der Woll- und Saffianfärberei und im Woll- und Teppichdruck. Seine Färbekraft ist so groß, daß man mit 1 Pfund des Farbstoffes beinahe 200 Pfund Wolle in noch schönem Gelb ausfärben kann.

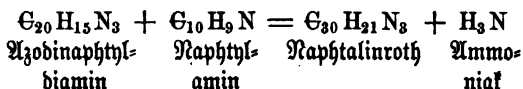
Durch reducirende Reagentien wird das Dinitronaphthol in eine basische Verbindung verwandelt, das Diamidonaphthol,  $C_{10}H_6(NH_2)_2O = C_{10}H_{10}N_2O$ , welches sehr unbeständig ist und sich unter Sauerstoffabsorption und Wasserausscheidung in schön hochgelbes Biimidonaphthol,  $C_{10}H_8N_2O$ , umsetzt.

163 **Naphtalinrosa** oder -roth (Magdalaroth, Hofmann's Naphtalin-roth). Dieses zuerst von Schiendl in Wien angegebene, von Durand und Clavel in Basel und von Scheurer-Kestner im Großen dargestellte Farben-



derivat des Naphthylamins ist in letzter Zeit von A. W. Hofmann auf seine Constitution, Entstehungsweise und Zusammensetzung untersucht worden.

Die Theorie seiner Darstellung ist sehr einfach. Wird Church und Perkin's Azodinaphthylbiamin mit Naphthylamin erhitzt, so entweicht Ammoniak und es entsteht Naphthalinroth:



Das Naphthalinroth ist ganz analog dem Rosanilin, insofern nicht die freie Base,  $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_3$ , aber wohl ihre Salze, das heißt ihre Verbindung mit Säuren, den eigentlichen benutzbaren Farbstoff bilden.

Das in den Handel gebrachte Naphthalinroth ist das Salzsäuresalz; es bildet ein braunes krystallinisches Pulver, das in kochendem Wasser und Alkohol löslich, in kaltem Wasser beinahe unlöslich ist. Aus der alkoholischen Lösung wird der Farbstoff durch Aether als ein braunes, kaum krystallinisches Pulver wieder gefällt.

Die alkoholische Lösung des Chlorids zeigt einen sehr charakteristischen Dichroismus, durch welchen das Naphthalinroth sich von allen Anilinfarben unterscheidet. Gießt man einige Tropfen der concentrirten Lösung in einen mit Alkohol gefüllten Cylinder, so glaubt man, wenn die Flüssigkeit im reflectirten Lichte betrachtet wird, die Bildung eines Niederschlages zu beobachten, welcher sich in feuerrothen Wolken durch die Flüssigkeit verbreitet. Betrachtet man aber die Erscheinung im durchfallenden Lichte, so ergiebt es sich, daß man es mit einer vollkommen durchsichtigen, licht rosenroth gefärbten Flüssigkeit zu thun hat und daß der vermeintliche Niederschlag auf einer Fluorescenz beruht, welche besonders im Sonnenlichte einen überraschenden Anblick gewährt.

Das salzsaure Naphthalinroth besitzt einen hohen Grad von Beständigkeit; man kann es mit Ammoniak und selbst mit kaustischer Natronlösung zum Sieden bringen, ohne daß das Chlor entzogen würde; es bedarf einer längeren Digestion mit Silberoxyd, um die Base in Freiheit zu setzen.

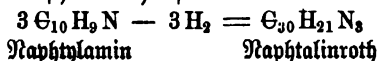
Mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt sich Salzsäure; die Lösung nimmt eine Olivenfarbe an, die beim Verdünnen mit Wasser durch Gelb in Orange und später in Roth übergeht, wobei ein Theil des Farbstoffs als violettes Pulver gefällt werden kann.

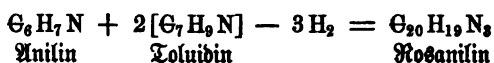
Auf Seide liefert das Naphthalinroth eine Nuance, die der mit Safflor erzeugten ähnlich ist, ein Rosa mit orangefarbigem Schimmer.

An Färbekraft steht es den Anilinfarben nicht nach und übertrifft sie durch seine größere Beständigkeit. Leider verliert das Naphthalinroth in den dunkeln Tönen allen Glanz; es wird daher auch ausschließlich für helle Tinten verwendet und deshalb ist der Verbrauch bis jetzt ein sehr mäßiger gewesen.

Nach Brandt giebt es beim Druck auf Wolle und namentlich auf Baumwolle weniger lebhaft und schöne Farben als Fuchsin.

Die Genesis des Naphthalinroths ist der des Rosanilins äußerst ähnlich:





Wird Naphthalinroth mit Jodäthyl oder Jodmethyl behandelt, so erhält man, wie vorauszusehen war, prachtvoll krystallisirende Farbensubstanten.

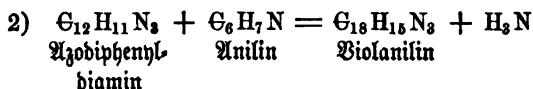
Wenn man auf Azobinaphthylbiamin statt Naphthylamin, Anilin oder Toluidin einwirken läßt, so entstehen nach Hofmann, unter Ammoniakabscheidung, ebenfalls rothe Farbstoffe, welche dem Rosanilin noch näher stehen als das Naphthalinroth, weil sie gleichzeitig der Naphthylreihe und beziehungsweise der Phenyl- oder Toluylreihe angehören.

Diese Farbstoffe, deren Zusammensetzung  $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_3$  und  $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_3$  sein muß, zeigen in alkoholischer Lösung dieselben bemerkenswerthen Fluorescenzerscheinungen, welche das Naphthalinroth bezeichnen.

[An die Untersuchung über das Naphthalinroth knüpft Hofmann noch folgende interessante Anmerkungen, welche eine Ergänzung der Anilinfarbsubstanten bilden.

Statt Naphthylamin, Anilin oder Toluidin auf Azobinaphthylbiamin einwirken zu lassen, könnte man umgekehrt die Azobiamine der Phenyl- und Toluylreihe mit Naphthylamin, Toluidin oder Anilin, behandeln.

Die Herren Martius und Grief haben beim Erhitzen von Azobiphenylbiamin (Amidobiphenylimid) mit salzsaurem oder salpetersaurem Anilin die Bildung eines blauen Farbstoffes beobachtet. Es läßt sich kaum zweifeln, daß dieser Farbstoff zu dem Anilin in derselben Beziehung steht, wie das Naphthalinroth zum Naphthylamin, und daß er mit dem von den Herren Girard, Delaire und Chapoteaud beschriebenen Violanilin (siehe Vb. V. 2. Nr. 18, S. 301) identisch ist. Seine Bildung wäre der des Naphthalinroths ganz analog:



In der That hat Dr. Martius in der zweiten Phase der Umwandlung die Entwicklung einer reichlichen Menge von Ammoniak beobachtet.]

Nach Ballo liefert das Fuchsin (welches aber als essigsaures Rosanilin angewendet werden muß), mit Naphthylamin oder Bromnaphthalin erhitzt, ein sehr schönes Violett, welches dem gewöhnlichen Anilinviolett nicht nachstehen soll. Die alkoholische Lösung dieses Violetts wird nach Zusatz von wenig Säure zunächst blau, bei mehr Säure grün; sättigt man nun nach und nach mit alkalischen Laugen, so beobachtet man den umgekehrten Farbenwechsel. Ueberschuß von Alkali färbt die Lösung braun; Wasser fällt aus dieser Lösung die freie Base, welche an der Luft alsbald zu einer kupferrothen Masse eintrocknet. Im festen Zustand ist dieses Violett grünlich gelb, mit stark metallischem Glanz, wenn mit Bromnaphthalin, broncefarbig und auch metallisch glänzend, wenn mit Naphthylamin dargestellt.

Löst man den grünlich gelben Farbstoff in concentrirter Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure mit Beihülfe von Wärme, so entstehen dunkelbraune Lösungen,

an deren Oberfläche sich alsbald eine kupferrothe, metallglänzende Haut abscheidet. Durch Zusatz von Wasser wird der Farbstoff beinahe vollständig ausgefällt, ändert jedoch seine Farbe sehr oft wieder in das Gelblichgrüne um. Filtrirt man ihn ab und zieht mit kaltem Alkohol aus, so entstehen zunächst rein violette Lösungen, die jedoch mehr und mehr einen blauen Ton annehmen. Zuletzt bleibt im Filtrum eine geringe Menge einer kupferrothen Substanz, die sich in Alkohol schwer, aber mit rein blauer Farbe löst.

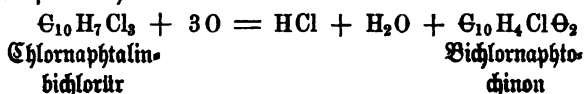
Es scheint der blaue Farbstoff sich in größerer Menge aus Fuchsin und Naphthylamin, als aus Fuchsin und Bromnaphthalin zu bilden.

Das aus dem Dinitronaphthalin,  $C_{10}H_6(NO_2)_2$ , durch Reduction erhaltene Seminaphthalidin (Dimidonaphthalin, Azonaphthylamin),  $C_{10}H_6(NH_2)_2$ , giebt zwar zahlreiche Farbenreactionen, welche aber bis jetzt durchaus keine technische Anwendung gefunden haben.

### Chinonderivate des Naphthalins.

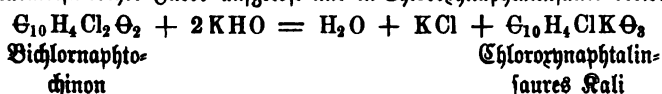
Graebe hat gezeigt, daß der Chinonstructur eines Körpers  $C_mH_n\left\{\begin{smallmatrix} \ominus \\ \ominus \end{smallmatrix}\right\} >$  164 in den meisten Fällen farbige Eigenschaften und Reactionen entsprechen. Dies hat sich auch für das Naphthalin bewährt.

**Bichlornaphthochinon** (Chloroxynaphthalinchlorür von Laurent),  $C_{10}H_4Cl_2\left\{\begin{smallmatrix} \ominus \\ \ominus \end{smallmatrix}\right\} = C_{10}H_4Cl_2O_2$ , wird erhalten, vermischt mit einer ziemlichen Menge anderer Nebenproducte, wenn man, nach Laurent, Chlornaphthalinbichlorür mit Salpetersäure behandelt:



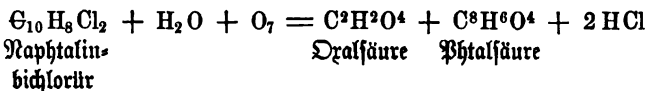
Man erhält es auch, nach Graebe, wenn Martinsgelb (dinitronaphthol-saurer Kalk) mit chlorsaurem Kali und mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnte Salzsäure nach und nach, am Ende mit Beihülfe gelinder Wärme, behandelt wird, bis das zuerst entstandene gelbrothe Del sich in eine gelbe krystallinische Masse verwandelt hat. Man wäscht mit heißem Wasser, welches Phtalsäure und gechlorte Phtalsäure auflöst. Der Rückstand wird aus heißem Alkohol umkrystallisirt.

Das Bichlornaphthochinon bildet goldgelbe, sublimirbare Nadeln oder Blättchen, welche in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol und Aether (was zur Entfernung flügender Nebenproducte benutzt wird) wenig löslich sind. Schmelzpunkt  $189^\circ$ . Es wird von Schwefelsäure mit brauner Farbe gelöst, von kochender Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. Mit heißer, besonders alkoholischer Kalilauge behandelt, wird es mit carmoisirtother Farbe aufgelöst und in Chloroxynaphthalinsäure verwandelt:



Industrielle Darstellung der Chloroxyznaphthalinsäure nach  
P. und E. Depouilly.

165 Naphthalin in der Kälte mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt verwandelt sich in ein Gemisch von krystallinischem Naphthalinbichlorür und Chloroxyznaphthalinbichlorür mit öligen Nebenproducten, welche letztere durch die Presse entfernt werden. Der ausgepresste Rückstand wird im Wasserbad mit Salpetersäure oxydirt. Durch behutsame Einwirkung wird die Bildung größerer Quantitäten von Phtalsäure verhindert, so daß der größte Theil des Chloroxyznaphthalinbichlorürs sich in Bichloroxyznaphthochinon umsetzt, während das Naphthalinbichlorür Phtalsäure und Oxalsäure bildet:



Die Phtal- und Oxalsäure werden mit kochendem Wasser ausgezogen und die erstere später in Benzoesäure umgewandelt. (Siehe weiter unten bei Phtalsäure.)

Das in Wasser unlösliche Bichloroxyznaphthochinon wird in siedender Kalilauge gelöst, die stark gefärbte Lösung filtrirt und mit einer Mineralsäure übersättigt, worauf sich unreine Chloroxyznaphthalinsäure niederschlägt. Diese wird durch genaues Sättigen mit Natron- oder Kalilauge wieder aufgelöst und die neutrale Lösung mit ein wenig Alaun versetzt, wodurch eine braune verunreinigende Substanz gefällt wird. Aus der wieder filtrirten Flüssigkeit wird nun durch Zusatz einer Mineralsäure die reine Chloroxyznaphthalinsäure in Form eines krystallinischen gelben Pulvers niedergeschlagen.

Eigenschaften der Chloroxyznaphthalinsäure (Chloroxyznaphthochinon),

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}(\Theta\text{H}) \left\{ \begin{array}{l} \ominus \\ \ominus \end{array} \right.$ . Wenig löslich in kaltem, löslicher in heißem Wasser, in Alkohol, Aether, Benzol; schmilzt bei  $200^\circ$  und sublimirt bei stärkerm Erhitzen. Wird von concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung aufgelöst und durch Zusatz von Wasser wieder abgeschieden. Sie färbt nicht gebeizte Wolle intensiv roth. Ihre Salze besitzen beinahe alle eine sehr schöne Farbe.

Das Kaliumsalz bildet kirschrothe Nadeln; die wässrige Lösung sowie auch die des Natrium- und Ammoniumsalzes ist tief roth.

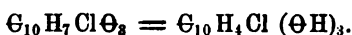
Die Barium- und Calciumsalze krystallisiren in gelben, wasserlöslichen Nadeln.

Die Blei-, Silber-, Quecksilber-, Thonerde- und Kupfersalze sind rothe Niederschläge.

Das Anilinsalz ist schön roth, das Rosanilinsalz grün, aber mit Wasser eine schöne, kirschrothe Lösung gebend.

Durch Reduction der Chloroxyznaphthalinsäure in alkalischer Lösung mittels Zinnstaub und 15 bis 20 Minuten langem Kochen erhält man eine gelbe Flüssigkeit, welche nach Zusatz von Ammoniak und Stehenlassen nach einiger Zeit grün wird. Wenn man dann mit einer Mineralsäure neutralisirt, so schlägt sich ein brauner, flockiger Körper aus, welcher gewaschen und getrocknet ein grünes

Pulver mit metallischem Nessler darstellt. Dieses ist das Monochlortriorygnaphthalin:



Das Monochlortriorygnaphthalin ist in kochendem Anilin mit rother, in Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich; aus letzterer Lösung wird es durch Wasser mit violetter Farbe gefällt. In Alkohol ist es mit violetter Farbe löslich und die Lösung nimmt auf Wasserzusatz eine schön blaue Farbe an, die durch Säurezusatz roth wird.

Die ammoniakalische alkoholische Lösung ist durchsichtig blau, aber bei reflectirtem Lichte so roth, als hielte sie Carmin suspendirt.

Das Monochlortriorygnaphthalin färbt Wolle violett und kann auf Baumwolle mittels Albumin befestigt werden. Die verdünnte alkoholische Lösung färbt Seide, Wolle und albuminisirte Baumwolle blau; bei Säurezusatz zum Färbebad werden dieselben Stoffe roth gefärbt. In ihrem Verhalten zu Alkalien und Säure verhält sich also diese Substanz dem Lachmus ähnlich.

Es existirt eine der Chlororygnaphthalinsäure correspondirende, aber stärker gechlorte Säure, die Perchlororygnaphthalinsäure (Pentachlororygnaphthochinon),  $C_{10}Cl_5(\Theta H)\left\{\begin{smallmatrix} \Theta \\ \Theta \end{smallmatrix}\right\}$ , welche mit den Alkalien und alkalischen Erden ebenfalls hochrothe Salze bildet.

Die Geschichte des Naphthalins wäre allzu unvollständig, wenn einige seiner theoretisch wichtigsten Derivate, weil sie bis jetzt in der Technik noch keine Anwendung gefunden haben, gänzlich mit Stillschweigen übergangen würden.

Diese Derivate, wie z. B. die Sulfonaphthalinsäure, die Naphthole, die Cyanaphthaline, die Naphthoesäuren, die Phthalsäuren sind zwar noch nicht industriell benutzt worden, aber theils sind sie schon jetzt Ausgangspunkte für technische Producte, theils können sie es mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit in nächster Zeit werden, und bieten darum dem technischen Chemiker nicht geringes Interesse.

### Sulfonaphthalinsäuren und ihre Salze.

Die Sulfoderivate des Naphthalins entsprechen vollständig den Sulfoderivaten 166 des Benzols und bilden sich selbst mit größerer Leichtigkeit als letztere.

Beim Erhitzen von Naphthalin mit concentrirter Schwefelsäure entstehen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Monosulfo- und Disulfonaphthalinsäure. Die relativen Mengen der sich bildenden Säuren hängen theils von der Temperatur, theils von dem Verhältniß der angewandten Schwefelsäure und Naphthalin ab. Werden 5 Thle. Naphthalin und 4 Thle. Bitriolöl einige Stunden nur auf dem Wasserbad, also zwischen 90 bis 100°, erhitzt, so bildet sich hauptsächlich  $\alpha$ -Monosulfonaphthalinsäure.

Wird dieselbe Mischung dieselbe Zeit auf 160 bis 170° erhitzt so entsteht hauptsächlich  $\beta$ -Monosulfonaphthalinsäure.

Erhitzt man endlich 1 Naphthalin mit 2 bis 2½ concentrirter Schwefelsäure mehrere Stunden auf 170°, so entsteht beinahe ausschließlich Disulfonaphthalinsäure.

Die Trennung der  $\alpha$  und  $\beta$  Monosulfosäure wird am leichtesten und ökonomischsten durch Krystallisation ihrer Kaltsalze bewerkstelligt.

Das noch heiße Product der Einwirkung der Schwefelsäure auf Naphthalin wird in eine größere Menge Wasser gegossen. Hierbei scheidet sich beim Erkalten das unveränderte Naphthalin krystallinisch ab und kann abfiltrirt werden. Die Lösung wird dann mit gepulverter Kreide neutralisirt, wobei am Ende zum Kochen erhitzt wird. Man filtrirt heiß, um eine gewisse Quantität Gyps abzuschneiden, und dampft zur Krystallisation ab.

Hierbei schießt zuerst das schwerer lösliche  $\beta$  Calciumsalz an, während das  $\alpha$  Salz in den Mutterlaugen zurückbleibt und erst bei weiterer Concentration krystallisirt.

$\alpha$  Sulfonaphthalinsaurer Kalk,  $(C_{10}H_7SO_2)_2Ca + 2H_2O$ , krystallisirt in büschelig gruppirten Blättchen oder Schuppen, die zu einer silberglänzenden Masse eintrocknen. Ist in 16,5 Thln. Wasser und 19,5 Thln. Alkohol von  $19^\circ$  löslich.

$\beta$  Sulfonaphthalinsaurer Kalk,  $(C_{10}H_7SO_2)_2Ca$ , krystallisirt in wasserfreien Blättern und löst sich erst in 76 Thln. Wasser oder 437 Thln. Alkohol von  $19^\circ$  Centigr.

Aus diesem Löslichkeitsverhältniß erseht man, daß durch Umkrystallisiren ein Gemenge der beiden Kaltsalze mit ziemlicher Leichtigkeit getrennt werden kann. Ueberhaupt sind die  $\beta$  Salze schwieriger löslich und in der Hitze beständiger als die  $\alpha$  Salze.

Die Trennung kann auch durch die Bleisalze geschehen.  $\alpha$  Bleisalz, welches mit 3 Aeq. Krystallwasser sich in glänzenden Blättchen ausscheidet, ist in 27 Thln. Wasser und 11 Thln. Alkohol von  $10^\circ$  löslich. Das wasserfreie  $\beta$  Bleisalz erfordert 116 Thle. Wasser und 305 Thle. Alkohol zur Auflösung.

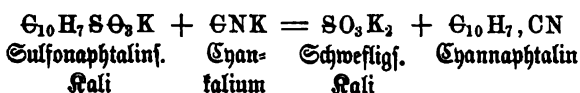
Durch doppelte Zersetzung der Blei- oder Kaltsalze können leicht alle anderen sulfonaphthalinsauren Salze dargestellt werden. Sie sind meistentheils mehr oder weniger in Wasser löslich.

Die freie  $\alpha$  Sulfonaphthalinsäure,  $C_{10}H_7SO_2, H\Theta = C_{10}H_8SO_3$ , bildet eine leicht lösliche, an der Luft zerfließliche Krystallmasse, die bei  $85$  bis  $90^\circ$  schmilzt, bei  $120^\circ$  schon sich zu zersetzen beginnt.

Die freie  $\beta$  Sulfonaphthalinsäure,  $C_{10}H_8SO_3$ , ist eine blättrige, krystallinische, sich wie Talc anfühlende, nicht zerfließliche Masse, die selbst bei  $200^\circ$  sich nur wenig zersetzt. Die freien Säuren werden am leichtesten durch Zersetzung der Bleisalze mit Schwefelwasserstoff bereitet.

Die Disulfonaphthalinsäure,  $C_{10}H_6, S_2O_6 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$ , ist eine starke, in kleinen Blättchen krystallisirende, ziemlich beständige Säure, deren Salze beinahe alle in Wasser (weniger in Weingeist) leicht löslich sind und hohe Temperaturen ertragen, ohne zersetzt zu werden. Das Barytsalz ist ziemlich schwer löslich, während das Bleisalz sehr löslich in Wasser ist.

**167 Cyannaphthalin.** Werden 2 Thle. gut getrocknetes und gepulvertes sulfonaphthalinsaureres Natron oder Kali mit 1 Thl. Cyanalkalium innig vermischt und dann der trocknen Destillation unterworfen, so destillirt rohes Cyannaphthalin, während der Rückstand schwefligsaures Alkalisalz enthält:



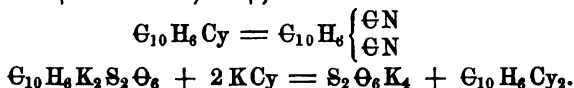
Die Herren Merz und Müllhauser, welche diese Reaction eingehender untersucht haben, rathen, nicht zu große Quantitäten auf einmal zu behandeln oder passende Kühlvorrichtungen im Innern des Destillationsgefäßes, behufs möglichst gleichmäßiger Erhitzung, anzubringen.

Das rohe Cyanaphthalin wird umdestillirt. Die Hauptmenge versiedet gegen 300°. Die ersten stark naphthalinhaltigen Portionen erstarren rasch; als Hauptproduct folgt flüssig bleibendes, strohgelbes und lebhaft grün fluorescirendes Cyanaphthalin; endlich bleiben in der Retorte sehr hoch siedende Rückstände, welche zu schwarzen glänzenden Massen erstarren und eine noch nicht näher untersuchte Cyanverbindung enthalten.

$\alpha$ Cyanaphthalin,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cy}$ , aus  $\alpha$ Sulfonaphthalat abstammend, bleibt lange ölig, erstarrt aber doch nach einiger Zeit. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Aether, Ligroin; krystallisirt in glänzenden Blättern oder Nadeln, die bei 37,5° schmelzen und bei 297° sieden.

$\beta$ Cyanaphthalin krystallisirt in dicken, farblosen bis porzellanartigen Schuppen, die bei 66,5° schmelzen und bei 305° sieden.

Die trockne Destillation eines Gemisches von disulfonaphthalinsaurem Kali und Cyankalium producirt Dichyanaphthalin:



Das Dichyanaphthalin, welches in mehreren isomerischen Modificationen existirt, krystallisirt in farblosen Nadeln, die mehr oder weniger leicht in Weingeist löslich sind und bei 170, 181, 204, 236 und selbst erst bei 262° schmelzen.

Die Cyanaphthaline werden durch Kochen mit Alkalien oder mit Salzsäure in die entsprechenden Naphthalin-Carboxylberivate oder Naphthoesäuren verwandelt, welche zum Naphthalin sind, was die Benzoesäure gegenüber dem Benzol ist:



Nach Merz und Müllhauser operirt man am vortheilhaftesten mit alkoholischen Lösungen unter Verschluss und Druck, indem man Cyanaphthalin und Aegnatron, je 1 Thl. auf 4 bis 5 Thle. Weingeist, im Digestor während 5 bis 6 Stunden erhitzt. Bei dieser Zerlegung unter Verschluss bilden sich beinahe keine dunkle Nebenproducte, welche sonst der Naphthoesäure äußerst hartnäckig anhängen.

Ist sämmtliches Cyanür zerlegt, so wird aller Weingeist verjagt, was zurückbleibt in Wasser gelöst, eventuell ungelöstes (Naphthalin) abfiltrirt. Hatte man mit reinem Cyanaphthalin operirt, so übersättigt man ohne Weiteres mit Salzsäure, welche die Naphthoesäure als weißes krystallinisches Pulver niederschlägt, welches abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, gepreßt und endlich getrocknet wird.

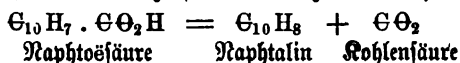
Naphthonsäure aus rohem Cyanaphthalin ist missfarbig grau. Man darf

dann die alkalische Lösung nicht sofort fällen; sie wird zuerst genau neutralisirt, mit Thierkohle gekocht, dann filtrirt und kalt mit Permanganatlösung versetzt. Das Kalipermanganat reagirt sehr langsam in der Kälte, mäßig rasch beim Erwärmen und verbrennt die färbenden Stoffe. Wird das Filtrat vom Manganniederschlage mit Salzsäure nun übersättigt, so fällt Naphtosäure als schön weißes Präcipitat.

Um die Naphtosäure umzukrystallisiren, dient am besten verdünnter Weingeist oder Benzol, weil Wasser zu wenig davon auflöst. Die Krystalle zeigen starken Perlmutterglanz, bilden gewöhnlich lange breite Nadeln und gleichen sehr der Benzoesäure.

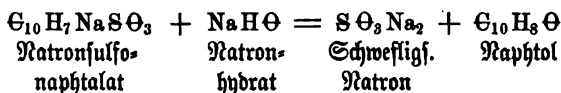
Die  $\alpha$ Naphtosäure aus  $\alpha$ Cyanaphthalin schmilzt bei  $160^{\circ}$ , die  $\beta$ Naphtosäure aus  $\beta$ Cyanaphthalin bei  $184^{\circ}$ . Beide destilliren oberhalb  $300^{\circ}$ .

Beide mit überschüssigem Barythydrat destillirt, zerfallen in Naphtalin und Kohlensäure, gerade so wie die Benzoesäure in Benzol und Kohlensäure:



Versuche, welche von Herrn Girard, sowie auch von Herrn Nylius in Basel gemacht wurden, um die Benzoesäure bei der Umwandlung des Fuchsin in Rosanilinblau durch die billigere Naphtosäure zu ersetzen, haben bewiesen, daß diese ein wenigstens ebenso schönes und feurigcs Blau wie die Benzoesäure liefert.

**168**      **Naphtole** oder **Naphtylalkohole**,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{OH}$ . Werden die Alkalisalze der Sulfonylnaphtalinsäure mit Kali- oder Natronhydrat geschmolzen, so entstehen die Naphtole, welche zum Naphtalin sind, was das Phenol zum Benzin:



Man schmilzt in einer eisernen, kupfernen oder silbernen Schale 1 Thl. trocknes sulfonylnaphtalinsaures Natron mit 1 bis 2 Thln. Natronhydrat zusammen, löst die Masse in heißem Wasser auf, läßt erkalten, schüttet die klare Lösung ab und versetzt mit Salzsäure. Unter Entwicklung von schwefliger Säure schlägt sich das Naphtol krystallinisch nieder, wird filtrirt, ein wenig ausgewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Das rohe Naphtol kann auch getrocknet und durch Destillation oder Sublimation gereinigt werden.

$\alpha$ Naphtol sublimirt und krystallisirt in weißen, glänzenden Nadeln. Schmilzt bei  $94^{\circ}$ , ist in Alkohol, Aether, Benzol sehr löslich, in heißem Wasser nicht sehr löslich. Seine wässerige Lösung färbt sich mit Chlorkalklösung intensiv violett; beim Erwärmen scheiden sich rothbraune Flocken ab.

$\beta$ Naphtol krystallisirt in glänzenden Blättchen, schmilzt bei  $122^{\circ}$  und färbt sich mit Chlorkalklösung gelblich, später beim Erwärmen gelbe Flocken absetzend. Die Löslichkeitsverhältnisse sind wie die des  $\alpha$ Naphtols.

Die wässerige Lösung beider Naphtole mit Salzsäure versetzt, färbt einen Fichtenspan am Sonnenlicht zuerst grün, dann rothbraun.



Beide Naphthole trocken mit concentrirter Schwefelsäure behandelt geben Sulfonaphtholsäuren. Wird die  $\alpha$  Sulfonaphtholsäure in Salpetersäure eingetragen, so tritt Rothfärbung ein; dann Abscheidung des Dinitronaphthols oder Martiusgelb.

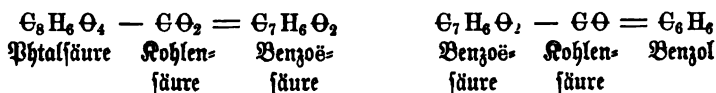
Mit  $\beta$  Sulfonaphtholsäure gelingt diese Reaction nicht. Die Herren Wallach und Wickelhaus haben aber in letzter Zeit gefunden, daß bei Anwendung von Volley's kurz vor seinem Tode entdeckten Nitrirungsverfahren (Reaction der Salpetersäure auf eine alkoholische Lösung) das  $\beta$  Naphthol in  $\beta$  Dinitronaphthol verwandelt werden kann. Dieses letztere,  $C_{10}H_6[N O_2]_2 \cdot OH$ , krystallisirt in glänzenden gelben Nadeln, die bei  $195^\circ$  schmelzen (das  $\alpha$  Dinitronaphthol bei  $138^\circ$ ), in Wasser schwer, leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether und Chloroform löslich sind. Diese Lösungen, sowie die der Salze (die beinahe alle in Wasser schwer löslich sind), färben Wolle und Seide schön und intensiv gelb.

### Phthalsäure und Derivate, $C_8H_6O_4$ .

Bei der Behandlung von Naphthalin, Chlornaphthalin, Chlornaphthalinchlorüren, 169 Sulfonaphthalinsäuren und anderen Derivaten des Naphthalins mit stark oxydirenden Reagentien, wie z. B. Chromsäure, Uebermangansäure, Salpetersäure, Mischungen von Schwefelsäure mit chromsaurem Kali oder Manganüberoxyd u., bildet sich immer eine mehr oder weniger bedeutende Quantität von Phthalsäure, welche gewöhnlich in den letzten Mutterlangen der verschiedenen Präparate sich ansammelt und daraus durch Krystallisation abgetrennt wird.

Die Phthalsäure krystallisirt in farblosen Blättchen, die oft zu halbkugeligen Massen gruppiert sind. Sie ist nicht sehr löslich in kaltem Wasser, aber sehr leicht in Alkohol und Aether. Sie bildet neutrale und saure Salze, die beinahe alle in Wasser löslich sind.

Die Phthalsäure verhält sich zur Benzoesäure wie diese selbst zum Benzol:



Erhitzt man Phthalsäure mit überschüssigem Kalk, so destillirt in der That reines Benzol. Aber wenn mit vieler Vorsicht operirt wird, kann die Umwandlung im intermediären Stadium eingehalten und aus Phthalsäure Benzoesäure dargestellt werden.

Diese Reaction wurde vor einigen Jahren in der Fabrik Laurent und Castelhaiz in Paris praktisch ausgeführt, um die, nach Depouilly's Verfahren bei der Darstellung von Chloro- $\alpha$ -naphthalinsäure, als Nebenproduct erhaltene Phthalsäure zur Bereitung von Benzoesäure zu benutzen.

Man kann auf zweierlei Art operiren:

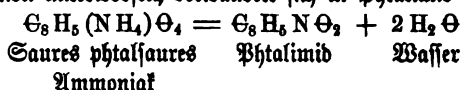
1) Die Phthalsäure wird durch Neutralisation mit Kalk in neutralen phthalsäuren Kalk verwandelt: 1 Aeq. trockner phthalsäurer Kalk wird genau mit 1 Aeq. Kalkhydrat vermischt und das Gemenge bei Luftabschluß vorsichtig einige Stunden lang einer Temperatur von  $330$  bis  $350^\circ$  ausgesetzt, wodurch kohlen-saurer Kalk und benzo-saurer Kalk entsteht.

Dieser letztere wird mit kochendem Wasser ausgezogen, die Lösung filtrirt und mit Salzsäure übersättigt, worauf die Benzoesäure sich schön krystallinisch niederschlägt.

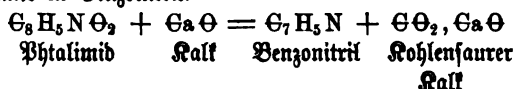
Jedoch bietet bei Arbeiten im Großen das Einhalten der richtigen Temperatur zur vollständigen Umwandlung ziemliche Schwierigkeiten.

2) Das zweite Verfahren beruht auf folgenden Reactionen:

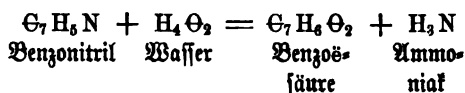
Phthalsäure mit Ammoniak neutralisirt, dann abgedampft, liefert saures phthalsaures Ammoniak, welches sehr löslich in Wasser ist und in mit Pyramiden zugespitzten Prismen oder in hexagonalen Tafeln krystallisirt. Dieses Salz, der trocknen Destillation unterworfen, verwandelt sich in Phthalimid und Wasser:



Das Phthalimid ist in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem Wasser und in Weingeist leichter auflöslich. Es ist durch seine außerordentliche Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet und wird aus der heißen wässrigen Lösung in prachtvollen, langen, feinen weißen Nadeln erhalten. Mit Kalk destillirt, verwandelt sich das Phthalimid in Benzonitril.



Wird nun das flüchtige, bei 191° siedende Benzonitril mit Kali- oder Natronlauge längere Zeit gekocht, so verwandelt es sich unter Ammoniakentwicklung in benzoësäures Salz, aus dessen Lösung durch Salzsäure die Benzoesäure niederschlagen wird:



Da die technische Anwendung der Chloro-*naphthalin*säure zu keiner Bedeutung gelangt ist, so hat natürlich auch die davon abhängende Verwandlung von Phthalsäure in Benzoesäure keine industrielle Wichtigkeit erzielt.

Es sei hier noch erwähnt, daß bei der Oxydation von Naphthalin mit Chromsäure oder mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali sich manchmal ein schön rother Farbstoff erzeugt, welcher von Laurent Carminnaphtha genannt wurde. Dieser Farbstoff, über welchen nicht viel Näheres bekannt, ist eine schwache, in Wasser beinahe unlösliche, in Essigsäure und Alkohol leichter lösliche Säure, die mit Alkalien gelbrothe, in Wasser lösliche Verbindungen eingeht und ungebeizte Seide oder Wolle orange oder violettroth färbt.

Wenn man die so zahlreichen Farbenreactionen des Naphthalins und seiner Derivate überseht, so wäre man a priori sehr geneigt zu denken, daß dieser Körper für die Technik eine große Bedeutung haben müßte. Dies ist aber, wenigstens bis zum jetzigen Augenblicke, durchaus nicht der Fall. Mit Ausnahme des

Martinsgelb und des Rosonaphthalins oder Naphthalinroths, welche überdies in der Industrie keine sehr hervorragende Rolle spielen, sind alle anderen Farberivate des Naphthalins so zu sagen ohne Anwendung geblieben und nur versuchsweise hier und da benutzt oder vielmehr probirt worden.

Die Hauptursache liegt darin, daß die Naphthalinfarben, mit Ausnahme der zwei eben angeführten, entweder nicht Glanz, Reinheit und Frische genug besitzen, oder dem Lichte und den atmosphärischen Einflüssen nicht besonders widerstehen, oder endlich im Vergleich mit den mit ihnen concurrirenden analogen Anilinfarben zu theuer zu stehen kommen.

Indessen ist jedenfalls zu bemerken, daß das Naphthalin durchaus noch nicht das letzte Wort gesprochen und daß es noch ein reiches Feld für forschende Bearbeitung darbietet. Zwar ist von den eigentlichen Naphthalinderivaten wenig zu erwarten, desto mehr aber von den Naphthylamin-, Naphthol- und Naphthochinonderivaten und von den zusammengesetzteren Farbstoffen, die aus denselben in Verbindung mit Benzol und Anilinderivaten entstehen können.

Naphthalin steht zwischen Benzol und Anthracen, und es wäre gar nicht unmöglich, daß die nächste Zeit uns die künstliche Bildung von Naphthalinfarben kennen lehre, welche, zwischen den Krapp- und Anilinfarben stehend, mit der Aechtheit der ersten die Schönheit und den Glanz der zweiten vereinigen.

---

## Fünftes Capitel.

## Anthracen und seine Derivate.

170 Während die Geschichte des Benzols, des Anilins und ihrer farbigen Derivate, sowohl in wissenschaftlicher als in praktischer Hinsicht beinahe als abgeschlossen angesehen werden kann, während Phenol und Naphhtalin mit ihren Derivaten nur mit Mühe eine bescheidene Stellung in der Industrie sich erkämpfen, trotz der großen Fortschritte, welche ihre Theorie seit einer Reihe von Jahren gemacht hat, sehen wir einen neuen Ankömmling, das Anthracen, wie vor Zeiten das Anilin, in einer seiner Transformationen, sogleich die allgemeine Aufmerksamkeit auf sich ziehen und für die Industrie eine Bedeutung gewinnen, welche der des Fuchsin in nichts nachzustehen berechtigt ist.

Wie das Anilin war das Anthracen schon längere Zeit bekannt, aber nur als eine rein wissenschaftliche, chemische Substanz, von sogar ziemlich untergeordnetem Interesse, bis Gräbe und Liebermann die schöne Beobachtung machten, daß der Hauptfarbstoff des Krapps, das Alizarin, nicht der Naphthalinreihe, wie man allgemein annahm, sondern der Anthracenreihe angehöre, und von dieser Thatsache ausgehend mit großem Scharfsinn und mit einer von tiefer Einsicht in das Wesen der chemischen Reaction zeugenden Kenntniß die so höchst wichtige Entdeckung der Verwandlung des Anthracens in Alizarin verwirklichten. Die Darstellung des künstlichen Alizarins ist also weder dem Zufall noch der Beobachtung einer nicht vorhergesehenen Reaction zu verdanken; sie ist im Gegentheil das Resultat der Fortschritte der Wissenschaft; sie wurde vorhergesehen, consequent verfolgt und auch richtig gefunden.

Eine andere große Verschiedenheit zwischen der Darstellung des Fuchsin aus Anilin und der des künstlichen Alizarins aus Anthracen ist noch hervorzuheben. Während Anilin mit der größten Leichtigkeit und in den mannigfaltigsten Verhältnissen sich in Fuchsin verwandelt, ist die Darstellung des Alizarins aus Anthracen von sehr delicateser Natur und sehr schwierig auszuführen.

Bei dieser Gelegenheit bewährte sich auch, was schon so oft beobachtet wurde, wenn es sich um die Darstellung von Substanzen handelte, welche eine bedeutende industrielle Anwendung gefunden haben:

Die Proceße, anfangs äußerst verwickelt und kostspielig, haben sich nach und nach vereinfacht und sind viel wohlfeiler geworden; die Anwendung theurer Reagentien ist umgangen, das Rohmaterial wird in größerer Menge und billiger producirt, die Apparate sind mehr und mehr ihrem Zwecke entsprechend.

Indessen kann nicht geleugnet werden, daß bis zum jetzigen Augenblicke das Anthracen noch immer zu theuer zu stehen kommt und überdies seine Umwandlung in Alizarin noch stets zu den nicht leicht auszuführenden chemischen Versuchen gehört; hierin liegt wohl der Grund, warum bis zur Stunde das künstliche Alizarin dem Krapp und den aus ihm dargestellten Extracten, also auch dem natürlichen Alizarin und Purpurin, noch nicht eine größere und gefährlichere Concurrenz gemacht hat. Wenn man bedenkt, von welcher Wichtigkeit der Krapp und seine Präparate für die Färberei und den Zeugdruck sind, erkennt man leicht, welche Zukunft für die Industrie der Darstellung des künstlichen Alizarins noch in Aussicht steht.

Eine kurze Uebersicht der Geschichte des Anthracens wird daher nicht ohne einiges Interesse sein.

Das Anthracen wurde schon 1832 von Dumas und Laurent unter den bei höherer Temperatur übergehenden Producten der Destillation des Steinkohlentheers aufgefunden. Sie erhielten eine weiße krystallinische Substanz, bei 180° C. schmelzend, bei einer 300° C. übersteigenden Wärme destillirend, durch Abkühlung in farblosen, verbogenen Blättchen sich condensirend. Bei der Analyse ergaben sich Zahlen, welche der Zusammensetzung des Naphthalins entsprachen. Auch wurde diese Substanz von ihnen Paranaaphthalin benannt.

Später änderte Laurent diesen Namen in den von Anthracen um, von dem er zugleich mehrere Derivate bekannt machte. Eins dieser Derivate war augenscheinlich nichts anderes als das Dyanthracen oder Anthrachinon.

Erst im Jahre 1857 beschrieb wieder Prof. Frisjsche einen Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_{22}H_{10} = C_{14}H_{10}$ , welchen er ebenfalls aus dem Theer gezogen, der bei 210 bis 212° C. schmolz und dessen große Aehnlichkeit mit Laurent's Anthracen er hervorhob.

Im Jahr 1862 publicirte Anderson eine größere Arbeit über das Anthracen und seine Hauptderivate, besonders das Dyanthracen. Er bestätigte die Identität von Frisjsche's Kohlenwasserstoff,  $C_{14}H_{10}$ , mit Laurent's Anthracen.

Im Jahre 1866 zeigte Limpricht, daß Anthracen sich bildet, wenn Chlorbenzyl durch Wasser bei 180° C. zerlegt wird. In demselben Jahre begann Berthelot seine prachtvollen Arbeiten über den Einfluß der Wärme auf die Kohlenwasserstoffe, über ihre Bildung, Eigenschaften und Constitution.

Er beleuchtete die Umstände, in welchen Anthracen sich bildet, wenn Toluol, oder ein Gemenge von Styrol und Benzol, oder von Benzol und Aethylen durch eine rothglühende Röhre geleitet werden; er beschrieb die Extraction des Anthracens aus dem Steinkohlentheer, seine Reinigung, seine Eigenschaften und bestätigte Anderson's Resultate.

Im folgenden Jahre erschienen neue Publicationen von Frisghe und Verthelot, welche die früheren Angaben vervollständigten.

Bis dahin hatte das Anthracen nur wissenschaftliches Interesse erregt, als aber im Jahre 1868 Gräbe und Liebermann herausfanden, daß das Alizarin ein Anthracenderivat sei und noch vielmehr als dieselben Chemiker ein, wenn auch complicirtes, schwierig auszuführendes und kostspieliges Verfahren entdeckten, um künstliches Alizarin aus Anthracen darzustellen, da wendete sich diesem Kohlenwasserstoffe die allgemeine Aufmerksamkeit zu und von dieser Zeit an wurden Anthracen, seine Derivate und das künstliche Alizarin Gegenstände zahlreicher, mehr oder weniger bedeutender und tiefeingehender Arbeiten und Untersuchungen.

Die bisher ziemlich geheim gehaltenen verbesserten Verfahren der Darstellung des künstlichen Alizarins kamen nach und nach zur Kenntniß des Publicums. In England hielten ausgezeichnete Chemiker wie Perkin, Roscoe, Calvert öffentliche Vorträge über die Anthracenindustrie; die industrielle Bereitung und Darstellung des Anthracens wurde von Greiff, Gessert und Schuller besprochen; vergleichende Färbeversuche mit künstlichem und natürlichem Alizarin sind von den Mühlhauser Chemikern, von Young, Volley und E. Kopp angestellt worden; Perkin, Böttger, Petersen, Wartha und andere studirten die Verwandlungen und gefärbten Derivate des Anthrachinons. Aber die ausgebehntesten und vollständigsten und sowohl in theoretischer als praktischer Hinsicht wichtigsten Arbeiten haben wir Gräbe und Liebermann zu verdanken, deren Hauptabhandlung im 7ten Supplementbände der Annalen der Chemie und Pharmacie veröffentlicht wurde. Indessen ist die Geschichte des Anthracens noch keineswegs als abgeschlossen zu betrachten. Eine Menge von Derivaten und von Reactionen sind noch gründlicher zu untersuchen, und auch über die Darstellung des künstlichen Alizarins ist sehr wahrscheinlich noch nicht das letzte Wort gesprochen worden.

### Darstellung und Reinigung des Kohlanthracens.

171 Anthracen kommt, wie es von Dumas, Laurent und Anderson bewiesen worden, in den letzten Destillationsproducten des Steinkohlentheers vor.

Steinkohlentheer in üblicher Weise destillirt, liefert im Durchschnitt per Tonne = 1000 Kilogramm oder 900 Liter, ungefähr 13 bis 14 Liter ammoniakhaltiges Wasser, 29 bis 30 Liter benzolhaltige sehr leichte Oele, 90 bis 100 Liter leichte Oele, welche auf Brennnaphtha verarbeitet werden und noch ein wenig Benzol enthalten.

Wenn dann die Destillation unterbrochen wird, so bleibt in der Theerblase der sogenannte Asphalt, das heißt, eine selbst nach dem Erkalten noch dickflüssige, schwarze Masse, aus den schweren Oelen und dem sogenannten Pech bestehend. Wird im Gegentheil, wie es gewöhnlich geschieht, die Destillation fortgesetzt, so kann man noch 300 bis 312 Liter schwere Oele erhalten (Kreosotölle). Der Rückstand in der Blase ist dann noch flüssig genug um heiß abgelassen werden zu können, aber er gesteht beim Erkalten zu einer schwarzen, glänzenden, spröden,

festen Masse, „das harte Pech“, welche erst bei erhöhter Temperatur erweicht und in offenen Waggonen unverpackt im Sommer versandt werden kann.

In vielen Fällen destillirt man nur so weit, um 190 bis 200 Liter schwere Oele zu erhalten. Dann ist der Rückstand der Blase „weiches Pech“, ein Mittelglied zwischen Asphalt und hartem Pech. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und hart, doch nicht so spröde wie das harte Pech, sondern etwas biegsam. Bei der geringsten Temperaturerhöhung wird es weich und plastisch wie Wachs und in der Hitze des Sommers zerfließt es, so daß es nur im Winter ungepackt verschickt werden kann.

Die schweren Oele bestehen aus öligen, flüssigen Kohlenwasserstoffen, aus Naphthalin, Phenol, Cresol und ähnlichen Producten und enthalten überdies mehr oder weniger Anthracen.

Wegen der Ausscheidung von Naphthalin und Anthracen in der Kälte haben sie oft eine butterartige, schmierige Consistenz; ihre Farbe ist anfangs gelb oder gelblichgrün, geht aber nach und nach beim Zutritt der Luft in ein immer dunkler werdendes Braun über.

Die Destillation der schweren Oele kann, besonders wenn es auf die Bereitung von Schmieröl und von Anthracen abgesehen ist, zweckmäßig in 2 oder 3 Perioden zertheilt werden.

Die als Schmiermittel untauglichsten Substanzen, Naphthalin, Phenol, Cresol sind die relativ flüchtigsten und gehen zuerst über.

Anthracen im Gegentheil zeigt sich erst in der letzten Periode der Destillation. Die Erscheinungen, die bei dieser fractionirten Destillation beobachtet werden, sind darum folgende.

Anfangs wird das warm übergehende Destillat, wenn man eine kleine Probe in einem flachen Gefäße erkalten läßt, eine Ausscheidung von krystallinischem Naphthalin erkennen lassen.

So lange dies stattfindet wird das Oel besonders aufgefangen. Es dient zur Imprägnation und Conservirung des Holzes, wozu es wegen seines hohen Phenol-(Carbolsäure-)gehaltes besonders tauglich ist.

Bleibt das Destillat ganz flüssig, so wird es als flüssiges Schmieröl in einem anderen Recipienten gesammelt.

Nach einiger Zeit beobachtet man, daß das Destillat beim Erkalten nicht mehr flüssig bleibt, sondern eine dickliche breiige Consistenz (diesmal durch Ausscheidung von Paraffin) annimmt. Es wird nun wieder besonders aufgefangen, und wegen seiner gelblich grünen Farbe als grünes Schmierfett (green-grease) zu etwas höheren Preisen verkauft.

Das grüne Schmierfett, welches schwere Oele, etwas Naphthalin und circa 20 Proc. Anthracen enthält, bildet bis jetzt das Hauptmaterial der Anthracenbereitung und wird nach J. Geffert in Elberfeld am zweckmäßigsten auf folgende Weise verarbeitet.

Die breiige Masse bringt man zunächst auf eine Centrifugalmaschine, um das beigemischte Oel möglichst abzuschleudern. Den Rückstand, der noch immer sehr viele Oele enthält, erwärmt man auf circa 40° C. und bringt ihn in eine starke hydraulische Presse, welche womöglich wie die Delmpresse heizbare Platten hat. Hier

wird der größte Theil der Dese entfernt und das in Kuchen zurückbleibende, rohe Anthracen enthält nun circa 60 Proc. reines Anthracen. Ebenso kann man sich zur Darstellung des Rohanthracens mit Vortheil einer Filterpresse bedienen: man giebt die bis auf 30 bis 40° C. erwärmte, breiige Masse in den Montejus und preßt ihn in die Filter und erhält so direct ein Product von circa 60 Proc. Reingehalt. Die Anwendung einer Filterpresse ist besonders zu empfehlen zur Verarbeitung von Dese, welche nur wenig Anthracen enthalten und die noch so dünnflüssig sind, daß sie nicht auf die Centrifuge gebracht werden können. Das so erhaltene, rohe Anthracen bildet eine grünliche, ziemlich trockne Masse. Zur weiteren Reinigung wird dieselbe mit leichtem Theeröl oder Petrolnaphta behandelt, ausgekocht und erkalten lassen, oder durch Durchsickernlassen extrahirt. Das leichte Del löst noch das wenige in dem Rohanthracen enthaltene Naphthalin sowie den Rest des schweren Dels und zurück bleibt reines Anthracen, welches mit Naphta genetzt ist. Dieses wird ausgeschleudert, in einen Kessel gebracht, und bis zum Schmelzen erhitzt. Die letzten Reste des leichten Dels destilliren alsdann und es bleibt eine grünlichweiße, paraffinartige Masse von schönkrystallinischem Bruche, welche circa 95 Proc. reines Anthracen enthält, und bei 205 bis 208° C. schmilzt. Durch Sublimation dieses Productes erhält man das reine Anthracen in kleinen, weißen Blättchen, welche einen Schmelzpunkt von 210° bis 213° C. zeigen, und  $\frac{3}{4}$  bis 1 Proc. des rohen Steinkohlentheers ausmachen.

Um käufliches Anthracen, sowie Green Grease u. auf seinen Gehalt an reinem Anthracen zu untersuchen und seinen Werth zu bestimmen, hat sich die folgende Methode bewährt. Zunächst mache man eine Schmelzpunktbestimmung des fraglichen Products, wodurch man einen gewissen Anhalt für seine Beurtheilung gewinnt. Zur Untersuchung genügen 5 bis 10 Gramm, man legt dieselben zwischen dicke Schichten Filtrirpapiers und bringt sie zwischen vorerst erwärmten Platten in die Presse.

Das auf den Filtern zurückgebliebene Anthracen wird, nachdem es tüchtig gepreßt, abgewogen.

Das mit einer bestimmten Menge Alkohol abgekochte Anthracen wird, nachdem es erkalte, filtrirt, mit kaltem Alkohol nachgewaschen, getrocknet und alsdann als reines Anthracen bestimmt. Zur Controle wird gewöhnlich noch eine Schmelzpunktbestimmung des gereinigten Productes vorgenommen, die fast immer 210° C. ergibt. Bei einiger Uebung liefert diese Methode sehr gute Vergleichszahlen und ist zur Werthbestimmung resp. Controle sehr zu empfehlen.

Es ist auch Schwefelkohlenstoff zur Reinigung des Anthracens vorgeschlagen worden, doch eignet er sich nicht besonders gut dazu, weil das Anthracen sich in demselben zu leicht löst. Es lösen in der Kälte:

100 Thle. Alkohol . . . .	0,6 Thle. Anthracen
100 " Benzol . . . .	0,9 " "
100 " Schwefelkohlenstoff .	1,7 " "

Bei obiger Zusammenstellung wird vorausgesetzt, daß die Destillation des Theers nur bis zu der für die Briquettesfabrikation gangbaren Consistenz des Peches getrieben werde. Die Destillate enthalten dann kaum Producte, die über



das Anthracen hinausgehen. Wird das Destilliren des Peches noch weiter fortgesetzt, so erhält man viel feste Substanz und anthracenhaltige Producte, die aber auch zugleich höhere Kohlenwasserstoffe enthalten, welche sich schwer vom Anthracen trennen lassen und für die späteren Operationen der Farbstoffbereitung schädlich sind. Dies gilt besonders von dem hier auftretenden Chrysen, welches durch seine Schwerlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff, obgleich nur sehr schwierig, von dem Anthracen getrennt werden könnte.

Geffert ist übrigens der Ansicht, daß die Beimischung von Chrysen vorläufig nicht zu befürchten ist, da das Pech eines der wesentlichsten Producte der Theerdestillation bildet und größtentheils als weiches Pech verlangt wird.

Dr. Greiff, welcher die, bei der Theerverarbeitung als letztes Destillat erhaltene schmutzig grünliche Masse ungefähr auf dieselbe Weise behandelt, glaubt indessen, daß in Bezug auf die Reinheit des Productes sich die Verhältnisse günstiger gestalten, wenn man zur Darstellung des Anthracens Asphalt oder weiches Pech verwendet. Wenn das Pech in eisernen Kesseln erhitzt wird und man dafür sorgt, daß die abgehenden Dämpfe keinen Widerstand finden, so erhält man ein Sublimat von Anthracen. Am besten verfährt man in der Weise, wie bei der Sublimation des kohlen sauren Ammoniake oder des Salmiake. Das so erhaltene Anthracen soll leichter zu reinigen sein, als das aus den schweren Oelen erhaltene, aber das zurückbleibende Pech ist nun viel härter und spröder geworden und weniger verkäuflich.

Erhitzt man zu lange und zu stark, so bleibt Kohle zurück und das Anthracen ist mit Chrysen, Pyren, Benzerythren mehr oder weniger verunreinigt.

E. Kopp hat die Bereitung des Anthracens aus dem Steinkohlentheer und besonders aus dem weichen Pech eingehender untersucht. Die Destillation des Theers soll nur bis zu dem Punkte getrieben werden, wo das weiße Naphthalin und Phenol übergegangen sind und die schweren Oele noch flüssig bleiben, also ungefähr 120 bis 150 Liter schwere Oele pr. Tonne Theer erhalten worden sind. Diese enthalten dann nur Spuren von Anthracen; das meiste ist in dem weichen Pech zurückgeblieben.

In diesem weichen Pech (aus der Turiner Gasfabrik herkommend) hat Kopp ziemlich bedeutende Mengen Anthracen (4 bis 6 Proc.) gefunden, so daß es sich bei dem jetzigen Preise dieses Körpers gewiß verlohnen würde, das Pech zu opfern, um aus ihm das Anthracen und einige andere Producte zu gewinnen. Um eine möglichst große Ausbeute zu erreichen, sind einige Vorsichtsmaßregeln unumgänglich nothwendig.

Das Destillationsgefäß muß mehr breit als tief sein; die Destillation darf nicht zu schnell betrieben werden.

Das Rohr zum Abzug der Dämpfe soll größere Dimensionen haben, nur  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Decimeter über dem Niveau des siedenden Peches in das Destillationsgefäß einmünden und dann sogleich sich abwärts neigen, so daß die schweren Dämpfe beinahe nicht zu steigen haben, sondern leicht ausfließen und sogleich niedersinken. Das Abkühlwasser muß gleich von Anfang gut warm und später selbst kochend sein.

Außerdem muß besonders gegen das Ende das Abfließen der Dämpfe noch durch einen überhitzten Dampf oder Gasstrom erleichtert und befördert werden.

Der Wasserdampfstrom hat vor dem Gasstrom den Vortheil, daß er condensationsfähig ist und dadurch die Condensation der schweren Kohlenwasserstoffdämpfe in nichts beeinträchtigt.

Indessen verdichten sich diese mit solcher Leichtigkeit, daß auch ein Gasstrom, wenn er nur nicht zu stark ist, für die Condensation der Dämpfe kein merkliches Hinderniß ist.

Als Gasstrom kann man Luft oder besser noch, um jede Gefahr von Entzündung oder Explosion zu vermeiden, ein Gemenge von Kohlenoxyd und Stickstoff anwenden, welches einfach dadurch erhalten wird, daß man die Luft zuerst durch eine Art Ofen oder durch eine glühende gußeiserne Röhre, beide mit Holzkohlen angefüllt, streichen läßt.

Die Destillation des weichen Peches wird auf folgende Art geleitet. Die eiserne Blase (für Operationen in nicht zu großem Maßstabe) wird mit geschmolzenem Pech gefüllt, während zu gleicher Zeit angefeuert wird. Sowie die eigentliche Destillation beginnt, mäßigt man das Feuer, um das Uebersteigen (welches jedoch nicht leicht zu befürchten ist) zu verhüten. Wenn eine gewisse Quantität schweres Del übergegangen, läßt man durch eine verticale und bis zur Hälfte der Höhe in das Pech eintauchende Röhre, welche durch den gewölbten Deckel der Blase durchgeht und von Außen geschlossen und geöffnet werden kann, dasselbe Volumen geschmolzenes Pech nachfließen, um das Niveau in der Blase ziemlich constant zu erhalten. Man läßt auf diese Art nach und nach, halb soviel Pech nachfließen als die Blase am Anfang enthielt.

Zu gleicher Zeit läßt man den überhitzten Dampf oder den seines Sauerstoffs beraubten Luftstrom entweder unmittelbar über der Oberfläche des siedenden Peches oder selbst in dasselbe einströmen.

Man bewirkt so ein mechanisches Fortreißen und Entführen der Anthracendämpfe, welche sich theils geschmolzen, theils als krystallinisches Sublimat condensiren.

Natürlich darf die Heizung der Blase nicht zu heftig sein, um ein Anbrennen des Peches am Boden zu verhüten und zugleich den Gang der Destillation besser beobachten zu können. Es muß besonders sehr darauf Acht gegeben werden, daß nicht zu viele gelbrothe Dämpfe von Chrysen, Pyren und Brenzerhythen mit überdestilliren, welche die spätere Reinigung des Anthracens sehr erschweren würden.

Man könnte beinahe sagen, daß gegen das Ende die Destillation eben so sehr Sublimation als eigentliche Destillation sein soll.

Der Blasenrückstand wird in den meisten Fällen noch flüssig genug sein, um auf die gewöhnliche Art heiß abgelassen werden zu können.

Sollte er ausnahmsweise zu dickflüssig dazu sein, so wäre es gewiß nicht schwer, den ganzen Apparat auf solche Weise einzurichten, daß die Destillationsröhre geschlossen werden könnte und so durch den einströmenden Dampf oder die eingeleitete Luft ein gewisser Druck ( $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre) in der Blase hervorbracht würde, welcher das Ausfließen des Peches wesentlich beförderte.

Wollte man das Steinkohlentheerpech bis zur Verkokung erhitzen, könnte dies nicht in einer eisernen Blase stattfinden, theils wegen der großen Schwierigkeit, den Koks herauszubringen, mehr aber noch wegen der sehr schnellen Abnutzung und Zerstörung des Metalles der Blase.

Es mülste entweder in Retorten aus feuerfestem Thone von der Art der Gasretorten, oder viel zweckmäßiger in Muffelöfen geschehen, welche nicht nur billiger als die Retorten sind, aber auch viel größere Quantitäten auf einmal zu verarbeiten erlauben.

Diese Öfen bestehen aus einem Gewölbe auf einem Herde aufsitzend, unter welchem Feuerzüge hinlaufen.

Ein solcher Ofen hat z. B. 5 Meter Länge, 2 Meter Breite und eben soviel Höhe bis zum Scheitel des Gewölbes.

Der Feuerplatz liegt an einer der Stirnseiten des gewölbten Raumes und die Züge gehen in der Richtung der Schmalseiten abwechselnd hin und her und setzen sich an der andern Stirnseite in den Zugcanal zum Schornstein hin fort. Die Arbeitsöffnung befindet sich auch an einer der Stirnseiten, und wird vor dem Anzünden des Feuers gemauert, nachdem vorher ein gußeiserner Rahmen mit Schiebthüren eingesezt worden ist.

In der Mitte des Ofengewölbes befindet sich eine runde Oeffnung, durch welche der Muffelofen mit Pech beschickt und welche nachher wieder genau verschlossen wird.

Das Pech kann entweder in Stücken oder in flüssigem Zustande in den Ofen eingebracht werden. In diesem letztern Falle wird es in einem großen eisernen Behälter geschmolzen, welcher über dem Ofen eingesezt ist, und durch die von den Canälen strömende Feuerluft, bevor diese in das Kamin zieht, vorgewärmt wird. Nöthigenfalls kann auch das Schmelzen des Peches durch eine besondere Feuerung bewerkstelligt werden.

Beinahe am höchsten Theile des Gewölbes, in der verticalen und flachen Stirnseite, an der Seite, welche dem Feuerplatz entgegengesetzt ist, befindet sich eine ziemlich große, runde Oeffnung mit eingeseztem eisernen Rohr, durch welches der Abzug der condensirten Dämpfe stattfindet. Zur Abkühlung genügt bei hinlänglicher Länge des Rohrs die Einwirkung der äußern Luft; jedoch erleichtert man die Condensation und kann die Röhre verkürzen durch Anwendung von zuerst warmem, dann kochendem Kühlwasser. Eine Zweigröhre führt die nicht condensirten Dämpfe und die brennbaren Gase unter den Feuerrost, wo sie verbrannt werden.

Gegen das Ende der Destillation, was durch das Erkalten der Condensationsröhre angezeigt wird, läßt man das Feuer ausgehen.

Einige Zeit nachher öffnet man mit Vorsicht die schon erwähnte eiserne Schiebthür, nachdem ein Theil der Vermauerung entfernt und das Condensationsrohr verschlossen worden. Die schweren Dämpfe im Innern der Muffel fangen Feuer und verbrennen. Ohne diese Vorsicht würde der Kofe noch immer einige pechartige Theile zurückhalten, während er so ganz rein zurückbleibt.

Das Feuer im Innern des Muffelofens hört nach Verbrennung der Dämpfe auf, weil zu wenig Luftzutritt da ist, um auch den Kofe zu verbrennen.

Bald darauf wird die Arbeitsöffnung völlig aufgebrochen, der Kofe noch glühend ausgezogen und mit Wasser abgelöscht. Er giebt ein schönes, hartes, poröses Product ab, welches beinahe frei von Schwefelverbindungen und Asche ist, und vielfache nützliche Verwendung findet.

172 In Lunge's Destillation und Verarbeitung des Steinkohlentheers, Seite 62 (Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1867), findet sich folgende Beschreibung eines Muffelofens zur Verkokung von Theerpech, welcher mit den oben angegebenen, leicht anzubringenden Veränderungen, sehr wohl für unsere Zwecke benutzt werden kann.

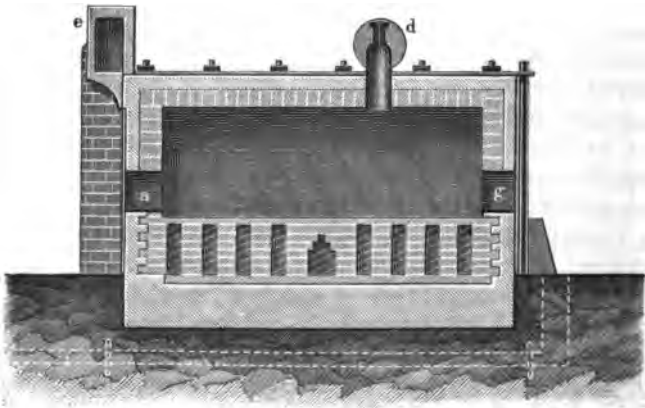
Fig. 64 zeigt einen Längsdurchschnitt durch zwei mit dem Rücken gegeneinander gebaute Ofen; durch diese Bauart spart man an Mauerwert und Eisen.

Fig. 64.



Der Schnitt ist in zwei verschiedenen Verticalebenen geführt. In beiden Ofen sieht man eine der Arbeitsthüren *a*; in dem rechts liegenden den Feuerrost und Aschenfall *b*; in der linken einen Zugcanal mit seiner Fußöffnung *c* und dem eisernen Dampfabführungsrohre *d*. Fig. 65 giebt einen auf Fig. 64 senkrechten Querschnitt durch einen Ofen, und zeigt die verschiedenen unter der Sohle hin-

Fig. 65.



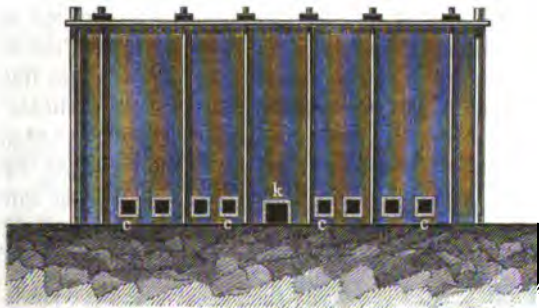
laufenden Züge; man bemerkt den Rauchfang *e* über der Arbeitsthür *a*, und die entgegengesetzte Arbeitsthür *g*, deren Niveau etwas tiefer liegt, zu einem später zu erwähnenden Zwecke. Fig. 66 giebt einen Seitenanriß der beiden Öfen und zeigt, wie sie ganz in Eisenplatten gebunden und durch Antersäulen und Zugstangen

Fig. 66.



zusammengehalten sind; auch sieht man hier deutlich den Schlot *e* über den Arbeitsthüren, welcher links im Durchschnitte gezeichnet ist; er steht durch den abwärts führenden Zug *h* in Verbindung mit dem unterirdischen Zugcanale *i* für die Feuerung, und dient dazu, in einem gewissen Stadium der Arbeit den aus den Arbeitsöffnungen strömenden Rauch einzusaugen und abzuführen. Fig. 67 ist ein Endaufriß und zeigt die Feuerungsöffnung bei *k* und die Reinigungslöcher der Züge bei *c*. Fig. 68 ist ein Grundriß in zwei verschiedenen Höhen genommen, einmal oberhalb und einmal unterhalb der Ofensohle. Man sieht in einem Ofen, wie die Züge unter dem Ofen verlaufen; links ist der Schnitt auch etwas tiefer

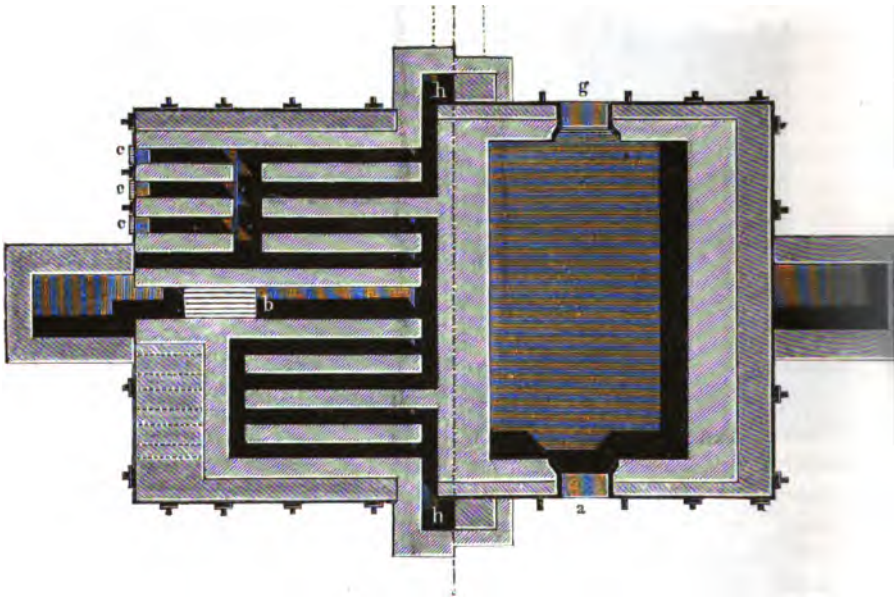
Fig. 67.



genommen, um die Reinigungsöffnungen *cc* mit ihren eisernen Klappen zu zeigen. In allen Zeichnungen wird man die eiserne Armatur, das Mauerwerk aus gewöhnlichen Ziegeln und das Chamottemauerwerk unterscheiden.

Jeder Ofen wird durch die Seitenthüren mit 2 Tonnen Pech belastet, welche darauf mit Eisenplatten verschlossen und wie die Gasretortendeckel verkittet und

Fig. 68.



verschraubt werden. Da das Feuer schon vorher 'angezündet' war und der Ofen noch heiß von der vorangegangenen Operation ist, so erscheinen bald flüchtige Producte, welche durch das Rohr im Ofengewölbe entweichen können. Sie werden von da durch ein 90 Fuß langes, der Luft ausgesetztes Eisenrohr weiter geleitet, condensiren sich auf diesem Wege und sammeln sich in einem Behälter, in welchen das Kühlrohr mündet. Das zuerst erscheinende Del ist ähnlich den letzten Portioneu des schweren Deles aus der Theerblase, die darauf folgenden Portionen aber werden mehr schleimig, sehr dunkel und haben ein brenzliches Aussehen. Gegen das Ende der Destillation hin, welche im Ganzen gegen 12 Stunden dauert, erscheinen gelbe Dämpfe in großer Menge, welche sich theilweise zu einer sehr dicken, klebrigen Masse condensiren; zuweilen geben sie eine rothgelbe, pulvrige Substanz, welche, der Luft ausgesetzt, bald weich und klebrig wird. Dies scheint das Chrysen oder Pyren zu sein, was aber noch näherer Untersuchung bedarf. Nach 12 Stunden sind alle flüchtigen Bestandtheile ausgetrieben; die Thüren werden dann entfernt, und da sie sich in verschiedenen Höhen befinden, so entsteht ein Luftstrom in dem Ofen, welcher die kohlige Substanz verbrennt, die sich am Gewölbe und an den

Seiten des Ofens angelegt hat. Beim Oeffnen der Thüren bringt dicker Rauch hervor, welcher durch den in der Zeichnung sichtbaren Schlot *e* in den unterirdischen Zugcanal abgeführt wird. Der kalte Luftstrom bewirkt, daß die auf der Ofensohle befindliche Kokeschicht in Stücken zersplittert; dies wird von dem Arbeiter noch durch eiserne Werkzeuge unterstützt, und dann der Koke noch glühend aus dem Ofen gezogen. In Berührung mit der Luft erkaltet er sofort und seine große Dichtigkeit macht, daß der Verbrennungsverlust sehr unbedeutend ist. Er hat ein eigenthümliches Aussehen, indem er voll von kleinen blasigen Höhlungen ist, welche durch das Entweichen der Gase aus der teigigen Masse entstehen. Die durch die Verbrennung der kohligen Substanz beim Oeffnen des Ofens erzeugte Hitze erhält ihn glühend und bewirkt, daß man für die nächste Operation nur sehr wenig Brennmaterial braucht. Aus 100 Thln. Pech erhält man 25 Thle. Kokeöl oder Pechöl und 50 Thle. Koke; 25 Proc. gehen verloren. — Wegen der Schwierigkeiten, die die Verarbeitung eines Chrysen, Pyren und höher siedender Kohlenwasserstoffe enthaltenden Anthracens darbietet, wird es wohl stets nöthig sein, die bei der Vertokung des Pechs erhaltenen Oele einer Redestillation oder Rectification zu unterwerfen.

Da selbst reines Anthracen beim Destilliren theilweise zersetzt wird, muß die Redestillation ebenfalls mit Hülfe eines überhitzten Dampfstromes oder sauerstofffreien Gasstromes bewerkstelligt werden.

Hierbei ist sehr darauf Acht zu geben, daß die Operation unterbrochen wird, sowie die angeführten höher siedenden Hydrocarburate anfangen überzugehen. — Die Temperatur von 360 bis 380° C. sollte hierbei nicht überschritten werden, und besonders gegen das Ende die Destillation sich in eine wahre Sublimation verwandeln, welche das Anthracen nicht flüchtig, aber pulverförmig und selbst krystallinisch aus der Blase abziehen läßt.

Welches auch der Proceß sein mag, durch welchen die rohe anthracenhaltige schmierige mehr oder weniger dickflüssige Masse erhalten wurde, so muß sie noch einem Reinigungsverfahren unterworfen werden.

Dieses beruht der Hauptsache nach auf folgenden Principien:

1. Stehenlassen der schweren oder Schmieröle (*green-groase*) an einem kühlen Orte während mehreren Tagen, um dem festen krystallinischen Kohlenwasserstoff respectiv dem Anthracen Zeit zu lassen, sich möglichst vollständig auszuscheiden.

2. Filtriren der Masse, am besten durch eine Filterpresse, um das Flüssige vom Festen zu trennen. Würde einfach filtrirt, was oft unumgänglich nothwendig ist, so kann vor dem ersten Pressen ein Abschleudern durch eine Centrifugaltrommel stattfinden.

3. Zweimaliges Pressen der abgeschleuderten Masse, das erste Mal kalt, das zweite Mal bei gleichzeitigem Erwärmen auf 35° bis 40° C. und selbst 50° C. Diese Operation muß mit großer Sorgfalt ausgeführt werden, und ist besonders ein möglichst starkes, scharfes Pressen mittelst sehr kräftiger hydraulischer Pressen zu empfehlen. Die beim warmen Pressen erhaltenen Oele scheiden oft beim Stehen an einem kühlen Ort wieder etwas Anthracen aus. Nach dem Pressen soll die Masse ganz trocken, leicht zu zerreiben und zu sieben sein.

4. Waschen des fein zerkleinerten Pulvers mittelst Benzol, leichtem Petroleum-

naphtha, Nigroïn u. s. w. Es sollten zum Waschen nur sehr leichte und bei niederer Temperatur (nicht über 100° C.) siedende Kohlenwasserstoffe angewendet werden. Die höher siedenden Hydrocarburate sind zu vermeiden, nicht nur, weil sie schwerer abdestilliren sind, sondern hauptsächlich weil sie selbst in der Kälte um so viel mehr Anthracen auflösen als sie bei höherer Temperatur lösen.

Die leichten, flüchtigeren Benzine und Naphten lösen mit Leichtigkeit die flüssigen Oele, Naphtalin, Phenol u. s. w., ohne bedeutende Mengen Anthracen zugleich aufzulösen. Sollte das Auswaschen kochend geschehen sein (was oft vortheilhaft ist), so setzt sich das in der Hitze aufgelöste Anthracen beim Erkalten des Benzins oder des Petroleumnaphthas wieder ab.

5. Abschleudern oder scharfes Pressen des gewaschenen Anthracens, welches endlich noch im Wasserbade getrocknet, dann zerrieben und in den Handel gebracht wird.

Das oben angeführte Gessert'sche Verfahren, welches nicht allein auf Green-Graese, sondern auch auf anderen Rohmaterialien, wie z. B. die Abfälle und Niederschläge, welche sich nach und nach in den Behältern und Cisternen ablagern, in welchen die schweren Theeröle längere Zeit aufbewahrt werden, anwendbar ist, zeigt eine völlige Uebereinstimmung mit den gegebenen Regeln.

Bei ihrer Befolgung ist es nicht schwer, künstliche Anthracene zu erhalten, welche 70 bis 75 und selbst 80 Proc. chemisch reines Anthracen enthalten.

Leider zeigen bis jetzt die Rohanthracene des Handels, besonders die englischen, einen bei Weitem geringern Gehalt an reinem Anthracen; sehr oft kaum die Hälfte.

#### Reindarstellung des Anthracens.

173 Ist das Rohanthracen sehr unrein, so muß es zuerst destillirt werden. Was unter 330° C. destillirt, enthält wenig Anthracen. Dieses ist besonders in den condensirten Producten enthalten, welche zwischen 340 bis 380° C. übergehen.

Dieselben werden ein zweites Mal der Destillation unterworfen; wenn das in die siedende Flüssigkeit eingetauchte Thermometer 340 bis 350° C. zeigt, unterbricht man die Destillation: die in der Retorte oder Blase zurückbleibende schwärzliche Masse besteht nun größtentheils aus Anthracen.

Zu ihrer weitem Reinigung kann man sich des von Schuler angegebenen Verfahrens bedienen.

Die Retorte oder Blase wird mit einer großen tubulirten Glasglocke oder mit einem ähnlichen irdenen Gefäße, dessen Bodenöffnung mit einem feinen Drahtgitter geschlossen ist, in Verbindung gesetzt. Man erhitzt das Anthracen vorsichtig bis zum beginnenden Sieden: mittelst eines Blasbalges oder jedes andern mechanischen Mittels bläst man nun einen kräftigen Luftstrom in die Retorte. Hierbei wird das Anthracen in sehr kurzer Zeit fast vollständig rein und trocken übergetrieben. Es verdichtet sich in der Glocke als schwach gelbliche, schneeartige Masse, deren pulverige Form sie besonders leicht Oxydationsmitteln zugänglich macht. Das so erhaltene, schon ziemlich gereinigte Anthracen wird nun mit frisch destillirtem Petroleum (zwischen 120 und 150° C. siedend) kochend behandelt. Die heiß abgegoßene oder besser noch filtrirte Lösung gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche nach Abtropfung scharf ausgepreßt wird.



Die ausgepresste, beinahe trockne Masse wird wiederholt auf dieselbe Art behandelt.

Man erhält so ein Product, welches mit dem Frig'sche'schen Reagens (Lösung von Dinitroanthrachinon in Benzol oder Alkohol) behandelt, schöne rhomboïdale Blättchen, von blauer mehr oder weniger ins Violette ziehender Farbe liefert.

Dieses schon beinahe reine Anthracen wird nun noch 2 bis 3 Mal aus Alkohol umkrystallisirt, wo es dann mit dem Frig'sche'schen Reagens die charakteristischen rhomboïdalen Blättchen von rosenrother leicht ins Violette spielender Färbung giebt.

Das reine Anthracen besitzt jedoch gewöhnlich noch eine hellgelbe Färbung, welche ihm sehr fest anhängt und schwer durch Umkrystallisiren zu entfernen ist.

Dies kann jedoch nach zwei Methoden geschehen.

Erstens durch Sublimation bei möglichst niedriger Temperatur und nachheriges Waschen mit Aether, welcher die noch anhaftende gelbliche Substanz löst.

Oder durch Bleichen einer Lösung von Anthracen in heißem Benzol durch directes Sonnenlicht.

In letztem Falle scheidet sich beim Erkalten das Anthracen in farblosen Krystallen aus, welche eine prachtvolle blaue Fluorescenz besitzen.

Diese letzte Methode hat aber den Uebelstand, daß dem Anthracen leicht etwas Paranthracen beigemischt wird. Eine so weit getriebene Reinigung des Anthracens ist für die Industrie durchaus nicht nöthig; jedoch wird es jedem Fabrikanten erwünscht sein, eine Probe reines Anthracen zu besitzen, theils um es als Typus für die Beurtheilung der von ihm verwendeten, mehr oder weniger gereinigten Anthracene zu benutzen, theils um an ihm die für die Technik erforderlichen Reactionen und Anthracenderivate zu studiren.

Eigenschaften des reinen Anthracens,  $C_{28}H_{10} = C_{14}H_{10}$ .

Reines Anthracen krystallisirt in glänzend weißen Blättchen, welche rhomboïdale Tafeln darstellen, deren zwei Winkel oft abgestumpft sind, was sie als hexagonale Blätter erscheinen läßt. Sie zeigen eine schöne bläulich violette Fluorescenz. Der Schmelz- oder vielmehr Erstarrungspunkt ist bei 210 bis 213° C. Der Siedpunkt etwas höher wie 360° C., jedoch beginnt das Anthracen schon unter dem Schmelzpunkt in der Luft zu verdampfen. Die Dämpfe verbreiten einen unangenehmen, die Respirationsorgane reizenden Geruch. 174

In Alkohol und Aether ist Anthracen schwer löslich; Benzol löst es siedend ziemlich reichlich, kalt weniger. In Ligroïn ist es weniger löslich wie in Benzol.

Bei gewöhnlicher Temperatur lösen Alkohol 0,6 Proc., Benzol 0,9 Proc., Schwefelkohlenstoff 1,7 Proc. Anthracen.

Es ist unlöslich in Wasser und in wässerigen alkalischen Lösungen.

Mit Pikrinsäure bildet das Anthracen eine sehr charakteristische Verbindung, welche in schönen rubinrothen Nadeln krystallisirt. Um sie zu erhalten verfährt man auf folgende Weise.

Zuerst bereitet man sich eine bei 20 bis 30° C. gesättigte Lösung der Pikrinsäure in Alkohol oder Benzol. Diese Lösung kocht man mit einem kleinen Ueber-

schuß von Anthracen, filtrirt und läßt erkalten. Bald setzen sich die rothen Nadeln ab.

Die rothe Färbung zeigt sich auch überall, wo die gemischte Flüssigkeit verdampft, an den Rändern der Gefäße, an den Extremitäten der Glasröhre u. s. w.

Das pikrinsaure Anthracen wird durch einen Ueberschuß von Lösungsmitteln (Alkohol oder Benzol) zersetzt, die rothe Farbe geht plötzlich in die gewöhnliche gelbe der freien Pikrinsäure über.

Mit einer Lösung von Dinitroanthrachinon in Alkohol oder Benzol erwärmt, liefert das reine Anthracen röthlich violette rhomboidale Blättchen.

Anthracen löst sich in leicht erwärmter rauchender Schwefelsäure mit grünlicher Farbe. Die Lösung wird durch Wasser nicht gefällt und enthält eine Sulfanthracensäure.

Gewöhnliche Schwefelsäure verhält sich beinahe auf dieselbe Weise. Die grünliche Färbung scheint durch Spuren von salpetriger Säure hervorgerufen zu werden, indem reine Schwefelsäure das Anthracen mit gelber Farbe löst und beim Hinzusetzen von der geringsten Quantität Salpetersäure sogleich eine intensive violett-graue Färbung bedingt wird. Rauchende Salpetersäure greift Anthracen mit großer Festigkeit und Gezißte an; es bilden sich krystallisirbare, zugleich oxydirte und nitrirte Producte (Anthrachinon, Nitroanthrachinon u. s. w.).

Chlor und Brom geben mit Anthracen Substitutionsderivate, während zu gleicher Zeit Chlor- und Bromwasserstoff entweicht.

Mit Jod auf dem Wasserbade erwärmt, bildet sich eine braune unlösliche Substanz; bei stärkerm Erhitzen verkohlt die Masse, während Jodwasserstoff sich entwickelt.

Mit Kalium giebt Anthracen schwarze Verbindungen, ähnlich den Kaliumverbindungen des Naphthalins und des Cumols.

#### Anthracenderivate.

175 Durch die Einwirkung reducirender Reagentien, wie z. B. concentrirte Jodwasserstoffsäure oder Natriumamalgam, können zwei Verbindungen des Anthracens mit Wasserstoff dargestellt werden.

Das Anthracenbiihydrat,  $C_{14}H_{12} = C_{14}H_{10}H_2$ , krystallisirt in kleinen, farblosen, monoklinen Tafeln, die häufig dem Naphthalin ähnlich sehen; es schmilzt bei  $106^{\circ} C.$ , sublimirt schon bei dieser Temperatur in glänzenden Nadeln und destillirt unzerlegt bei  $305^{\circ} C.$  In Wasser unlöslich, wird es im Gegentheil von Alkohol, Aether und Benzol reichlich gelöst.

Durch Oxydationsmittel sowie durch Behandeln mit Chlor, Brom wird das Hydrat zuerst in Anthracen und dann in Oxydations- oder Substitutionsderivate des Anthracens übergeführt.

Anthracenbiihydrat in zugeschmolzenen Röhren mit Jodwasserstoffsäure bei  $200$  bis  $220^{\circ} C.$  behandelt, verwandelt sich in

Anthracenhexahydrat,  $C_{14}H_{16} = C_{14}H_{10}H_6$ , welches in seinen physikalischen Eigenschaften sehr dem Biihydrat gleicht.

Beide Anthracenhydratre durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, zersetzen sich unter Rückbildung von Anthracen und Freiwerden von Wasserstoff.

Die Chlorderivate des Anthracens werden durch directe Einwirkung des Chlors auf den Kohlenwasserstoff erhalten.

Bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° C., sowie auch beim Durchleiten von Chlor durch Benzol, welches  $\frac{2}{5}$  seines Gewichtes Anthracen in Suspension enthält, bildet sich

Bichloranthracen,  $C_{14}H_8Cl_2$ , welches in gelben, leicht in Benzol, schwierig in Alkohol und Aether löslichen Blättchen krystallisirt, die bei 205° C. schmelzen und mit Pikrinsäure eine, in hellrothen Nadeln, krystallisirende Verbindung geben.

Die alkoholische Lösung bietet eine prachtvolle blaue Fluorescenz dar. Drydirende Mittel führen das Bichloranthracen in Anthrachinon über.

Bei 170° bis 180° C. bildet sich eine Verbindung von Bichloranthracen mit Chlor, vermuthlich das Bichloranthracentetrachlorid,  $C_{14}H_8Cl_2, Cl_4$ .

Diese schwierig zu reinigende Verbindung mit alkoholischer Kalilauge behandelt liefert das Tetrachloranthracen,  $C_{14}H_8Cl_4$ , welches aus Benzol in sternförmigen, goldgelben Nadeln krystallisirt, die wenig in Alkohol löslich sind und bei 220° C. schmelzen. Salpetersäure verwandelt das Tetrachloranthracen in Bichloranthrachinon.

Nach Anderson existirt noch ein Anthracenbichlorür,  $C_{14}H_{10}Cl_2$ , welches in sternförmigen, in Alkohol leicht löslichen Nadeln krystallisirt, sowie ein Monochloranthracen,  $C_{14}H_9Cl$ , welches in kleinen, harten Blättchen krystallisiren soll.

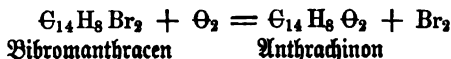
Die Bromderivate des Anthracens, besonders das Tetrabromanthracen,  $C_{14}H_8Br_4$ , bieten für die Technik mehr Interesse, weil auf sie die erste Darstellungsmethode des künstlichen Alizarins gegründet wurde.

Das Dibromanthracen,  $C_{14}H_8Br_2$ , wird erhalten durch Einwirkung von Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Anthracen. Das schwer lösliche Dibromanthracen scheidet sich bald zum größten Theil aus und wird durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Toluol oder Xylol gereinigt.

Es bildet schöne goldgelbe Nadeln, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in Benzol, die bei 221° C. schmelzen und unzersezt sublimiren. Sie geben ebenfalls mit Pikrinsäure eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Durch alkoholische Kalilösung, sowie durch Glühen mit kautstischem Kalk oder mit Natronkalk wird das Dibromanthracen wieder in Anthracen zurückgeführt.

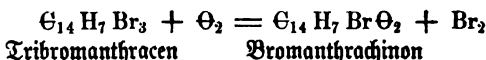
Durch Drydationsmittel (Salpetersäure, Chromsäure) wird es in Anthrachinon verwandelt:



Wird Dibromanthracen in dünnen Schichten den Dämpfen von Brom bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt, so absorhirt es diese und verwandelt sich in Dibromanthracentetrabromid,  $C_{14}H_8Br_2, Br_4 = C_{14}H_8Br_6$ . Dieses mit kaltem Aether gewaschen und aus siedendem Benzol umkrystallisirt, bildet harte, dicke, farblose Tafeln, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und Alkohol, die zwischen 170° bis 180° C. schmelzen, dann Brom und Bromwasserstoff (bei 200° C.) verlieren und sich in Tribromanthracen verwandeln.

Das Tribromanthracen,  $C_{14}H_7Br_3 = C_{14}H_8Br_3 - BrH - Br_2$ , krystallisirt in gelben Nadeln, die bei  $169^{\circ}C.$  schmelzen, schwer löslich in Alkohol, aber leicht löslich in Benzol sind.

Durch Salpetersäure und Chromsäure werden sie in Bromanthrachinon umgewandelt:

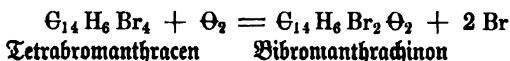


Das Tribromanthracen den Bromdämpfen ausgesetzt, absorbirt dieselben und giebt ein Additionsproduct, welches sehr wahrscheinlich das Tribromanthracentetrabromid ist.

Das Dibromanthracentetrabromid,  $C_{14}H_8Br_6$ , mit alkoholischer Kalilauge behandelt, verwandelt sich unter starker Volumzunahme in gelbes Tetrabromanthracen,  $C_{14}H_8Br_4$ :



Dieses ist in Alkohol und Aether sehr schwer löslich, auch in Benzol nicht besonders löslich und wird am besten aus höher siedenden Kohlenwasserstoffen umkrystallisirt. Es schmilzt bei  $254^{\circ}C.$  und wird durch Salpetersäure und Chromsäure in Dibromanthrachinon umgewandelt. Auf 1 Thl. Tetrabromanthracen läßt man ungefähr 5 Thle. Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht bei  $100^{\circ}C.$  einwirken, bis keine Bromdämpfe sich mehr entwickeln. Nachdem der größere Theil der Salpetersäure abdestillirt ist, wird der Rückstand gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt:



### Einwirkung oxydirender Reagentien auf Anthracen.

#### Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$ .

176 Diese Einwirkung ist ziemlich complicirt, besonders wenn nicht mit chemisch reinem Anthracen operirt wird; es bilden sich leicht harzartige Zwischenproducte, welche die Reindarstellung der Hauptproducte sehr erschweren. Wenn Salpetersäure als oxydirendes Mittel angewandt wird, so bekommt man nicht allein einfach oxydirte Verbindungen, aber auch zu gleicher Zeit Nitrosubstitutionsproducte sowohl des Anthracens, als auch der oxydirten Verbindungen, und wenn gar unter dem Einfluß von concentrirter Schwefelsäure oxydirt wird, so kann man überdies mit Sulfoanthracensäure zu thun haben, welche in oxydirte Sulfoverbindungen übergehen können.

Das Hauptproduct der Oxydation des Anthracens ist das Anthrachinon,  $C_{14}H_8O_2$ , identisch mit Anderson's Oxyanthracen.

Anderson erhielt das Anthrachinon indem er Anthracen einige Tage lang mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht kochte. Es entwickeln sich salpetrige Dämpfe und man erhält eine gelbrothe harzige Masse, welche durch Abkühlen hart und grieslig wird. Diese wurde mit Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Alkohol gereinigt. Man erhält so lange seidenartige Nadeln von

hellröthlichgelber Farbe, geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, etwas löslicher in Benzol, die beim Erhitzen ohne Zersetzung in schönen Nadeln von beträchtlicher Länge sublimiren.

Anderson räth, diese Sublimation als Reinigungsmittel anzuwenden. Man kocht Anthracen in einer Retorte mit der Salpetersäure, bis die Reaction vollendet ist, destillirt die Salpetersäure ab, und fährt fort zu erhitzen bis das Anthrachinon sublimirt; alle anderen Nebenproducte werden durch die trockne Destillation zerstört. Hierbei ist aber sehr zu beobachten, keine concentrirte Salpetersäure anzuwenden, weil sonst bedeutende Quantitäten von Nitroproducten sich bilden könnten, welche bei der trocknen Destillation Feuer fangen, und zwar nicht mit Explosion, aber unter ziemlich heftigem Erglühen und Zerstörung der ganzen Masse verbrennen würden.

Nach Gräbe und Liebermann sind Chromsäure und doppeltchromsaures Kali die besten Oxydationsmittel des Anthracens.

Um kleine Quantitäten Anthrachinon darzustellen, löst man Anthracen in heißem Eisessig auf und fügt so lange Chromsäure, gleichfalls in Eisessig gelöst, hinzu, als Reduction eintritt. Es scheiden sich hierbei Nadeln von Anthrachinon aus; auf Wasserzusatz wird das in Lösung befindliche noch ausgefällt. Die erhaltene gewaschene und getrocknete Masse wird am besten durch Sublimation des Anthrachinons gereinigt.

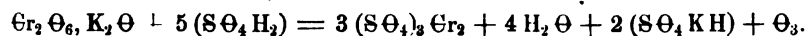
Um größere Quantitäten von Anthrachinon zu bereiten, bedient man sich des zweifach chromsauren Kalis, theils allein, theils mit Beihülfe von Schwefelsäure.

Will man nur das Kali des Dichromats in saures schwefelsaures Kali verwandeln, so setzt man auf 147 Thle. 2 Gr  $\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2 \text{O}$  100 Thle. Schwefelsäure von 66° Beaumé:



In diesem Falle verbindet sich das sich bildende Chromoxyd mit der Essigsäure zu essigsaurem Chrom.

Will man im Gegentheil, um Essigsäure zu sparen, das Chromoxyd ebenfalls in schwefelsaures Chrom verwandeln, so setzt man zu 147 Thln. Dichromat 250 Thle. concentrirte Schwefelsäure:



Man löst Anthracen in heißer Essigsäure und setzt zwei Mal so viel doppeltchromsaures Kali (mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure) hinzu. Die Reduction der Chromsäure beginnt sofort unter Erwärmung; sowie die Reaction nachläßt, unterstützt man sie durch Erhitzen auf dem Wasserbad, bis die Lösung tief grün geworden ist. Man verdünnt mit Wasser und unterwirft die ausgeschiedene, gut ausgewaschene und getrocknete Masse der Destillation.

Das Anthrachinon sublimirt, während eine bedeutende Menge stark chromhaltiger Kohle zurückbleibt.

Folgende Bereitungsarten des Anthrachinons sind noch angegeben worden.

1 Thl. Anthracen, 2 1/2 Thle. Kali-Dichromat und 10 bis 15 Thle. concentrirte Essigsäure werden in einem Gefäß von Glas oder Porzellan auf 100° bis 120° C. erhitzt, bis beinahe alles Chromsalz aufgelöst ist und die Flüssigkeit

rein grün geworden ist. Die bei der Reaction nicht gebrauchte Essigsäure wird durch Destillation wiedergewonnen und aus dem Rückstand das Chromacetat durch Wasser entfernt.

Aus der unlöslichen, getrockneten Masse wird das reine Anthrachinon durch Sublimation aus einer Retorte von Glas oder Eisen erhalten. Statt der Essigsäure kann auch Schwefelsäure, die mit 1 bis 2 Thln. Wasser verdünnt worden, angewendet werden.

Ober 1 Thl. Anthracen wird in gläsernen Retorten oder Porzellengefäßen mit 10 Thln. concentrirter Essigsäure auf 100° bis 120° C. erhitzt und nach und nach Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht hinzugefügt, bis die stürmische Reaction vorüber ist. Nachdem die Essigsäure abdestillirt worden ist, wird der Rückstand durch Sublimation gereinigt.

#### Eigenschaften des Anthrachinons, $C_{14}H_8O_2$ .

177 Die Farbe des Anthrachinons ist veränderlich, je nach der Art seiner Darstellung, vom Röthlichgelb bis zum Weißgelb.

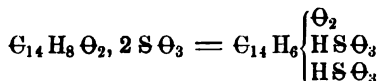
Je größer die Krystalle, desto dunkler gewöhnlich die Farbe. In concentrirter Schwefelsäure gelöstes und durch Zusatz von Wasser niedergeschlagenes Anthrachinon ist beinahe farblos. Der Schmelzpunkt ist bei 273° C. Das Anthrachinon ist ein sehr beständiger Körper, welcher besonders den oxydirenden Agentien mit großer Kraft widersteht.

Es löst sich ohne Veränderung in heißer Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht und fällt beim Erkalten der Lösung wieder heraus.

Durch eine Mischung von rauchender Schwefel- und Salpetersäure wird jedoch das Anthrachinon nach Böttger in Dinitroanthrachinon verwandelt. Dinitroanthrachinon =  $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2 = C_{14}H_6N_2O_6$ .

Concentrirte Schwefelsäure löst schon in der Kälte das Anthrachinon mit röthlich gelber Färbung; beim Erwärmen wird diese dunkelroth; aber bei Zusatz von Wasser schlägt sich das meiste Anthrachinon unverändert nieder.

Wenn das Erwärmen jedoch stark und lange fortgesetzt wird, so bilden sich Mono- und Bisulfoanthrachinonsäure, besonders diese letztere, deren Formel ist:



Das Anthrachinon ist in kausitischen Laugen unausfößlich und widersteht lange deren Einwirkung, selbst bei ziemlich hoher Temperatur.

Erhitzt man aber Anthrachinon mit Kali in einer Silberschale auf 250° C., so wird die Masse bald blau, als ob sie Alizarin enthielte, aber bei Zusatz von Wasser zu der erkalteten Schmelze, entfärbt sich die Lösung und es scheiden sich gelbliche Flocken ab, welche unverändertes Anthrachinon sind.

Bei lange fortgesetzter Einwirkung des Kalihydrats wird jedoch das Anthrachinon stärker angegriffen; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich zwar noch unzersetztes Anthrachinon ab, aber auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zur filtrirten Lösung zeigt sich ein reichlicher farbloser Niederschlag, der mit den Wasserdämpfen

flüchtig ist und nur eine Spur eines bräunlichen Farbstoffes hinterläßt, welcher vermuthlich Alizarin ist. Der reichliche farblose krystallinische Niederschlag ist Benzoesäure. Wenn man die Temperatur der Anthrachinon-Kalischmelze noch steigen läßt, so beobachtet man einen Moment, in welchem sich dieselbe mit einer grünschillernden Haut bedeckt. Gießt man dann die Schmelze in Wasser, so färbt sich dasselbe sehr schön kirschroth. Filtrirt man schnell, so bemerkt man, daß das rothe Filtrat sich ziemlich bald unter Abscheidung weißer Flocken von Anthrachinon entfärbt. Läßt man die rothe alkalische Lösung in Säure tropfen, so erhält man einen citronengelben amorphen Niederschlag, der sich bald an der Luft verändert, weiß wird und dann aus Anthrachinon besteht. Der gelbe Körper ist wahrschein-

lich entweder Anthrahydrochinon,  $C_{14}H_8 \begin{Bmatrix} \ominus H \\ \ominus H \end{Bmatrix} = C_{14}H_{10}O_2 = C_{14}H_8O_2, H_2,$

oder vielmehr Anthrachinonhydron,  $(C_{14}H_8 \begin{Bmatrix} \ominus \\ \ominus H \end{Bmatrix}) = (C_{14}H_8O_2) = C_{14}H_8O_2 + C_{14}H_{10}O_2$ . Die Entstehung dieses Körpers erklärt sich dadurch, daß der in der Schmelze entwickelte Wasserstoff eine Reduction des Anthrachinons bewirkt.

Wenn die Anthrachinonkalischmelze noch stärker erhitzt wird, so tritt stürmische Wasserstoffentwicklung ein, und das Anthrachinon erleidet eine weitere Zersetzung, deren Producte noch nicht genauer untersucht worden sind.

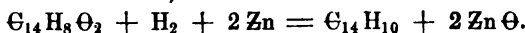
Wird eine alkoholische Lösung von Anthrachinon mit festem Aetkali erhitzt, so wird die Lösung gelb und es bilden sich zwei Schichten, wovon die untere Aetkali, die obere die alkoholische Anthrachinonlösung ist. Bei fortgesetztem Erhitzen färbt sich die obere Schicht immer dunkler, schließlich wird sie, wenn nur noch wenig Alkohol vorhanden ist, ganz braunschwarz und nun mischen sich die zwei Schichten unter starker Gasentwicklung; die Masse wird schön grün, dann dunkelblau und bei weiterem Erhitzen tritt endlich die charakteristische violette Farbe des Alizarin-kalis auf.

Läßt man nun erkalten, löst in Wasser, fällt die purpurviolette Lösung mit Schwefelsäure, so kann man nach Wartha mit Aether daraus Alizarin mit allen feinen Eigenschaften extrahiren.

Jedoch wird bei dieser Behandlung nur ein Theil des Anthrachinons angegriffen, und kann dasselbe nur durch mehrmaliges Wiederholen derselben Operation vollständig in Alizarin übergeführt werden.

Wenn dieselbe Operation unter Zusatz von Zinnchlorür oder, was auf dasselbe herauskommt, unter dem Einfluß von Zinnoxydalkali ausgeführt wird, so färbt sich die obere alkoholische Schicht schnell blutroth, und enthält dann das schon beschriebene Anthrahydrochinon oder das Anthrachinonhydron.

Wird Anthrachinon mit Zinkstaub zum Glühen erhitzt, so verwandelt es sich durch Reduction wieder in Anthracen:



Das dem Zinkstaub beigemengte Zinnoxydhydrat liefert den Wasserstoff. Dieselbe Reduction vollzieht sich auch auf nassem Wege, wenn Anthrachinon mit Zinkstaub und Salzsäure behandelt wird.

Die Chlor- und Bromderivate des Anthracens durch Chromsäure oder Salpetersäure oxydirt, verwandeln sich in Chlor- und Bromderivate des Anthrachinons.

Das Dibromanthrachinon,  $C_{14}H_6Br_2O_2$ , durch directe Einwirkung des Broms auf Anthrachinon oder durch Oxydation des Tetrabromanthracens mittelst Salpetersäure oder Chromsäure mit Eisessig erhalten, krystallisirt in hellgelben Nadeln und läßt sich unzersezt in Nadeln sublimiren.

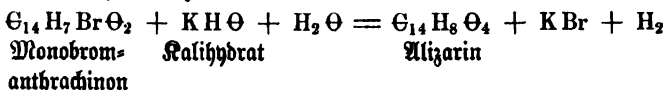
In Alkohol ist es sehr wenig löslich, leichter in Benzol und Chloroform. Mit Kalihydrat geschmolzen, bei einer Temperatur von  $250^{\circ}$  bis  $270^{\circ}$  C., verwandelt es sich in alizarinsaures Kali, was durch die dunkelviolette Färbung der Schmelze angezeigt wird. Wird diese in Wasser gelöst, so schlägt sich Alizarin, durch Uebersättigen mit Chlornasserstoff- oder Schwefelsäure, daraus nieder:



Diese Reaction ist für den Techniker von Bedeutung, weil sie die Grundlage des allerersten Verfahrens zur Darstellung von künstlichem Alizarin bildet.

Das Monobromanthrachinon,  $C_{14}H_7BrO_2$ , wird aus dem Tribromanthracen durch Oxydation dargestellt.

Es krystallisirt in hellgelben Nadeln, schmilzt bei  $187^{\circ}$  C., läßt sich sublimiren, ist in Alkohol wenig, ziemlich reichlich in heißem Benzol, kaum in kaltem löslich. Durch Schmelzen mit Kalihydrat verwandelt es sich zuerst in Oxyanthrachinon und endlich in Alizarin:



Das Dichloranthrachinon,  $C_{14}H_6Cl_2O_2$ , wird aus Tetrachloranthracen wie das correspondirende Bromderivat dargestellt, und gleicht demselben vollkommen, was Eigenschaften und Reactionen betrifft.

#### Nitroverbindungen des Anthracens und seiner Derivate.

178 Durch directe Einwirkung von Salpetersäure, verdünnte oder concentrirte, hat man noch kein reines Nitroanthracen dargestellt, weil der Kohlenwasserstoff sich viel zu leicht oxydirt und in Anthrachinon übergeht, welches selbst dann mehr oder weniger sich in Nitroanthrachinon verwandelt. Volley hat indessen gezeigt, daß wenn die Einwirkung der Salpetersäure unter dem Einflusse von Alkohol vor sich geht, alsdann Mononitroanthracen,  $C_{14}H_9(N O_2)$ , sich bildet.

Erhitzt man in Alkohol gelöstes Anthracen mit Salpetersäure auf dem Wasserbade, oder läßt man die Mischung im directen Sonnenlichte einige Stunden stehen, so färbt sich die Flüssigkeit roth und es scheidet sich nach und nach das Mononitroanthracen als ein rother, krystallinischer Körper aus, der schwerlöslich in heißem, unlöslich in kaltem Alkohol und Benzol ist.

Der Körper sublimirt in rothen Nadeln, die dem sublimirten Alizarin täuschend ähnlich sehen; aus heißer alkoholischer Lösung schießt er in sternförmig gruppirten Nadeln an.

Wird dieses Nitroproduct mit Zink und Kalilauge erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit anfangs dunkelroth, später gelb, und es läßt sich durch Ausziehen mit



heißem Weingeist und Füllen mit Wasser und Salzsäure ein Körper erhalten, der unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol ist und durch Sublimation in farblosen Blättchen krystallisirt erhalten werden kann.

Diese Blättchen sind ohne Zweifel ein Amidoderivat des Anthracens.

Neben dem Mononitroanthracen entsteht gleichzeitig, besonders bei Anwendung eines Ueberschusses von Salpetersäure, ein in heißem Alkohol und Benzol ziemlich leicht löslicher Körper, der in farblosen Blättchen sublimirt und wohl das Dinitroanthracen,  $C_{14}H_8(NO_2)_2 = C_{14}H_8N_2O_4$ , sein könnte.

Von den Nitroanthrachinonen ist nur das Dinitroanthrachinon,  $C_{14}H_6(N_2O_4)O_2 = C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$ , isolirt und genauer untersucht worden.

Es existiren vermuthlich mehrere isomerische Modificationen dieser Verbindung, wenigstens ist dieselbe auf verschiedene Arten erhalten und mit verschiedenen Eigenschaften beschrieben worden.

Anderson erhielt ein Dinitroanthrachinon als rothes krystallinisches Pulver, als er Anthracen mehrere Tage, zuerst mit gewöhnlicher, dann mit rauchender kochender Salpetersäure behandelte, und das harzige gelbe Product mehrmals mit kleinen Quantitäten kochenden Alkohols extrahirte.

Das Fritzsche'sche Reactiv, durch welches die Reinheit des Anthracens am sichersten erkannt wird, indem es mit demselben röthlich violette rhomboidale Blättchen bildet, ist ebenfalls ein Dinitroanthrachinon,  $C_{14}H_8N_2O_8 = C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$ , welches durch einen ziemlich langen Proceß aus Anthracen mittelst sehr verdünnter Salpetersäure bereitet wird. Hier nur die nöthigsten Angaben, ohne in die Einzelheiten der Operation einzugehen.

500 Cubikcentimeter Salpetersäure von 1,38 bis 1,40 specif. Gewicht werden in einem Kolben mit 2500 Cubikcentimeter Wasser verdünnt, das Gemisch auf  $90^\circ C.$  erhitzt, und in dasselbe 10 bis 15 Gramm fein zerriebenes Anthracen eingetragen, worauf das Ganze ununterbrochen stark umgeschüttelt wird.

Die Flüssigkeit färbt sich nach und nach dunkler, es entwickeln sich salpetrige Dämpfe und das Anthracen verwandelt sich in eine flockige Masse. Unter öfterem Umschütteln erhitzt man jetzt zum Kochen, bis die Entwicklung rother Dämpfe aufgehört, worauf man schnell filtrirt. Auf dem Filtrum bleibt ein voluminöser, strohgelber Körper, aus einem Haufwerk mikroskopischer Nadeln und Blättchen bestehend, welche von Anthrachinon und dem Reactiv gebildet sind.

Um diese zu trennen, löst man 1 Gramm des Körpers in 1 Liter 95proc. Alkohol durch Kochen auf und läßt die nöthigenfalls filtrirte Lösung auf ungefähr  $25^\circ C.$  erkalten. Es krystallisirt dann das beinahe reine Reactiv in mikroskopischen schwach röthlichen Blättchen, welche quadratische Tafeln sind. Man filtrirt sie sogleich ab, weil die alkoholische Flüssigkeit bei längerem Stehen wieder einiges Anthrachinon absetzen könnte, welches sich dem reinen Reactiv oder Dinitroanthrachinon beimengen würde.

Am reichlichsten und leichtesten erhält man Dinitroanthrachinon, wenn man nach Böttger 1 Thl. Anthrachinon mit circa 16 Thln. eines Gemisches von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure umschüttelt und das Ganze unter Umschütteln erhitzt; man kann die Dike bis zum Aufkochen steigen lassen.

Wenn dann die Lösung klar geworden, schüttet man sie in dünnem Strahl in eine größere Menge Wasser, wobei sich das reine Dinitroanthrachinon in voluminösen gelblich weißen Flocken absetzt, die abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet werden.

Durch sehr vorsichtig geleitete Sublimation bei 260° C. kann das Product in federartigen mikroskopischen Krystallen, welche monokline Prismen mit domatischen Endflächen sind, erhalten werden.

Das Dinitroanthrachinon ist beinahe unlöslich in Wasser, kaum löslich in Aether, sehr schwer in Alkohol und Benzol, etwas mehr in Chloroform, und krystallisirt aus diesen in mikroskopischen kleinen, körnigen, blaßgelben Kryställchen. Beim Erhitzen bräunt es sich, brennt bei 252° C. zusammen und sublimirt in höherer Temperatur. Beim raschen Erhitzen in der Flamme brennt es unter nicht zu großer Kohleabscheidung ziemlich ruhig ab. Es wird durch kausische Laugen nicht angegriffen, aber beim Schmelzen mit Aetkali verwandelt es sich in eine huminartige Substanz, wobei gewöhnlich auch ein wenig Alizarin gebildet wird.

#### Derivate des Dinitroanthrachinons Anthracenorange.

179 Wird das Dinitroanthrachinon mit reducirenden Agentien, Zinnorydulnatron, Natrium oder Ammonium Sulfhydrat, Schwefelnatrium, Schwefelammonium, behandelt, so verwandelt es sich in einen Farbstoff, Böttger's Anthracenorange; Böttger's Vorschrift ist folgende. Zuerst bereitet man sich das Reductionsmedium, indem man einen dünnen Strahl einer kalt bereiteten aber gesättigten und klaren Lösung von Zinnchlorid,  $\text{Sn Cl}_2$  (Zinn Salz), welche möglichst wenig freie Salzsäure enthalten soll, unter Umrühren in mäßig concentrirte Aetznatronlauge einfließen läßt, bis sich eine Trübung von sich auscheidendem, nicht mehr gelöst werdendem Zinnorydulhydrat bildet.

Man läßt das Ganze sich absetzen und schüttet oder filtrirt die klare Flüssigkeit ab. Mit dieser überschüttet man das ausgewaschene noch feuchte Dinitroanthrachinon. Es entsteht sogleich eine prachtvoll tief smaragdgrün gefärbte Flüssigkeit, aus der bei anhaltendem Sieden in ganz kurzer Zeit das Anthracenorange, als ein fast zinnoberroth aussehendes flockiges Pulver massenhaft sich absondert. Mit Wasser ausgekühlt, getrocknet und im Sandbade in einem Porzellantiegel der Sublimation unterworfen, sieht man es bei einer Temperatur von circa 235° C. in Fluß gerathen und schon bei diesem Wärmegrade, besser noch bei 260 C., in prachtvoll granatroth aussehenden federartigen Nadeln, wahrscheinlich lange, rechtwinklige rhombische Krystalle, mit grünlichem Flächenschillern sublimiren.

Das Anthracenorange ist Diamidoanthrachinon,  $\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{NH}_2)_2\text{O}_2$

Seine besten Lösungsmittel sind: Essigäther, Aceton, Chloroform, Aldehyd, Aether, Alkohol, Holzgeist, Benzol, Amyloxyhydrat. In Schwefelkohlenstoff ist es etwas löslich, unlöslich dagegen in Petroleum, Naphta oder Ligroin.

Von Schwefelsäure von 66° B. wird es schon bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur, ohne Zersetzung (selbst bei Siedhitze), mit großer Leichtigkeit zu einer

bräunlich gelben Flüssigkeit aufgelöst, aus welcher es sich beim Zusammentreffen mit einer größern Menge Wasser in sehr schön roth gefärbten flockigen Massen wieder abscheidet.

Auch in Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht löst es sich bei mittlerer Temperatur, ohne zersetzt zu werden. Behandelt man es dagegen in der Wärme einige Zeit mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so verwandelt es sich in ein tief violett gefärbtes Pulver, welches in Aether mit gleicher Farbe löslich ist.

Von einer Kali- oder Natronlösung ist das Anthracenorange nicht angegriffen. Beim Reiben wird es sehr elektrisch.

Wenn man die im Beginn der Anthracenorangebereitung smaragdgrün gefärbte Flüssigkeit, statt sie zu erhitzen, sogleich in verdünnte Schwefelsäure gießt, dann entsteht ein flockiger bräunlichroth aussehender Niederschlag, der filtrirt, gewaschen und getrocknet, in Alkohol gelöst, nach dem Abdampfen des Alkohols einen braunen Farbstoff hinterläßt, welcher in Essigäther oder Alkohol gelöst, eine tief purpurroth aussehende Flüssigkeit darstellt.

Wird Anthracenorange in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure behandelt, so regenerirt sich hauptsächlich Anthrachinon.

Wird eine Aether- oder Essigätherlösung angewandt, so schlägt sich in kürzester Zeit ein zartes, bräunlich violettes Pulver nieder, welches nach Böttger und Petersen die Formel  $C_{14}H_8N_4O_4$  hat, und nicht nur in Alkohol, sondern auch in Wasser mit prachtvoll roth violetter Farbe ziemlich leicht löslich ist. Beim Erwärmen ( $68^{\circ}C.$ ) zerlegt es sich plötzlich unter schwacher Verpuffung und Abscheidung von voluminöser Kohle.

Wird Anthracenorange in Chloroform gelöst und diese Lösung der Einwirkung von salpetriger Säure unterworfen, so schlägt sich ein brauner Körper nieder, in Wasser beinahe unlöslich, aber schon damit unter schwacher Gasentwicklung sich langsam verändernd, in Weingeist zum Theil mit hellbrauner Farbe löslich und welchem die Formel  $C_{14}H_6N_6O_6$  zugeschrieben wird. Diese Substanz ist beim Erwärmen stärker explosiv als die vorhergehenden.

Böttger und Petersen glauben selbst unter Einwirkung eines kräftigen Stromes salpetriger Säure den Körper  $C_{14}H_6N_6O_6$  in Form eines braunen, harzigen Pulvers erhalten zu haben, welches schon beim Reiben heftig explosirt.

Wird Dinitroanthrachinon nach Auerbach längere Zeit mit Anilin gekocht, so färbt sich letzteres tief braunroth und das Ganze löst sich in warmem Wasser mit derselben Farbe. Versetzt man statt mit Wasser mit Salzsäure, so wird die Flüssigkeit erst schmutzig gelb, dann roth und gleichzeitig bilden sich schwarze, harzartige Flocken, die sich in Schwefelkohlenstoff mit prachtvoll fuchsinrother Farbe lösen. Diese Farbe kann dem Schwefelkohlenstoff weder mit reinem noch mit säurehaltigem Wasser entzogen werden.

Behandelt man die Schwefelkohlenstofflösung mit Alkohol, so färbt sich dieser ebenfalls schön roth und läßt dann auf Zusatz von kohlensaurem Natron ein gelbes Pulver fallen.

Auerbach hat auch beobachtet, daß das Dinitroanthrachinon auf Chankalium kräftig einwirkt, wobei sich unter verschiedenen Umständen theils tief violettbraune, theils orangerothe Verbindungen bilden.

Wird Dinitroanthrachinon nach Böttger und Petersen in 16 bis 18 Thln. concentrirter Schwefelsäure aufgelöst und das Ganze erhitzt, so beginnt gegen 200° C. eine nicht zu starke Entwicklung von schwefliger Säure; dabei wird die anfangs gelbbraune Flüssigkeit tief braunroth. Die Reaction wird nach und nach heftiger, man entfernt das Feuer und erwärmt erst später mit Vorsicht, bis die schweflige Säure sich zu entwickeln aufgehört hat.

Die etwas abgekühlte Masse in kaltes Wasser geschüttet, löst dunkel braunrothe Flocken fallen, welche abfiltrirt und gewaschen sich in verdünnten Alkalilösungen mit tief blau violetter Farbe lösen, und daraus durch Säure wieder gefällt werden.

Zuletzt wird der Körper durch Auflösen und Auskrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Er wird so in dunkel violetten körnigen Aggregaten oder in violettbraunen metallisch glänzenden Krusten erhalten.

Er soll Diimido-Alizarin,  $C_{14}H_8N_2O_4 = C_{14}H_6(NH)_2O_4$ , sein.

Er ist wenig mit pfirsichblüthrother Farbe in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform, Glycerin, schwerer in Benzol, mit prachtvoll roth violetter Farbe löslich.

Beim Verdunsten der Lösungen bieten die Krusten oft einen Goldäferglanz. Concentrirte Essigsäure löst ihn mit fuchsinrother, Schwefelsäure mit hyacinthrother, Alkalien und Ammoniak mit violett blauer Farbe. Er färbt Baumwolle auch ohne Beize violett. Durch Reduktionsmittel tritt Roth- oder Braunfärbung ein.

Beim Erhitzen schmilzt der Körper zu einer violettrothen Flüssigkeit, darauf verbreiten sich rothviolette, eigenthümlich riechende, indigoartige Dämpfe; aber nur ein kleiner Theil sublimirt violettrothkrystallinisch, das Meiste verkohlt.

Mit schmelzendem Aetkali entwickelt sich Ammoniak. Die Schmelze bleibt lange violettblau, scheint aber kein Alizarin zu enthalten.

### Sulfoverbindungen des Anthracens und seiner Derivate.

180 Diese Verbindungen sind für die Technik von der größten Wichtigkeit, weil sie, wenigstens bis zu den jetzigen Augenblicken, die Grundlage der Fabrication des künstlichen Alizarins bilden.

Leider bietet ihre Geschichte noch sehr viele Lücken, welche aber hoffentlich in kürzester Zeit ausgefüllt werden.

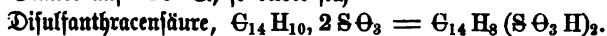
Sulfoanthracensäuren. Ganz reines Anthracen löst sich bei gelindem Erwärmen, und selbst schon in der Kälte, in reiner concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe auf. Ist aber das Anthracen nur noch ein wenig unrein, oder enthält die Schwefelsäure Spuren von salpetriger Säure, so hat die Lösung eine dunkelgrüne, mehr oder weniger ins grauschwarze sich ziehende Färbung.

Erwärmt man stärker, so entwickeln sich viel schwefligsaure Dämpfe. Nimmt man keinen großen Ueberschuß von Schwefelsäure (am besten rauchende), ungefähr 2½ bis 3 Thle. auf 1 Thl. Anthracen, erhitzt nur gelinde und nicht zu lange, so bildet sich hauptsächlich

Monosulfanthracensäure,  $C_{14}H_{10}, SO_3 = C_{14}H_9, SO_3H$ .

Nimmt man einen großen Ueberschuß von Schwefelsäure, z. B. 4 Thle. auf 1 Thl.

Anthracen, erhitzt während 3 Stunden auf dem Wasserbade, dann noch während  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde auf  $150^{\circ}\text{C}$ ., so bildet sich



Daß die Bildung der Sulfanthracensäure stattgefunden hat, erkennt man daraus, daß eine Probe der Schwefelsäurelösung in eine größere Menge Wasser gegossen, sich darin vollständig löst, ohne einen bedeutenden Niederschlag von Anthracen entstehen zu lassen.

Um die Sulfanthracensäure einigermaßen rein darzustellen, wird die saure, überschüssige Schwefelsäure haltende, Flüssigkeit in ziemlich viel Wasser gegossen, die wässrige Lösung vom Ungelösten abfiltrirt und mit kohlensaurem Kalk, Baryt oder Blei in der Hitze behandelt, um die Schwefelsäure als schwerlösliches oder unlösliches Sulfat abzuscheiden, und die Sulfosäure allein in der Flüssigkeit zu haben.

Durch Abdampfen wird sie gewöhnlich als eine gummiartige, saure, mehr oder weniger dunkel gefärbte Masse erhalten.

Von der Monosulfanthracensäure und ihren Eigenschaften sowie von denen ihrer Salze ist nichts bekannt.

Dasselbe kann beinahe auch von der Bisulfanthracensäure gesagt werden, obgleich die rohe Säure in großen Quantitäten fabrikmäßig dargestellt wird.

Man weiß nur, daß dieselbe unter dem Einfluß oxydirender Reagentien, wie Chromsäure, chromsaures Kali, Salpetersäure, salpetersaures Quecksilberoxyd, Manganshyperoxyd mit Beihülfe der noch nicht abgetriebenen überschüssigen Schwefelsäure, sich leicht in Bisulfanthrachinonsäure verwandelt. Monosulfanthracensäure liefert unter denselben Einflüssen Monosulfanthrachinonsäure.

### Sulfochlor- und Bromanthracensäure.

Bisulfobichloranthracensäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2, 2\text{S O}_2$  oder 181  
 $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_2 \begin{cases} \text{HSO}_2 \\ \text{HSO}_2 \end{cases}$ . Setzt man zu Dichloranthracen, welches in langen, glänzenden, gelben, bei  $209^{\circ}\text{C}$ . schmelzenden Nadeln erhalten werden kann, ungefähr fünf Mal sein Gewicht rauchender Schwefelsäure und erhitzt gelinde während kurzer Zeit auf dem Wasserbade, so löst sich das Dichloranthracen mit grüner Färbung.

Wird die erkaltete grüne Lösung in Wasser geschüttet, so verwandelt sich die grüne Färbung in Gelb. Man schlägt mit kohlensaurem Baryt alle freie Schwefelsäure nieder, filtrirt und dampft ein.

Bei gehöriger Concentration scheidet sich während des Erkaltes die Bisulfobichloranthracensäure in gelblich rothen Nadeln aus.

Diese Säure ist leicht löslich in Wasser und bietet eine prachtvolle blaue Fluorescenz dar, obgleich die Lösung orange gelb ist.

Sie ist zweibasisch und bildet also zwei Reihen Salze.

Das neutrale Natriumsalz,  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_2 (\text{S O}_2\text{Na})_2$ , ist leicht löslich und liefert orangegelbe Kryställchen.

Bei  $150^{\circ}\text{C}$ . getrocknet, ist das Salz wasserfrei.

Das Barytsalz,  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_2 (\text{S O}_2)_2\text{Ba}$ , ist gelb, wenig löslich in Wasser



3 Thln. concentrirter Schwefelsäure und nachheriges Erhitzen der Lösung auf 250 bis 260° C., bis eine Probe in Wasser gelöst, keinen Niederschlag von Anthrachinon mehr giebt.

Beim Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einer festen Masse, da die Monosulfanthrachinonsäure in überschüssigem Vitriolöl schwer löslich ist; indessen ist es besser, die saure Lösung vor dem Gestehen noch ziemlich warm und behutsam ins Wasser zu gießen. Man sättigt mit Kalkmilch oder mit gepulverter Kreide, um den Ueberschuß von Schwefelsäure als Gyps abzuscheiden; die filtrirte Lösung enthält monosulfanthrachinonsauren Kalk. Durch Concentration wird dies Salz gewonnen und durch Krystallisation gereinigt.

Schwefelsäure kann daraus die freie Säure abscheiden. Wenn nur mit kleinen Quantitäten operirt wird, ist es zweckmäßiger, statt des Kalksalzes, das Barytsalz darzustellen, obgleich dieses selbst in warmem Wasser nicht sehr löslich ist, weil die reine freie Säure leichter daraus bereitet werden kann.

Die Monosulfanthrachinonsäure wird ebenfalls erhalten durch Drydation der Monosulfanthracensäure, sowie der Monosulfobichlor- oder Dibromanthracensäure.

Die reine Monosulfanthrachinonsäure krystallisirt in gelben Blättchen; sie ist in kochendem Wasser äußerst löslich, leicht löslich in kaltem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether. In einer concentrirten wässerigen Lösung bewirkt der Zusatz von ein wenig Schwefelsäure oder Chlornasserstoffsäure einen krystallinischen Niederschlag der Sulfosäure, welche in diesen sauren Flüssigkeiten weniger löslich als in reinem Wasser ist.

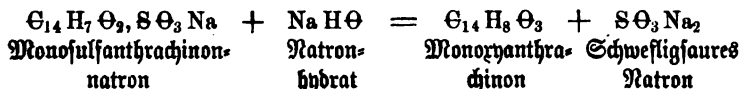
Der monosulfanthrachinonsaure Baryt,  $[\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2, \text{S O}_2]_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ , ist sehr wenig in kaltem, ein wenig mehr in kochendem Wasser löslich und krystallisirt in gelben Blättchen.

Das entsprechende Kalksalz ist ebenfalls gelb und bedeutend löslicher als das Barytsalz. Heißes Wasser löst nicht viel mehr davon als kaltes.

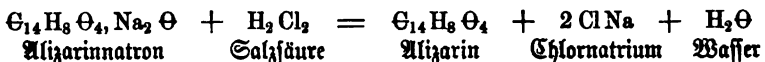
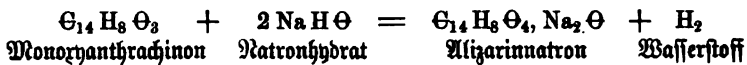
Das Natronsalz, durch doppelte Zersetzung der vorhergehenden Salze mittelst kohlensaurem Natron erhalten, ist sehr löslich in heißem, viel weniger in kaltem Wasser, mit gelbröthlicher Farbe. Die Kryställchen des Salzes selbst sind rein gelb.

Das monosulfanthrachinonsaure Natron,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2, \text{S O}_2, \text{Na}$ , mit Kalihydrat geschmolzen, liefert sehr interessante und wichtige Derivate.

Wird nicht zu viel Alkalihydrat angewandt und die Temperatur nicht zu hoch gesteigert, so erhält man eine rothe Schmelze, welche sich in Wasser mit orangerothter Farbe löst, und aus dieser Lösung werden durch Zusatz von verdünnter Schwefel- oder Salzsäure gelbe, voluminöse Flocken niedergeschlagen, welche Monogryanthrachinon (Anthraflavinsäure) sind:

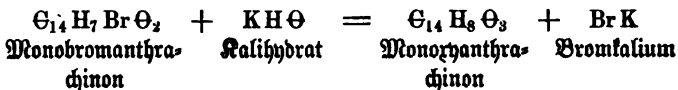


Wird ein Ueberschuß von Alkalihydrat angewandt, stärker und länger erhitzt, so geht die Farbe der Schmelze nach und nach vom Roth in dunkel Violett über; in Wasser gelöst und mit Säuren versetzt, schlagen sich orangerothe Flocken nieder, welche nichts anderes als Biogryanthrachinon oder Alizarin sind:



Beide Reactionen gehen sehr leicht gleichzeitig von statten, so daß das Monoxanthrachinon beinahe stets mit mehr oder weniger Alizarin vermischt ist.

Wenn Monobromanthrachinon mit Alkalihydrat geschmolzen wird, entsteht ebenfalls Monoxanthrachinon:



Natürlich bildet sich auch hier leicht Alizarin, durch weitergehende Oxydation.

Um das Monoxanthrachinon vom Alizarin zu trennen, verwandelt man beide in Baryt- oder Kalkverbindungen.

Die des Alizarins (Baryt- oder Kalklact) sind in Wasser so zu sagen unauflöslich, während diejenigen des Monoxanthrachinons, besonders in heißem Wasser, löslich sind. Nach der Filtration wird die Lösung durch Zusatz von Salzsäure niedergeschlagen. Das ganze Verfahren wird nochmals wiederholt, um die Abscheidung des Alizarins vollständig zu machen. Das so erhaltene Monoxanthrachinon wird endlich ausgewaschen, getrocknet und durch Sublimation oder Krystallisation aus Alkohol rein erhalten.

Es sublimirt in citrongelben Blättchen und krystallisirt aus Alkohol oder Aether in feinen, gelben Nadeln. Kaltes Wasser löst es kaum, kochendes ein wenig besser, aber in Alkohol und Aether ist es ziemlich leicht löslich. Es löst sich auch in Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe, wird aber daraus durch Wasser wieder unverändert niedergeschlagen. Gebeiztes Baumwolltuch wird durch Monoxanthrachinon nicht gefärbt. Es verhält sich zu den Metallen, wie eine schwache monobasische Säure. Die alkalischen Verbindungen lösen sich leicht in Wasser mit gelbröthlicher Färbung.

Das Barytsalz krystallisirt aus seiner heißgefättigten, wässrigen Lösung in gelben mikroskopischen Nadeln. Es ist nicht sehr löslich in Wasser, jedoch mehr in heißem als in kaltem, und unlöslich in Alkohol.

Aus den Bildungsbedingungen des Monoxanthrachinons folgt ganz natürlich, daß es ziemlich oft in den künstlichen Alizarinen des Handels anzutreffen ist, besonders in solchem Alizarin, welches sich in kauftischen Kali- oder Natronlösungen nicht mit violettbläulicher, aber mit violetteröthlicher Farbe löst.

Schund in Manchester hatte bei der Untersuchung eines solchen künstlichen Alizarins den dem eigentlichen Alizarin beigemengten Farbstoff isolirt und ihn Anthraflavinsäure genannt, welcher er die Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4$  zuschrieb.

Es ist aber ganz unzweifelhaft, daß diese Formel irrig ist und daß Anthraflavinsäure und Monoxanthrachinon ein und dieselbe Substanz sind.

Die Bisulfanthrachinonsäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2, 2\text{SO}_3 = \text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 \begin{cases} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{cases}$  wird erhalten, indem man 1 Thl. Anthrachinon in 4 bis 5 Thln. sehr concentrirter

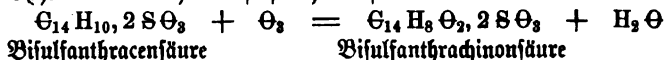


Schwefelsäure auflöst, und das Gemisch während ziemlich langer Zeit auf 270 bis 290° C. erhitzt. Die Lösung geseht beim Erkalten zu einer beinahe festen Masse, wegen der Schwerlöslichkeit der Bisulfanthrachinonsäure in der überschüssigen Schwefelsäure.

Zur Darstellung der reinen Säure verfährt man wie bei der Monosulfanthrachinonsäure; man löst die Masse in heißem Wasser, sättigt mit kohlenstoffsaurem Baryt, filtrirt vom schwefelsauren Baryt ab und verdampft die Lösung des bisulfanthrachinonsauren Baryts bis zur Krystallisation. Das gereinigte Salz wird wieder in Wasser gelöst und der Baryt durch die genau gemessene Quantität Schwefelsäure gefällt.

Die Bisulfanthrachinonsäure bildet sich ebenfalls durch Oxydation der Bisulfobichlor- und Bisulfobibromanthracensäure, mittelst Chromsäure, Salpetersäure und anderen oxydirenden Reagentien, selbst durch einfaches Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure.

In großen Quantitäten, obwohl nur in unreinem Zustande, wird sie meistens durch Oxydation der rohen Bisulfanthracensäure bereitet:



Als Oxydationsmittel kann man Chromsäure, chromsaures Kali, Manganyperoxyd, Salpetersäure, salpetersaures Quecksilberoxyd u. s. w. benutzen.

Die so erhaltene rohe Bisulfanthrachinonsäure wird durch Sättigen mit Kalkmilch in das Kalksalz verwandelt, wobei die meisten fremdartigen Beimengungen abgeschieden werden.

Durch Zersetzung des noch unreinen Kalksalzes mittelst schwefelsaurem oder kohlenstoffsaurem Natron wird das in der Industrie benutzte bisulfanthrachinonsaure Natron dargestellt.

Die reine Bisulfanthrachinonsäure ist in Wasser löslicher als die Monosulfosäure, sie krystallisirt in gelben Blättchen. Ihre Salze sind ebenfalls löslicher als die correspondirenden der Monosulfosäure. Im festen Zustand sind sie gelb, in der Auflösung röthlich gelb. Die alkalischen Salze insbesondere zeigen am stärksten die Orangefärbung.

Das Bisulfanthrachinonbarium,  $C_{14}H_6O_2 \cdot Ba, 2SO_3$ , ist wenig löslich in kaltem, reichlicher in heißem Wasser und wird aus der Lösung in kleinen gelben Kryställchen erhalten.

Das Bleisalz,  $C_{14}H_6O_2 \cdot Pb, 2SO_3$ , bietet gelbe Krusten dar, die wenig in kaltem, aber ziemlich löslich in kochendem Wasser sind.

Wird das Kali- oder Natronsalz mit Natron- oder Kalihydrat geschmolzen, so verwandelt es sich in Alizarin, welches mit dem Alkali eine in Wasser lösliche Verbindung eingeht und aus der Lösung durch Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure in orangegelben Flocken niedergeschlagen werden kann.

Aber auch in dieser Reaction beobachtet man, wie bei der Monosulfanthrachinonsäure, die Bildung eines intermediären Körpers, welcher dadurch entsteht, daß die Bisulfanthrachinonsäure,  $C_{14}H_6O_2 \begin{cases} SO_3H \\ SO_3H \end{cases}$ , zuerst nur den einen Schwefelsäurerest,  $SO_3H$ , gegen Hydroxyl,  $H$ , vertauscht.

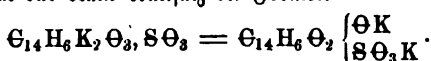


Das Barytsalz, welches sulfoxanthrachinonsaures Barium ist, wird durch Umkrystallisiren gereinigt, das reine Salz in Wasser gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure der Baryt als schwefelsaurer Baryt niedergeschlagen.

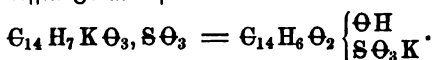
Die filtrirte Lösung, auf dem Wasserbade verdampft, läßt die reine Sulfoxanthrachinonsäure in gelben Kryställchen anschießen. Sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Die Säure ist zweibasisch und bildet zwei Reihen Salze; neutrale, in welchen 2 H durch Metall ersetzt sind und welche eine blaue Färbung haben; saure, in welchen nur 1 H (des Schwefelsäurerestes) durch Metall ersetzt ist, und die röthlich gelb gefärbt sind.

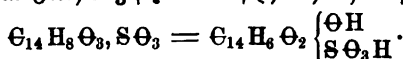
So z. B. hat das blaue Kalisalz die Formel:



Setzt man zur blauen wässerigen Lösung ein wenig Salzsäure, so verschwindet die blaue Färbung und wird durch eine rothgelbe ersetzt, in Folge der Bildung des sauren Kalisalzes, dessen Formel ist:

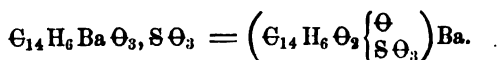


Setzt man einen Ueberschuß von Salzsäure hinzu, so geht die rothgelbe Farbe in die rein gelbe der in Freiheit gesetzten Sulfoxanthrachinonsäure über:



Das gelbe Barytsalz, dessen Darstellung schon beschrieben, ist das saure Salz,  $(C_{14}H_7O_3, SO_3)_2 Ba = [C_{14}H_6O_2, \ominus H, SO_3]_2 Ba$ , es ist ziemlich leicht, mit Orangefarbe, in kochendem Wasser, viel weniger in kaltem Wasser löslich, noch geringer in verdünnter Salzsäure.

Wird zur wässerigen Lösung dieses Salzes Barytwasser zugesetzt, so bildet sich ein blauer, unlöslicher Niederschlag, welcher das neutrale Barytsalz ist, mit der Formel:



Wird der blaue Niederschlag mit Salzsäure behandelt, so verschwindet die blaue Farbe; die Salzsäure bemächtigt sich der Hälfte des Baryts und es bildet sich wieder das in Wasser lösliche, röthlich gelbe, saure Sulfoxanthrachinonbarium.

### Alizarin.

Alizarin,  $C_{14}H_8O_4 = C_{14}H_6O_2 \begin{Bmatrix} H \ominus \\ H \ominus \end{Bmatrix}$ . Von allen Derivaten des An-183

thracens oder Anthrachinons ist unstreitig das Alizarin die bei weitem wichtigste und interessanteste Verbindung.

Wie es schon früher in Vd. V, 1. Heft, S. 97 dieses Werkes gezeigt worden, findet sich das Alizarin in den getrockneten Wurzeln gewisser Pflanzen der Familie der Rubiaceen und bildet den Hauptfarbstoff des Krapps.

Da durch die neuesten Untersuchungen die Constitution und Formel des Alizarins aufs Genaueste festgestellt worden sind, müssen einige der früheren Angaben über seine Existenz und Bildung in der Krappwurzel berichtigt werden.

Im frischen Krapp werden weder Alizarin noch Purpurin angetroffen, aber die Wurzel enthält einige Glucoside, welche mit der größten Leichtigkeit unter dem Einflusse des Wassers und eines in der Pflanze enthaltenen Fermentes sich in gährungsfähigen Zucker und einerseits in Alizarin, andererseits in Purpurin spalten.

Das Glucosid, welches durch seine Spaltung das Alizarin erzeugt, ist das Rubian oder die Ruberythrin säure (l. c. S. 103 u. 107).

Das andere Glucosid, welches das Purpurin erzeugt, ist bis jetzt noch gänzlich unbekannt und wir wissen nichts, weder über seine Eigenschaften noch über seine Zusammensetzung. Das einzige, was darüber bekannt ist, daß das Glucosid, welches das Purpurin liefert, weit unbeständiger und veränderlicher ist, als die Ruberythrin säure, welche das Alizarin gebende Glucosid ist.

In der That, wenn nach E. Kopp's Verfahren zur Darstellung von grünem Alizarin und von Purpurin die frische Krappwurzel mit schwefligsaurem Wasser extrahirt wird, so ist durch die Gegenwart der schwefligen Säure die Wirkung des Fermentes auf die Krappglucoside aufgehoben und diese lösen sich unverändert.

Aber in dieser Lösung besteht immer noch die spaltende Wirkung der mineralischen Säuren.

Wird die schwefligsaure Lösung der Glucoside sich selbst längere Zeit überlassen, so daß durch Luftzutritt ein Theil der schwefligen Säure sich in Schwefelsäure verwandelt, oder setzt man der schwefligsauren Lösung 2 bis 3 Proc. Schwefelsäure oder Chlornasserstoffsäure zu und erwärmt gelinde (auf 30 bis 35° C.), so tritt die Spaltung des Purpurin glucosides sofort ein, und Purpurin (mit Pseudopurpurin) schlägt sich nieder.

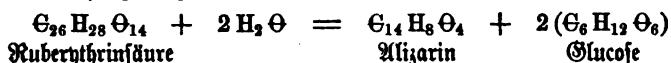
Aber unter diesen Umständen erleidet die Ruberythrin säure durchaus keine Veränderung. Die Flüssigkeit kann nach Abtrennung des Purpurins sehr lange Zeit aufbewahrt werden, ohne daß eine Spur Alizarin sich niederschlägt.

Selbst wenn keine Schwefelsäure zugefetzt worden und sich das Purpurin nur durch längeres Stehen abgefetzt hat (in welchem Falle Purpurin sich immer als zinnoberrother, schwerer, halbkrySTALLINISCHER Niederschlag deponirt), kann die Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Syrupsdicke abgedampft werden, ohne daß Alizarin sich bildet. Die gelbrothe Lösung nimmt nur nach und nach eine dunkelgrüne Färbung an.

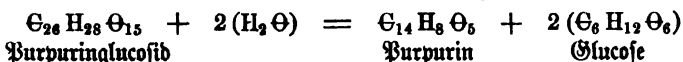
Sie kann so jahrelang aufbewahrt werden. Wird sie mit Wasser verdünnt, so löst sich Alles zu einer hellgrünen Flüssigkeit. Setzt man nun 3 bis 4 Proc. Schwefelsäure zu, erhitzt zum Kochen und unterhält das Sieden während 2 bis 3 Stunden, so spaltet sich die Ruberythrin säure (und zu gleicher Zeit die Rubichlor säure) und es schlägt sich Alizarin, durch Chlororubin grünlichwarz gefärbt, nieder. Die Formel der Ruberythrin säure muß nun folgendermaßen umgeändert werden, um von der Alizarinbildung Rechenschaft zu geben (l. c. S. 115).

Statt  $C_{26}H_{40}O_{20}$  (nach Kochleder) oder  $C_{16}H_{18}O_9$  (nach Strecker) haben Graebe und Liebermann vorgeschlagen, ihr die Formel  $C_{26}H_{28}O_{14}$  anzuwiesen.

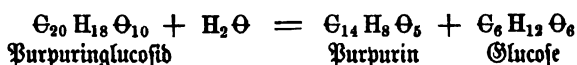
Die Spaltung dieses Glucosids in Aliarin und Zucker würde nun durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Befähigt sich ferner das Purpurin die Formel  $\text{C}_{14} \text{H}_8 \text{O}_6 = \text{C}_{14} \text{H}_5 \text{O}_2 (3 \text{H}_2 \text{O})$ , so müßte der Analogie nach das, das Purpurin liefernde Glucosid die Formel  $\text{C}_{26} \text{H}_{28} \text{O}_{15}$  besitzen und die Zersetzung wäre durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Das Purpuringlucosid könnte aber wohl auch durch die einfachere Formel  $\text{C}_{20} \text{H}_{18} \text{O}_{10}$  repräsentirt werden und die Zersetzung fände nach folgender Gleichung statt:



Die Identität des künstlichen Aliarins mit dem Aliarin des Krapps ist eine Zeitlang bestritten worden; aber genaue Versuche von Schund, Perkin, Volley, E. Kopp und Anderen haben sie unzweifelhaft festgestellt.

#### Darstellungsmethoden des künstlichen Aliarins.

Die Geschichte dieser Darstellungsproceße zeigt auf das Augenscheinlichste, 184 wie die am Anfang äußerst schwierigen und kostspieligen Reactionen sich nach und nach vereinfacht haben und wie statt sehr theurer Reagentien Schritt für Schritt wohlfeilere in Anwendung gekommen sind, ohne die Güte und Reinheit des Products im Geringsten zu benachtheiligen.

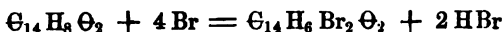
Wir geben nur kurz die ersten patentirten Verfahren an, da dieselben nun verlassen sind und nur ein geschichtliches Interesse darbieten.

1. Die erste von Graebe und Liebermann angegebene Darstellungsmethode ist folgende (englisches Patent vom 18. November und französisches Patent vom 14. December 1868):

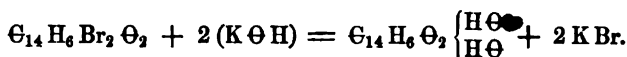
Gereinigtes Anthracen ( $\text{C}_{14} \text{H}_{10}$ ) wird zuerst in Anthrachinon ( $\text{C}_{14} \text{H}_8 \text{O}_2$ ) verwandelt; dies geschieht:

- durch Behandlung von 1 Thl. Anthracen mit 2 Thln. doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure mit oder ohne Anwendung von concentrirter Essigsäure,
- durch Oxydation des Anthracens mittelst doppeltchromsaurem Kali, beide aufgelöst in krystallisirbarer Essigsäure,
- durch Oxydation des Anthracens mittelst Salpetersäure von mittlerer Concentration mit Anwendung von concentrirter Essigsäure.

Das so erhaltene Anthrachinon wird gereinigt und dann in Dibromanthrachinon,  $\text{C}_{14} \text{H}_6 \text{Br}_2 \text{O}_2$ , verwandelt, indem man 1 Mol. Anthrachinon mit 4 Mol. Brom in verschlossenen Gefäßen einige Stunden auf  $80^\circ$  bis  $130^\circ$  erhitzt:



Das Dibromanthrachinon wird alsdann mit einer concentrirten Lösung von Kali- oder Natronhydrat in geschlossenen Gefäßen auf 180 bis 260° C. erhitzt, um den 2 Mol. Brom 2 Mol. Hydroxyl (HΘ) zu substituiren und so Alizarin zu erzeugen:

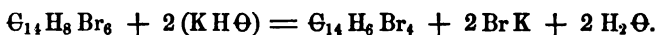


Die Mischung nimmt nach und nach eine blaue bis blauviolette Färbung an, die immer intensiver wird. Wenn die Färbung nicht mehr zunimmt, läßt man erkalten, löst die Masse in Wasser, filtrirt und übersättigt mit Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure, worauf Alizarin sich in gelben Flocken niederschlägt, welche durch Waschen mit Wasser rein erhalten werden.

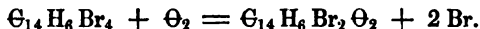
2. Eine Variante dieses Verfahrens besteht darin, die Darstellung des reinen Anthrachinons zu umgehen. Dies geschieht auf folgende Weise.

Anthracen ( $C_{14}H_{10}$ ) wird sogleich mit einem Ueberschuß von Brom behandelt und verwandelt sich in Vibromanthracentetrabromid,  $C_{14}H_6Br_6 = C_{14}H_6Br_2.Br_4$ .

Diese Verbindung mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, verwandelt sich in gelbes Tetrabromanthracen,  $C_{14}H_6Br_4$ :



Das Tetrabromanthracen mit 5 Mal seinem Gewicht ein wenig verdünnter Salpetersäure auf 100° C. erhitzt, verliert Brom und setzt sich in Vibromanthrachinon um:



Das so erhaltene Vibromanthrachinon wird, wie schon oben angegeben, durch Kalihydrat in Alizarin übergeführt.

Graebe und Liebermann gaben zugleich an, daß in allen diesen Reactionen das Brom durch Chlor ersetzt werden könnte.

3. Den 29. Mai 1869 nahmen Broenner und Guzkow (in Frankreich) ein Patent für folgende Bereitungsart des künstlichen Alizarins.

Anthracen wird durch 2 Mal sein Gewicht Salpetersäure von 1,3 bis 1,5 specif. Gew. zu Anthrachinon oxydirt, welches gereinigt wird.

Um Anthrachinon in Alizarin und Purpurin zu verwandeln (welche beide mit einander entstehen sollen), wird es mit einer genügenden Quantität Schwefelsäure erhitzt und hierauf setzt man die gehörige Menge salpetersaures Quecksilberoxydul hinzu.

Das Resultat der Reaction wird in Alkalihydrat gelöst, dann filtrirt und mit überschüssiger Säure versetzt. Der Niederschlag enthält Alizarin und Purpurin in wechselnden Verhältnissen.

Aus dieser jedenfalls ungenauen und ungenügenden Beschreibung geht das wichtige Factum hervor, daß Broenner und Guzkow die für die Fabrication so ungewöhnlich folgereiche Substitution des Broms durch Schwefelsäure benutzt und auf diese Weise die theoretischen, der chemischen Welt schon seit einigen Jahren bekannten Entdeckungen von Dufart, Würz und Reulés in die Praxis eingeführt hatten.

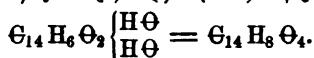
Bermuthlich lag dieser ungenauen Beschreibung folgendes, vielleicht absichtlich verstecktes, Verfahren zum Grunde.

Anthracen wird durch verdünnte Salpetersäure zum größten Theil in Anthrachinon verwandelt. Das Product mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wird in Bisulfanthrachinonsäure umgesetzt.

Da diese zugleich noch Bisulfanthracensäure (wegen unvollständiger Oxydation des Anthracens) enthalten konnte, diente das salpetersaure Quecksilberoxyd dazu, wenn es überhaupt angewandt wurde, um die Bisulfanthracensäure in Bisulfanthrachinonsäure überzuführen. Hierauf wurde die Bisulfanthrachinonsäure mit überschüssigem Alkalihydrat übersättigt, das Gemisch von bisulfanthrachinonsaurem Natron mit Ueberschuß von Natron oder Kalihydrat zur Trockne abgedampft und geschmolzen (welche wichtige Operation in der Patentbeschreibung gänzlich mit Still-schweigen übergangen ist), die Schmelze in Wasser gelöst und daraus durch Säuren das Alizarin niedergeschlagen.

4. Ungefähr um dieselbe Zeit hatten Graebe und Liebermann einerseits, Perkin in England anderseits, ebenfalls die Schwefelsäurebehandlung des Anthrachinons untersucht und auf die Alizarinbereitung angewandt (das englische Patent von Graebe, Liebermann und Caro datirt vom 25. Juni 1869, das von Perkin wurde nur einen Tag später, aber zu spät, genommen). Es scheint jedoch, daß Perkin diese wichtige Reaction früher als Graebe und Liebermann gründlich studirt hatte. Er gab an, das Anthrachinon,  $C_{14}H_8O_2$ , bei höherer Temperatur mit sehr concentrirter Schwefelsäure zu behandeln, um es in Bisulfanthrachinonsäure,  $C_{14}H_6O_2$   $\left\{ \begin{array}{l} S O_3 H \\ S O_3 H \end{array} \right.$  überzuführen.

Durch Schmelzen mit Natronhydrat wurden dann in dieser Säure die zwei Säurereste ( $S O_3 H$ ) durch zwei Hydroxyle ( $H O$ ) ersetzt und so Alizarin gebildet:



Perkin bewies bei derselben Gelegenheit, daß es ein intermediäres Product zwischen Bisulfanthrachinonsäure und Alizarin gebe, die Sulfoxyanthrachinonsäure,  $C_{14}H_6O_2 \left\{ \begin{array}{l} S O_3 H \\ H O \end{array} \right. = C_{14}H_6O_3, S O_3$ , welche der Alkalischmelze die zuerst beobachtete blaue Färbung ertheile.

5. Indessen hatten Graebe, Liebermann und Caro noch einen Schritt weiter in der Vereinfachung der Darstellungsmethoden gemacht, indem sie in ihrem englischen Patent, sowie auch in den französischen Patenten vom 3. November 1869 und vom 18. Januar 1870, die Umgehung der Anthrachinonbereitung beschreiben. Diese Umgehung beruht auf der directen Verwandlung von Anthracen in Bisulfanthracensäure und der Ueberführung dieser letztern in Bisulfanthrachinonsäure durch oxydirende Mittel. Hierdurch wird ein doppelter Vortheil erzielt: erstens ist die Oxydation der Bisulfanthracensäure in Bisulfanthrachinonsäure viel glatter, leichter und vollständiger als die Oxydation von Anthracen in Anthrachinon, wobei ohne die Anwendung sehr kostspieliger Reagentien die Bildung von schmierigen und unnützen Nebenproducten beinahe nicht zu vermeiden ist, und zweitens können zur Oxydation sehr wohlfeile oxydirende Substanzen angewandt werden.

Die angeführten Patente enthalten folgende Beschreibung der Prozesse zur Darstellung von künstlichem Alizarin.

a. Durch Bereitung der Bisulfanthrachinonsäure mit Anthrachinon.

1 Thl. Anthrachinon wird mit ungefähr 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure (von 1,848 specif. Gew.) vermischt und das Gemenge in einem von Schwefelsäure nicht angreifbaren Gefäße so lange auf circa 260° C. erhitzt, bis eine Probe in Wasser gegossen, sich darin vollständig löst, oder nur noch Spuren von nicht angegriffenem Anthrachinon absetzt.

Man läßt erkalten und verdünnt mit Wasser. Um den Ueberschuß von Schwefelsäure zu entfernen, neutralisirt man sorgfältig mit Kreide; es schlägt sich Gyps nieder, welcher durch Filtration und kräftiges Auspressen entfernt wird, während bisulfanthrachinonsaurer Kalk in Auflösung bleibt. (Da dieses Salz nicht sehr löslich in kaltem Wasser ist, werden diese Operationen zweckmäßig bei Siedhize vorgenommen.)

Die heiße Lösung des Kalksalzes wird nun mit einer ebenfalls heißen Lösung von kohlensaurem Natron oder Kali bis zur alkalischen Reaction versetzt, und das Gemisch einige Zeit gelocht, bis der kohlensaure Kalk sich schwer und körnig absetzt. Die durch Abgießen und Filtriren erhaltene klare Lösung von bisulfanthrachinonsaurem Natron oder Kali wird zur Trockne abgedampft.

Zu 1 Thl. des trocknen Salzes werden nun 2 bis 3 Thle. festes Kali- oder Natronhydrat und ein wenig Wasser zugegeben, um das Schmelzen des Alkalihydrats zu befördern und die innige Mischung mit dem Salze zu erleichtern.

Das Gemenge wird alsdann in einem eisernen oder kupfernen Gefäße auf ungefähr 180 bis 260° C. während einer Stunde erhitzt oder vielmehr so lange, bis die Schmelze eine dunkel blauviolette Farbe angenommen hat und eine Probe, in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, einen reichlichen bräunlich gelben Niederschlag erzeugt.

Ist dieser Zeitpunkt in Folge einer genügend lang unterhaltenen Erhitzung eingetreten, so läßt man erkalten und löst die Schmelze in heißem Wasser auf. Die intensiv blauviolett gefärbte Lösung wird nöthigenfalls vom Ungelösten abgesehen oder durch Leinwand abfiltrirt und die klare Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt. Es entwickeln sich dabei Schweflige- und Kohlensäure und zu gleicher Zeit schlägt sich Alizarin in dichten, großen, bräunlich gelben Flocken nieder. Nach dem Erkalten werden diese auf einem Filtrum gesammelt und mit kaltem Wasser völlig ausgewaschen.

Das so bereitete und dargestellte Alizarin kann nun zu allen Zwecken dienen, zu denen bis jetzt die Krapppräparate angewandt wurden.

b. Durch Bereitung der Bisulfanthrachinonsäure mit Anthracen.

1 Thl. Anthracen wird mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure in einem passenden Gefäß, zuerst während ungefähr 3 Stunden auf 100° C. erhitzt; hierauf steigert man die Temperatur auf 150° C. (und selbst darüber), wenigstens während einer andern Stunde. Die erkaltete Masse wird mit ihrem dreifachen Gewicht



Wasser verdünnt. (Sollte sich dabei noch ungelöstes Anthracen absetzen, so wird es natürlich aufgesammelt, gewaschen, getrocknet und zu einer andern Operation zugesetzt. Die Waschwasser dienen statt reinem Wasser zum Verblinnen roher Sulfanthracensäure.)

Die starksaure Lösung, welche sehr dunkel gefärbt ist, enthält Bisulfanthracensäure,  $C_{14}H_8 \begin{Bmatrix} SO_3H \\ SO_3H \end{Bmatrix}$ , und viel freie Schwefelsäure. Sie wird zum Kochen erhitzt und zu gleicher Zeit setzt man dreimal so viel feingepulverten Braunstein (Manganhyperoxyd) zu, als man Anthracen in Arbeit genommen hatte.

Das Kochen wird unterhalten bis die Bisulfanthracensäure sich durch den Sauerstoff des Braunsteins in Bisulfanthrachinonsäure,  $C_{14}H_8O_2 \begin{Bmatrix} SO_3H \\ SO_3H \end{Bmatrix}$ , verwandelt hat.

Es bildet sich zu gleicher Zeit schwefelsaures Manganoxydul. Zweckmäßig ist es, bis zur Trockne abzudampfen und selbst noch eine Zeitlang mit dem Erhitzigen fortzufahren, um der completen Ueberführung in Bisulfanthrachinonsäure gewiß zu sein.

Die Masse wird nun in kochendem Wasser gelöst und verdünnte Kalkmilch hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit eine alkalische Reaction anzeigt. Der Kalk zersetzt die Mangansalze, scheidet unlösliches Manganoxydul aus und zu gleicher Zeit bilden sich beinahe unlöslicher schwefelsaurer Kalk (Gyps) und bisulfanthrachinonsaurer Kalk, welcher in Lösung bleibt.

Durch Filtration und Auspressen wird alles Unlösliche abgeschieden und eine klare Lösung von bisulfanthrachinonsaurem Kalk erhalten, welcher dann durch kohlensaures Natron oder Kali zersetzt und in das entsprechende Natron- oder Kalisalz verwandelt wird.

Dieses wird abfiltrirt, zur Trockne verdampft und wie oben durch Schmelzen mit Alkalihydrat in Alizarin übergeführt.

Statt Manganhyperoxyd können zur Oxydation der Bisulfanthracensäure auch Bleisuperoxyd, Chromsäure, Salpetersäure angewandt werden. Ist das oxydirende Mittel in Wasser löslich, wie z. B. die Chromsäure, so muß jeder Ueberschuß desselben zerstört werden, ehe man die Kalkmilch anwendet. Zu diesem Zwecke leitet man in die Lösung, welche nach der oxydirenden Reaction schwefelsaures Chromoxyd, Bisulfanthrachinonsäure und den Ueberschuß von Chromsäure enthält, so lange schweflige Säure, bis alle Chromsäure zu Chromoxyd reducirt ist. Durch Zusatz von Kalkmilch wird dann sowohl die Schwefelsäure (als Gyps) als auch das Chromoxyd niedergeschlagen.

Hat man sich der Salpetersäure als oxydirendes Mittel bedient, so muß die Mischung von Schwefel- und Bisulfanthrachinonsäure, welche den Ueberschuß von Salpetersäure enthält, so stark abgedampft werden, daß nicht nur alle Salpetersäure ausgetrieben wird, sondern daß selbst die Schwefelsäure sich so concentrirt, daß sie zu verdampfen beginnt. Man läßt erkalten und verblünn mit Wasser, ehe die Kalkmilch zugesetzt wird.

6. Endlich haben noch Dale und Schorlemmer ein Verfahren patentiren lassen (englisches Patent vom 24. Januar 1870), welches, im Fall es sich im

Großen bewähren sollte, eine weitere Vereinfachung der Darstellung des künstlichen Alizarins bilden würde.

Ihr Verfahren ist folgendes.

1 Thl. Anthracen wird mit 4 bis 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure einige Zeit gelocht. (Die Temperatur ist also hier viel höher angegeben als Graebe und Liebermann sie in ihren Patenten beschrieben.) Hierauf wird mit Wasser verdünnt und die Lösung mit kohlensaurem Kalk, kohlensaurem Baryt, Soda oder Potasche neutralisirt und die hierbei gebildeten schwefelsauren Salze entweder durch Filtriren (bei Anwendung von Kreide oder von kohlensaurem Baryt) oder Krystallisiren entfernt.

Zur resultirenden Lösung von bisulfanthracensauren Salzen wird Aetznatron oder Aetzkali im Ueberschuß gesetzt und zugleich eine Quantität Salpeter oder chloresures Kali, welche dem Gewicht des angewandten Anthracens gleich ist, zugemischt.

Das Ganze wird zur Trockne abgedampft und so lange zwischen 180° bis 260° C. erhitzt, als eine blauviolette Farbe gebildet wird. Hierbei wird zuerst durch den Salpeter oder das chloresure Kali die Bisulfanthracensäure in Sulfanthrachinonsäure verwandelt und letztere durch das überschüssige Alkalihydrat in Alizarin verwandelt.

Aus der Schmelze wird das Alizarin durch Fällung mit einer Mineralsäure auf die gewöhnliche Weise erhalten.

Bei diesem Verfahren muß die Quantität Salpeter oder chloresures Kali sehr genau eingehalten werden, denn es ist immer Gefahr vorhanden, daß schon gebildetes Alizarin durch noch vorhandenes oxydirendes Salz vollständig verbrannt und zerstört werde.

Auf der andern Seite bietet jede Nichtüberführung von Bisulfanthracensäure in Bisulfanthrachinonsäure eine Quelle namhaften Verlustes dar.

Welches auch das Verfahren sein mag, das befolgt wird, so ist augenscheinlich, daß die Schmelzung mit Alkalihydrat eine der Hauptoperationen ist, auf welche die größte Sorgfalt verwendet werden muß.

Wird zu stark erhitzt, so kann Alizarin unter Bildung von Benzoesäure und anderen Producten wieder zerstört werden; zugleich kann unter dem Einfluß von nascirendem Wasserstoff auf Kosten eines Theiles der Bisulfanthrachinonsäure eine Regreßbildung von Anthrachinon und selbst von Anthracen stattfinden.

Wird nicht stark oder nicht lang genug erhitzt, so bleibt die Reaction auf halbem Wege stehen; statt Alizarin bildet sich Sulfoxyanthrachinonsäure,  $C_{14}H_6O_7 \begin{cases} SO_3H \\ \ominus H \end{cases}$ , welche die Ursache der rein blauen Färbung der Schmelze ist und wegen ihrer Löslichkeit in Wasser, bei nachfolgender Uebersättigung mit Mineralsäure in der Mutterlauge des Alizarins gelöst bleibt.

Unter noch nicht genauer bestimmten Umständen (vielleicht bei Mangel an genügendem Ueberschuß von Alkalihydrat) kann auch ein Theil der Bisulfanthrachinonsäure in Monosulfanthrachinonsäure verwandelt werden und dann wird Oxyanthrachinon gebildet, welches wenig färbende Eigenschaften hat, mit dem eigentlichen Alizarin gefällt wird und es verunreinigt.

Natürlich wird dies Oxyanthrachinon (Anthraflavinsäure von Schund) von

vornherein gebildet, wenn bei der Behandlung des Anthracens mit Schwefelsäure nicht alles Anthracen in Disulfosäure, sondern ein Theil davon (wegen Mangel an Schwefelsäure oder zu niedriger Temperatur bei der Reaction) nur in Monosulfanthracensäure verwandelt worden ist.

Bei der Schmelzung mit Alkalihydrat muß also mit der größten Genauigkeit und Vorsicht verfahren werden.

Beginnt die blaue Färbung der Schmelze in Violettblau überzugehen, so nimmt man von Zeit zu Zeit eine Probe, löst sie in wenig Wasser, setzt einige Tropfen Schwefelsäure hinzu und constatirt, ob sich reichlich Flocken von Alizarin abscheiden.

Setzt sich nur wenig ab und bleibt die Flüssigkeit braunroth gefärbt, so enthält sie noch viel Sulfoxyanthrachinonsäure; es muß dann länger oder stärker erhitzt werden.

Um den Sulfoxyanthrachinonniederschlag vom Alizarinpräcipitat zu unterscheiden, kann man sich der Löslichkeit des Alizarins in Aether bedienen. Die trübe mit Säure übersättigte Flüssigkeit wird in einen Reagenzcyliner mit ihrem Volumen Aether geschüttelt, welcher alles Alizarin auflöst, während Sulfoxyanthrachinon ungelöst in der wässrigen Flüssigkeit bleibt. Jedenfalls gehört viel Aufmerksamkeit und Praxis dazu, um die Alkalischmelzung richtig zu führen und genau den Punkt zu treffen, wo die größtmögliche Quantität Alizarin sich gebildet hat.

Die Darstellung des künstlichen Alizarins ist schon zu einem bedeutenden Industriezweig angewachsen, trotz der relativ kurzen Zeit ihrer Entwicklung.

Es existiren in diesem Augenblicke vier Hauptfabriken, welche sich in Deutschland und in England befinden. In Deutschland sind in erster Linie die Firmen Gessfert und Comp. in Elberfeld und Meister, Lucius und Comp. in Höchst zu nennen.

Die Gebrüder Gessfert hatten bis zum Monat October 1871 schon die sehr bedeutende Quantität von 34 000 Kilogr. künstlichen Alizarin in Pasten (ungefähr  $\frac{1}{10}$  trocknes Alizarin enthaltend), einen Werth von 600 000 Fr. darstellend, producirt.

Der Preis des Kilogramms Alizarin in Pasten ist 17,5 bis 18,5 Fr. und in Folge der von 1 Kilogr. trockenem künstlichem Alizarin 175 bis 185 Fr.

Vergleichen wir nun diese Production mit der, welche nöthig wäre, um die Totalproduction und den Totalconsum von natürlichem Krapp und seinen Präparaten durch künstliches Alizarin zu ersetzen.

In einer in England gehaltenen öffentlichen Vorlesung hat Prof. Roscoe die Gesamtproduction von Krapp auf 47 500 000 Kilogr. jährlich angeschlagen, im Werth von 54 000 000 Fr. Der Werth der 100 Kilogr. Krapp wäre darnach 113 Fr. 60 Cent.

Ein solcher durchschnittlicher Werth ist aber sicher zu hoch angesetzt, wenn nicht darin nicht nur die Wurzeln, sondern auch alle industriellen Derivate des Krapps, wie Garancine, Krappblumen, Krappextracte, inbegriffen sind.

Eine andere Grundlage der Berechnung ist folgende. Man nimmt gewöhnlich und zwar mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit an, daß Frankreich ebensoviel Krapp producirt als alle anderen Länder zusammengenommen.

Aus einer statistischen Uebersicht der Krappproduction Avignons und des

südlichen Frankreichs während der letzten zehn Jahre erhellt, daß in jenen Gegenden im Durchschnitt 22 815 000 Kilogr. Krappwurzeln per Jahr erzeugt werden.

Rechnet man dazu ungefähr 1 000 000 Kilogr., welche die Krappproduction des Elsaß repräsentiren, so folgt daraus, daß die jährliche Production Frankreichs 23 815 000 Kilogr. beträgt.

Diese Zahl verdoppelt (47 630 000 Kilogr.), repräsentirt also die Gesamtproduction aller Länder.

Diese Zahl stimmt merkwürdig genau mit der von Roscoe angegebenen. Der Mittelpreis des eigentlichen Krapps ist aber nur auf 82 bis 86 Fr. per 100 Kilogramm anzuschlagen.

Im Krapp sind ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Proc. reine Farbstoffe enthalten,  $\frac{3}{4}$  Proc. Alizarin und  $\frac{3}{4}$  Proc. Purpurin. Viele Krappsorten, besonders die kalkhaltigen, enthalten aber mehr Alizarin als Purpurin, so daß man im Durchschnitt 1 Proc. Alizarin im Krapp annehmen kann.

Um das Krappalizarin und Purpurin complet durch künstliches Alizarin zu ersetzen, müßte man also 704 450 Kilogr. trocknes Alizarin oder 7 044 500 Kilogr. Alizarinpasten künstlich produciren.

Wollte man nur das eigentliche Krappalizarin ersetzen, so braucht es 367 200 Kilogr. trocknes Alizarin oder 3 672 000 Kilogr. Alizarinpasten.

Theoretisch braucht man zur Production von trockenem Alizarin dasselbe Gewicht reines Anthracen.

Die Praxis ist aber noch weit in dieser Hinsicht zurück, und da bei den Operationen nicht nur Alizarin, sondern noch eine Reihe von Nebenproducten entstehen, so ist auch nicht zu erwarten, daß man der Theorie in der Ausbeute sehr nahe kommen wird. Immerhin wird man aber wohl 50 bis 60 Proc. Alizarin aus dem reinen Anthracen erhalten.

Um 367 200 Kilogr. Alizarin zu fabriciren brauchte es also von 700 000 bis 740 000 Kilogr. Anthracen.

Diese Quantität ist nicht so übermäßig groß, daß sie nicht aus dem Steinkohlentheer zu erhalten wäre.

Bis jetzt wird zwar verhältnißmäßig noch wenig Anthracen producirt. Die Production Englands in Rohanthracen, von circa 30 Proc. Reingehalt, belief sich im Jahre 1871 nur auf ungefähr 300 000 bis 400 000 Kilogr. (also 90 000 bis 120 000 Kilogr. Reinanthracen). Da aber der Preis des Rohanthracens von 20 bis 30 Pfd. Sterl. per Tonne auf 50 bis 60 Pfd. Sterl. (1250 bis 1500 Fr. per 1000 Kilogr.) gestiegen ist, so wird wohl die Production in nächster Zeit sich sehr steigern und man nimmt an (nach Mittheilung von Herrn Dr. Gessert), daß England allein im Jahre 1872 gegen 1 500 000 bis 1 800 000 Kilogr. Rohanthracen liefern wird.

Bei größerer Production des Rohanthracens ist auch eine bessere Reinigung desselben beinahe sicher vorauszusehen; den Alizarinfabrikanten wird ein ergiebigeres Material zum Verarbeiten geliefert und die Umwandlungsprocesse werden ihrerseits einfacher, sicherer und weniger kostspielig sich gestalten. Daß künstliches Alizarin den Krapp und seine haupttechnischen Derivate, das Garancine und die Krappblumen, ersetzen und verdrängen wird, ist zwar so bald nicht zu erwarten

und wird auch kaum möglich sein. Aber den aus den Krappwurzeln bereiteten Extracten ist es schon ein bedeutender und gefährlicher Concurrent geworden. Die relative Reinheit des künstlichen Alizarins begünstigt seine Anwendungen in der Türkischroth-Färberei und für die Darstellung von licht- und seifenechten Dampfartikeln, deren Fabrikation in Folge auch einen immer größern Aufschwung nehmen wird, besonders wenn die künstlichen Alizarine in mehreren Modificationen, den verschiedenen Bedürfnissen entsprechend, bereitet werden können.

### Eigenschaften des künstlichen Alizarins.

Das künstliche Alizarin, sowie es direct aus der Lösung der Schmelze durch 185 Säuren niedergeschlagen wird, ist selten rein genug, um nach dem Auswaschen sofort in den Handel gebracht werden zu können.

Durch das Auswaschen werden zwar der Ueberschuß der Säuren, der größte Theil der löslichen Alkalisalze und etwas Sulfoxyanthrachinonsäure entfernt; aber Oxyanthrachinon bleibt mit etwas Anthrachinon im Alizarin zurück und dies letztere hat nach vollständigem Abtropfen eine dickliche Teigform, welche mit der Zeit nach und nach, unter Abscheidung einer dünnen, wässerigen, oben auf schwimmenden Flüssigkeit, sich zusammenzieht und größere Consistenz annimmt. Bleibt ein Gefäß, solche Alizarinpaste enthaltend, welche anfangs ganz homogen war und z. B. 10 Proc. trockne Substanz enthielt, längere Zeit ruhig stehen, so werden die oberen Schichten bald weniger als 10 Proc. Farbstoff enthalten, während die unteren Schichten proportional reicher daran werden und gleiche Volumina der Paste können dann, je nach dem Orte, wo sie genommen werden, sehr verschiedene Quantitäten künstlichen Alizarins darstellen.

Man müßte also vor dem Gebrauch jedesmal den ganzen Inhalt des Gefäßes tüchtig durcharbeiten, um wieder eine gleichmäßige Mischung zu bewerkstelligen, was unbequem und zeitraubend ist.

Um diese Uebelstände zu beseitigen, wird das rohe Alizarin auf folgende Art behandelt.

Zum Zweck der Reinigung löst man es in verdünnter Natronlauge wieder auf. Diese letztere soll so wenig als möglich thonerdehaltig sein. Die thonerdehaltige Natronlauge löst zwar anfangs das Alizarin vollständig und klar auf; aber nach einiger Zeit bildet sich ein dunkel rothbraun gefärbter Niederschlag von Alizarinthonerdelack, welcher selbst in überschüssigem Natron wenig löslich ist und durch verdünnte Säuren, besonders in der Kälte, schwer zerfällt wird.

Die alkalische Alizarinlösung läßt man einige Stunden ruhig stehen, auf daß alles Unlösliche sich absetzen kann.

Die klare Lösung wird hierauf abgegossen, der Rest abfiltrirt und nun das Alizarin durch einen kleinen Ueberschuß von verdünnter Schwefelsäure wieder niedergeschlagen.

Ein reineres Product wird erhalten, wenn die klare Lösung von Alizarinnatron mit Chlorcalcium versetzt wird, wodurch ein voluminöser Niederschlag von Alizarinkalk (Kalklack) entsteht. Dieser abfiltrirt und mit warmem Wasser vollständig

ausgewaschen, wobei die leichter lösliche Verbindung des Dyanthracinons mit dem Kalte in der Lösung bleibt, wird nachher durch Behandeln mit wässriger Salzsäure zersetzt. Es bildet sich leicht lösliches Chlorcalcium, während Alizarin in Freiheit gesetzt wird.

Man wirft das auf die eine oder die andere Art erhaltene Alizarin auf Tuchfiltera und wäscht so lange, bis die ablaufende Flüssigkeit keine saure Reaction mehr zeigt.

Man läßt vollständig abtropfen und bringt dann die ziemlich dicke, consistente Masse in geschlossene kupferne Trommeln, welche um ihre Ase beweglich sind und einige steinerne oder kupferne Kugeln enthalten. Durch das Schütteln und Schlagen, welches durch Umdrehung des Pulverisirapparates und die Bewegung der Kugeln bewirkt wird, verliert die Masse ihre teigige Consistenz; sie wird dünnflüssig und dabei ist doch das Alizarin so fein zerkleinert, daß es jede Tendenz sich niederzusetzen verloren hat.

In diesem Zustande, eine neutrale, gelbe, je nach der Reinheit mehr oder weniger ins Bräunliche ziehende, ziemlich dünnflüssige Paste darstellend, wird das künstliche Alizarin in den Handel gebracht und in Glasgefäßen, Zinkblechen oder dichten hölzernen Fäßchen versandt.

Beim Aufbewahren in zugedötheten Zinkblechen ist ganz besonders darauf zu achten, daß das Alizarin vollständig ausgewaschen sei und keine Spur freie Säure mehr enthalte.

Im entgegengesetzten Fall findet nach und nach eine Einwirkung auf das Zink statt; es entwickelt sich Wasserstoff, welcher im Innern einen Druck auf die flachen Wände des Zinkgefäßes ausübt und diese auseinander treibt. Wird mit einem spitzen Instrumente ein kleines Loch in die obere Zinkplatte gestoßen, so hört und fühlt man das Gas mit großer Gewalt herausströmen.

Zugleich hat aber auch die Alizarinpaste ihr Aussehen verändert. Sie ist consistenter geworden und in der Nähe der Zinkwände hat sich die gelbbraune Farbe in schmutzig Braunroth verwandelt, augenscheinlich in Folge von Bildung einer gewissen Quantität von Alizarinzinnsalz.

Da das Alizarin schwach saure Eigenschaften besitzt und mit den Basen ziemlich beständige Verbindungen eingeht, so wäre nicht unmöglich, daß selbst säurefreie Alizarinpaste mit der Zeit auf das so leicht oxydirbare Zink einwirkte und eine Wasserzersetzung veranlaßte. Wenn dem so wäre, müßten Zinkgefäße vermieden werden, nicht nur wegen der Gefahr des Zerplatzens der Gefäße, sondern auch weil jede Bildung von Alizarinzinnsalz einen Verlust von disponiblen Farbstoff nach sich zieht.

Die künstlichen Alizarinpasten des Handels enthalten gewöhnlich 10 Proc., sehr oft auch 15 Proc. trocknes Alizarin.

Die Fabrication hat schon solche Fortschritte gemacht, daß die Hauptfabrikanten heutzutage, je nach dem Bedürfniß der Anwendung verschiedene Varietäten von künstlichem Alizarin liefern können. Gessert in Elberfeld liefert z. B. Alizarin mit Gelbstich und Alizarin mit Blaustich.

Das Alizarin mit Gelbstich wird hauptsächlich zur Rothfärberei und Druckerei angewandt. Wegen der Reinheit des Farbstoffs sind die damit erzeugten Farben

ebenfalls sogleich rein und brauchen nur eine leichte Seifenpassage, um einen Glanz zu zeigen, der den der Krapp- und Garancinefarben weit übertrifft. Die gelbliche Schattirung, indem sie die Farbe ein wenig ins Scharlach zieht, erhöht die Schönheit des Roth's.

Alizarin mit Blausch wird für Violet- und Lilafarben gebraucht und ersezt mit Vortheil die Krappblume und das Pinksaffin.

Auch in die Garn- und Stück-Türkischrothfärberei hat das künstliche Alizarin sich schon Eingang verschafft, weil durch seine Anwendung die langwierigen und kostspieligen Schönungen in Alkalien, Seifen- und Zinnfalzbeizen größtentheils wegfallen und nach einem kurzen und leichten Seifenbad die Farbe glänzend und rein erscheint.

Ihre Echtheit läßt natürlich nichts zu wünschen übrig.

Die Pasteform ist unstreitig die geeignetste und vortheilhafteste für die Anwendungen des künstlichen Alizarins, weil der Farbstoff darin in möglichst feiner Vertheilung sich befindet, die möglichst größten Flächen bedecken kann und so am besten zur Geltung kommt.

Färbeversuche, angestellt mit getrocknetem Alizarin und entsprechender Menge Teig, welche genau dieselbe Menge trocknes Alizarin enthielt, haben eine bedeutend geringere Ergiebigkeit des getrockneten Productes nachgewiesen. Nichts ist übrigens leichter, als aus dem Alizarinteig trocknes Alizarin darzustellen, indem man die Paste in einer Porzellan- oder emailirten gußeisernen Schale auf dem Wasserbade eintrocknen läßt.

Das so getrocknete Alizarin kann nun sublimirt werden, was am besten in einem ziemlich geräumigen Porzellantiegel geschieht, dessen Boden genau in die runde Oeffnung eines breiten Metallringes paßt und durch eine kleine Gasflamme erhitzt wird.

Zweckmäßig ist ebenfalls, über das zu sublimirende Alizarin im Innern des Tiegels ein rundgeschchnittenes Metallbrahtgitter anzubringen, welches das Zurückfallen der sublimirten Alizarinkristalle auf die erhitzte Bodenfläche des Tiegels verhindert.

Bei vorsichtigem Leiten der Operation kann der bei weitem größte Theil des Alizarins unzersezt sublimirt werden und der Gang der Sublimation selbst giebt schon werthvolle Aufschlüsse über die Güte und Reinheit des Productes. Je reiner es ist, desto weniger kohlgiger Rückstand bleibt am Boden des Tiegels. Chemisch reines Alizarin sublimirt beinahe ohne Rückstand. Durch Einsäthern des Kohlerückstandes erkennt man leicht die Quantität und Natur der mineralischen Bestandtheile (Eisenoxyd, Thonerde, alkalische oder alkalischerdige Salze), die im untersuchten Alizarin enthalten waren.

Aber auch die an den Wänden des Tiegels angefesten und oft den ganzen Raum erfüllenden sublimirten Krystalle lassen leicht die verschiedenen das Alizarin begleitenden und ebenfalls flüchtigen Substanzen erkennen.

Nicht nur geben Anthrachinon, Dryanthrachinon und Alizarin verschieden aussehende Sublimate, sondern diese Körper sublimiren auch nicht zu gleicher Zeit. Anthrachinon sublimirt am leichtesten, dann Dryanthrachinon, endlich Alizarin.

Häufig kann man in den obersten Krystallschichten die weißen oder schwach

gelblichen schönen Krystallnadeln des Anthrachinons erkennen. Ihre Natur wird auch auf das Bestimmteste bewiesen, indem man einige davon, vorsichtig mit der Pincette abgehoben, mit einem Tropfen verdünnter Natronlauge in Berührung setzt, in welchem sie weder sich auflösen, noch Färbung verursachen.

Unter dem Anthrachinon kann man dann ein Hauptwerk von kleinen dunkelgelben oder gelbröthlichen seidenglänzenden Nadeln antreffen, welche Oxyanthrachinon oder Anthraflavinsäure sein können.

Diese Nadeln in verdünnte Natronlauge eingetragen lösen sich darin mit tief gelbrother Färbung auf.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir bemerken, daß nach neueren Untersuchungen von Perkin die Anthraflavinsäure nicht die Zusammensetzung des Oxyanthrachinons,  $C_{14}H_8O_3$ , besitzt, sondern vielmehr durch die Formel  $C_{14}H_8O_4$  ausgedrückt wird und also isomerisch mit dem eigentlichen Alizarin ist.

Unter den gelben Krystallen des Oxyanthrachinons oder der Anthraflavinsäure und bei weitem die größte Menge des Sublimates ausmachend, befinden sich endlich die prachtvollen, tief rothen oder orangenfarbigen Nadeln des Alizarins, welche mit verdünnter Natronlauge sogleich eine schöne blauviolette Lösung geben.

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, wie die Sublimation des vorher gut getrockneten künstlichen Alizarins werthvolle Anhaltspunkte zu dessen Beurtheilung liefern kann.

Die Alizarinpaste direct in Natronlauge gelöst, wird, je nach der Natur des Farbstoffes, eine mehr oder weniger roth violette oder blau violette Lösung geben. Diese letztere deutet auf vorwiegendes Alizarin hin; jedoch darf man aus der Färbung keinen Schluß betreffend die Ergiebigkeit oder den Werth des Productes ziehen.

Um diese exact zu bestimmen, müssen vergleichende Probefärberversuche mit allen gehörigen Vorsichtsmaßregeln angestellt werden.



## Sechstes Capitel.

## C y a n i n.

Kunze hatte 1834 im Steinkohlentheer ein basisches Del aufgefunden, wel- 186  
chem er den Namen Leukol oder Leukolin gab.

Die Formel des Leukolins ist  $C_9H_7N$ . Spätere Untersuchungen haben  
herausgestellt, daß im Steinkohlentheer ebenfalls Homologe des Leukolins vorkommen,  
wie Tribolin,  $C_{10}H_9N$ , Cryptidin,  $C_{11}H_{11}N$ .

Im Jahr 1845 erhielt Gerhardt bei der trocknen Destillation des Cincho-  
nins, unter dem Einfluß von Kali oder Natronhydrat, ein basisches Del, welches  
er Chinolin oder Chinolein nannte und dessen Zusammensetzung der Formel  
 $C_9H_7N$  entsprach.

A. W. Hofmann zeigte in seiner ersten Arbeit über die Bestandtheile des  
Steinkohlentheers, daß Kunze's Leukolin dieselbe Zusammensetzung, denselben  
Siedepunkt ( $238^\circ$  Centigr.) und nahezu dieselben chemischen Eigenschaften wie  
Gerhardt's Chinolin besaß und daß beide identisch oder wenigstens isomerisch  
waren.

Es stellte sich auch später heraus, daß im rohen Destillationsproducte der  
Einwirkung des Kalihydrats auf Cinchonin, außer dem Chinolin, höhere Homologe  
vorkommen, wie Lepidin,  $C_{10}H_9N$ , und Dispolin,  $C_{11}H_{11}N$ .

Diese zwei Reihen von flüchtigen Basen, welche genau dieselbe Formel und Zu-  
sammensetzung haben, unterscheiden sich jedoch wesentlich dadurch, daß die in dem  
Theer vorkommenden keine farbige Derivate geben, wie es mit den aus dem Cin-  
chonin abstammenden Basen der Fall ist.

Diese letzteren sind auch ausschließlich zur Darstellung eines der prachtvollsten  
blauen Farbstoffe, des Cyanins, gleich ausgezeichnet durch seine Schönheit wie  
durch seine Unechtheit, verwendet worden.

Die Entdeckung der blauen Derivate des Chinolins und seiner Homologen  
wurde im Jahr 1856 durch Greville-Williams gemacht.

Dieser Chemiker hatte diese Basen einer neuen Untersuchung unterworfen;  
als er das Jodür des Methylocholinammoniums durch Silberoxyd zersetzen wollte,

erhielt er einen schön blauen Körper, welcher Seide mit der größten Leichtigkeit färbte.

Hierdurch aufmerksam gemacht, studirte er die Einwirkung der Jodlire der verschiedenen Alkoholradicale auf die Basen der Chinolinreihe und fand, daß das Jodamyl den schönsten blauen Farbstoff lieferte. Er beschrieb die Darstellung dieses Körpers, welcher bald darauf unter dem Namen Cyanin in den Handel kam.

Das Cyanin erregte sogleich bei seinem Auftreten ein außerordentliches Aufsehen. Die mit ihm erzeugten blauen und violetten Farben, besonders auf Seide, sind so prächtig und glänzend, von einer solchen Reinheit, daß keine mit irgend einem andern Farbstoff erzeugten mit ihnen verglichen werden können.

Die am Tageslicht außerordentlich schöne blaue Färbung besitzt die Eigenthümlichkeit, daß sie bei Gas-, Kerzen- oder Lampenlicht dem Auge prachtvoll violett erscheint.

Leider ist das Cyanin gegen das Licht so empfindlich, daß es besonders durch die directen Sonnenstrahlen schon in wenigen Stunden zerstört wird, und man hat bis jetzt kein Mittel entdeckt, es auf solche Art auf die Gewebe zu fixiren, daß es der Einwirkung von Luft und Licht wenigstens wie Anilinblau widerstehen könne.

Die Société Industrielle von Mülhausen hatte im Auftrage des damaligen Hauses J. J. Müller u. Comp. in Basel, welches sehr bedeutende Quantitäten Cyanin bereitet hatte, eine goldene Medaille und einen Preis von 10 000 Frs. für denjenigen ausgesetzt, der ein Verfahren ermittelte, um dem Cyaninblau in der Seidenfärberei einige Echtheit zu verleihen.

Trotzdem ist das Problem nicht gelöst worden und das Cyanin hat nach und nach aufgehört in der Färberei angewendet zu werden, wozu die Fortschritte in der Bereitung des Anilinblaus nicht wenig beigetragen haben.

Indessen hat das Chinolinblau immer noch ein bedeutendes wissenschaftliches Interesse und darf nicht mit Stillschweigen übergangen werden.

Das Rohmaterial zur Bereitung des Cyanins ist entweder das Cinchonin oder das braune, harzartige Chinoidin, welche in ziemlich bedeutenden Quantitäten als Nebenproducte in den Chininfabriken erhalten werden.

Mehrere der Reactionen des Cinchonins deuten schon an, daß aus ihm farbige Derivate erhalten werden können.

Ein Gemenge von Cinchonin und Quecksilbersublimat wird beim Erhitzen braun, dann violett, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber.

Beim Erhitzen mit Weinsäure oder mit Zweifach-Chlorkohlenstoff giebt Cinchonin erst gelbe, dann violette Dämpfe; es bleibt in der Retorte eine braune oder rothe Masse, die sich mit rother Farbe in Alkohol und Essigsäure löst.

Auch beim Erhitzen mit Oxalsäure, mit Phosphorsäure, mit Quecksilberoxyd, mit Jodamyl und Jodäthyl entstehen aus dem Cinchonin rothe oder violettrothe Körper, welche in Alkohol löslich sind und Wolle oder Seide schmutzig rothviolett färben.

Um aus Cinchonin oder Chinoidin die Chinolinbasen darzustellen, wird 1 Thl. davon mit 8 Thln. Kali oder Natronhydrat und so viel Wasser als nöthig, um das Alkali in der Wärme zu lösen (oder man setzt die entsprechende Menge con-

centrirter Natronlösung hinzu), vermischt und das Gemenge aus einer eisernen Retorte destillirt.

Mit den Wasserdämpfen geht eine ölig aussehende Flüssigkeit über, die unter Wasser zu Boden sinkt, und das rohe Chinolin bildet. Man erhält ungefähr 65 Proc. des angewandten Cinchonins.

Nach Entfernung des Wassers wird das rohe Chinolin rectificirt; alles was von 216° oder 230° an bis zu 360° übergeht, ist zur Darstellung des Cyanins verwendbar, und besteht aus einer Mischung von Chinolin, Lepidin, Dispolin u. s. w.

### Bereitung des Cyanins.

Mit den so erhaltenen Chinolinbasen kann entweder das rein blaue Cyanin 187 oder auch ein purpurblauer Farbstoff bereitet werden.

1. Um den purpurblauen Farbstoff herzustellen, werden 1 Thl. Chinolinbasen mit  $1\frac{1}{2}$  Thln. Amyljoblir vermischt. (Dieses letztere wird durch Auflösen von Jod in Fuselöl unter Zusatz von Phosphor bereitet und durch Destillation gereinigt.) Nach Greville Williams nimmt man auf 1 Thl. Chinolin nur  $\frac{1}{2}$  Thl. Jodamyl. Die anfangs strohgelbe Mischung wird zum Kochen erhitzt, färbt sich dabei röthlich braun, dann dunkel braun und gesteht beim Erkalten zu einer schwarzbraunen, krystallinischen Masse von jodwasserstoffsauren Amylchinolinbasen. Dieses Product der Reaction wird 10 Minuten lang mit etwa 6mal seinem Gewicht Wasser gekocht, worauf man, nachdem die Lösung erfolgt ist, heiß filtrirt.

Die filtrirte Flüssigkeit wird in einem emailirten gußeisernen Kessel über schwachem Feuer gelinde gekocht und nach und nach mit Ammoniak im Ueberschuß versetzt.

Das Kochen kann mit Vortheil einige Stunden fortgesetzt werden, wobei das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit durch schwache Ammoniaklösung (Mischung von gleichen Theilen gewöhnlichem flüssigem Ammoniak und destillirtem Wasser, welche ein specifisches Gewicht von 0,880 zeigt) ersetzt werden muß.

Wenn das Kochen wenigstens eine Stunde gedauert hat, läßt man erkalten, wobei der Farbstoff sich beinahe vollständig niederschlägt und die obenstehende Flüssigkeit nahezu farblos erscheint.

Diese wird abgeseigt oder besser abfiltrirt, und es bleibt eine Masse von harzartigem Aussehen zurück, welche der Farbstoff ist. Man löst ihn in Alkohol, filtrirt und erhält eine Flüssigkeit von reicher purpurblauer Farbe.

2. Um das Cyanin darzustellen, wendet man folgendes Verfahren an. Die schwarzbraune krystallinische Masse wird mit 5 bis 6 Mal ihres Gewichtes kochendem Wasser übergossen, noch einige Zeit gekocht und dann filtrirt. Auf dem Filter bleibt ein theerartiger Rückstand, der sich leicht in Weingeist mit lebhaft rother Farbe löst und ähnlich wie das Fuchsin verwendet werden kann.

Die filtrirte wässrige Lösung der jodwasserstoffsauren Amylchinolinbasen, welche ein grünlich gelbes, milchiges Aussehen hat, wird, wie im vorigen Verfahren, zum Kochen erhitzt, aber statt Ammoniak mit einer Lösung von kauftischem Kali oder Natron versetzt, welche etwa  $\frac{1}{6}$  ihres Gewichtes festes Alkalihydrat enthält.

Die kauftische Lauge wird nach und nach, unter fortwährendem gelinden Kochen, portionenweise eingegossen, bis  $\frac{3}{4}$  soviel Alkali, als dem im angewendeten Jodampl enthaltenen Jod äquivalent ist, zugefügt wurde.

Nach  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen, während welchem die Flüssigkeit sich ziegelroth, dann grün färbt, fangen an dunkelblaue Blättchen sich auszuscheiden, welche beim Erkalten der Flüssigkeit zu einer harzartigen schwarzen Masse zusammenballen. Diese Masse ist das Cyanin; man filtrirt und wäscht den Farbstoff mit Wasser aus, in welchem er beinahe unlöslich ist.

Wenn man die filtrirte Flüssigkeit wieder zum Kochen erhitzt und ihr das letzte Viertel kauftisches Alkali hinzusetzt, so wird wieder eine schwärzliche Masse niedergeschlagen, welche ebenfalls Cyanin, aber auch alles Roth enthält. Dieses Roth würde sich der Gesamtmasse des Cyanins beigemischt haben, wenn man sogleich der wässerigen kochenden Flüssigkeit die ganze Quantität kauftisches Alkali hinzugesetzt hätte, welche dem Jod des Amylodürrs proportional gewesen wäre. Der lezterhaltene schwärzliche Niederschlag löst sich leicht in Alkohol und liefert eine prächtige roth purpurne Flüssigkeit.

Wird diese purpurfarbige alkoholische Lösung filtrirt, so bleibt manchmal auf dem Filter eine dunkle Masse zurück, die sich in Benzol zu einer schönen smaragdgrünen Flüssigkeit auflöst.

Dieser grüne Farbstoff ist nach G. Williams nicht immer leicht zu erhalten, während die Darstellung des purpurblauen Farbstoffs und des Cyanins durchaus keine Schwierigkeit darbietet.

Das auf die angegebene Weise bereitete rohe, harzartige Cyanin löst sich in Weingeist mit prachtvoll blauer Farbe und kann aus dieser Lösung krystallisirt erhalten werden.

### Eigenschaften und Zusammensetzung des Cyanins.

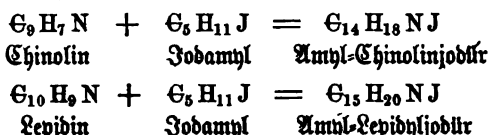
188 Wie aus der Art der Bereitung zu vermuthen war und wie es sich wirklich aus den schönen Untersuchungen von A. W. Hofmann und von Nadler und Merz herausgestellt hat, ist das Cyanin keine einfache Substanz, sondern ein Gemenge, in sehr wechselnden Verhältnissen, von wenigstens zwei homologen Körpern, deren einer ein Derivat des Chinolins und der andere ein Derivat des Lepidins ist. Man sollte also eigentlich zwei Cyanine unterscheiden, das Chinolincyanin und das Lepidincyanin.

Aber diese zwei Cyanine bieten eine solche Uebereinstimmung in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften dar, die Farben, die sie auf Seide und im Allgemeinen auf den Gespinnstfasern erzeugen, sind so identisch, daß ihre Verschiedenheit beinahe nur durch die Elementaranalyse bewiesen werden kann.

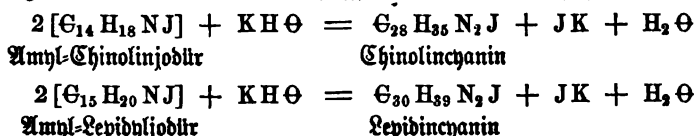
Merkwürdigerweise gehörten die Producte der zwei Hauptfabrikanten des Cyanins, Ménier in Paris und Müller in Basel, jedes beinahe ausschließlich dem einen oder dem andern speciellen Cyanin zu. Müller's Cyanin (von Nadler und Merz untersucht) war Chinolincyanin; Ménier's Cyanin (von Hofmann bearbeitet) bestand beinahe nur aus Lepidincyanin und enthielt nur Spuren von Chinolincyanin.

Zur Erklärung der Entstehung des Chyanins muß man zwei Phasen der Reactionen annehmen.

Zuerst vereinigen sich Chinolin oder Lepidin mit Jodamyl und bilden Amyl-Chinolinjodür oder Amyl-Lepidinjodür:



In der zweiten Phase vereinigen sich 2 Moleküle der Amylbasen zu einer Verbindung mit Austritt von Jodwasserstoffsäure, unter dem Einfluß des Kalihydrats:



Das Chyanin ist also das Jodür zweier homologen Basen, welche in allen Verhältnissen mischbar sind und mit einander krystallisiren können, auf dieselbe Art, wie Chrom- und Eisenalaun mit gewöhnlichem Thonerdealaun zusammen in Octaedern krystallisiren.

Das Chyanin oder vielmehr die Jodchyanine (Chinolin-Jodchyanin wie Lepidin-Jodchyanin) krystallisiren, je nach der Concentration und der Temperatur der Lösungen, in verschiedenen Formen und verschieden gefärbt.

Beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung erhält man cantharidengrüne orthorhombische Prismen mit prachtvollem Metallreflex (die des Chinolinchyanins enthalten  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser), beim Erkalten mäßig concentrirter heißer Lösungen setzen sich ähnliche Prismen oder Schuppen ab und beim Erkalten sehr concentrirter heißer Lösungen scheiden sich messinggelbe bis bronzefarbige anorthisch krystallinische Körner aus (die beim Chinolinchyanin 1 Mol. Wasser enthalten).

Die Chyanine sind in Aether und kaltem Wasser beinahe unlöslich, etwas löslich in heißem Wasser, sehr leicht in heißem Weingeist, während kalter Alkohol kaum 1 Proc. auflöst, sich dadurch aber tief dunkelblau färbt.

Ueber Schwefelsäure zerfallen die Krystalle; bei  $100^\circ\text{C}$ . schmelzen sie zu einer wasserfreien lebhaft glänzenden bronzefarbigem Flüssigkeit, die beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrt.

Die Jodchyanine können sich wie ein Diamin mit 1 und 2 Äquivalenten Säure verbinden; es erhellt daraus, daß die freie Base, das Chyanin, mit Säuren, drei Reihen von Verbindungen bilden kann, am leichtesten Monacide und Triacide. Es verhält sich in dieser Hinsicht wie das Rosanilin.

Die Monacide sind intensiv blau gefärbt, die Triacide farblos; daher kommt es, daß die blaue Farbe der Lösungen des Chyanins durch Zusatz von Säuren verschwindet; durch Neutralisiren der Säure wird sie natürlich wieder hergestellt.

Die farblosen Triacide sind leicht zersetzbar und verwandeln sich bei mäßigem Erhitzen in Diacide, welche gewöhnlich gelb oder bronzefarbig gefärbt sind.

Selbst Seide zerlegt die farblosen Lösungen der Triacide; sie färbt sich intensiv blau durch Bildung von Monacid unter Abscheidung freier Säure.

Alle Cyaninmonacide geben auf Seide ein prachtvolles Blau, das beim Lampenlicht als ebenso schönes Violett erscheint. Aber keine von diesen Farben widersteht der Einwirkung des Sonnenlichts. Am brilliantesten wohl, aber auch am vergänglichsten, färbt das Cyaninborat.

Mit dem Cyanin hat man nicht nur Seide, aber auch Wollgarne, von den hellsten bis in die dunkelsten Nuancen, ohne Weizen, schön blau gefärbt. Für dunkles Blau wird jedoch erforderlich, daß das gefärbte Garn durch ein Seifenbad genommen wird, durch welches sich die Farbe erst dunkelblau herstellt.

Wegen der großen Färbekraft des Cyanins und weil seine blauen Lösungen selbst durch die schwächsten Säuren entfärbt werden, hat Schönbein dieselben als höchst empfindliches Reagens für Säuren, und die entbläute Flüssigkeit als ebenso empfindliches Reagens für Alkalien empfohlen.

Die blaue Versuchsflüssigkeit Schönbein's bestand aus einer Lösung von 1 Thl. Cyanin in 100 Thln. Weingeist, die oft bis mit 20 Mal ihr Volum Wasser verdünnt war. Die farblose Flüssigkeit war ein Gemisch von 1 Thl. der alkoholischen Farbstofflösung und 2 Thln. Wasser, welches  $\frac{1}{1000}$  Schwefelsäure enthielt.

Das Cyanin ist ebenfalls für das Ozon sehr empfindlich. Es wird davon gebleicht aber nicht zerstört, denn reducirende Reagentien, wie schweflige Säure, Schwefelwasserstoff u. s. w., stellen die blaue Farbe vorübergehend oder permanent wieder her; dieselbe Wirkung wird auch durch gewisse organische Substanzen, wie Alkohol, Aldehyd, und durch Alkalien hervorgebracht.

Die durch Ozon entfärbte Cyanintinctur bläut sich nicht mehr durch reducirende Reagentien, wenn sie vorher dem Einfluß des Lichtes ausgesetzt wurde. Aber wenn dieser Einfluß mäßige Zeit anhält, besonders bei directen Sonnenstrahlen, entsteht wieder blaue Färbung, jedoch hervorgebracht durch einen neuen, in der Flüssigkeit unlöslichen Farbstoff, welchen Schönbein Photocyanin benannt hat. Bei sehr verlängerter Einwirkung des Lichtes zerfällt sich seinerseits wieder das Photocyanin und verwandelt sich in einen kirschrothen, in Wasser löslichen Farbstoff, das Photoerythrin.

Trockner Sauerstoff reagirt nur langsam auf das Cyanin, selbst bei Sonnenlicht; aber feuchter Sauerstoff bleicht sehr rasch und die blaue Färbung wird nicht mehr durch reducirende Reagentien hergestellt; jedoch kann oft noch Photocyanin erzeugt werden.

Chlor wirkt ungefähr wie Sauerstoff.

Eine durch ein Minimum von Säuren entfärbte Cyaninlösung färbt sich wieder blau, beim Erwärmen bis zum Sieden, und entfärbt sich von Neuem beim Erkalten; dieselbe Lösung auf  $-25^{\circ}$  erkaltet, gefriert, aber indem sie blaue Färbung annimmt; die Farbe verschwindet beim Erwärmen und Schmelzen.

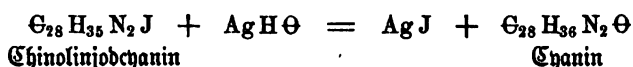
Die chemischen Reactionen der beiden Cyanine, soweit sie bekannt sind, sind folgende.

189 Chinolincyanin,  $C_{28}H_{25}N_2J$ . Das Chinolinjodcyanin löst sich in HCl zu einer farblosen Flüssigkeit, die über Aetzkalk abgedampft farblose Schuppen

von  $[C_{28}H_{35}N_2J, 2HCl]$  anschließen löst. Unter dem Exsiccator zerfallen die Krystalle allmählig zu einem gelben, schließlich grüngelb werdenden Pulver.

Wird das zweifach chlorwasserstoffsaure Salz auf 90 bis 100° C. erhitzt, so entweicht allmählig die Hälfte der Salzsäure und es bleibt ein bronzefarbiges Salz zurück, das sich ziemlich schwer in Wasser, leicht und mit schön blauer Farbe in Alkohol löst. Seine Formel ist  $C_{28}H_{35}N_2J, HCl$ .

Wird die weingeistige Lösung des Jodcyanins mit frisch gefülltem Silberoxyd digerirt, so fällt Jodsilber nieder und die Base (das Cyanin) wird sehr unrein in Freiheit gesetzt:



Das Cyanin bildet beim Verdunsten der Lösung eine zähe, bronzefarbene, nicht krystallinische Masse, die etwas in Aether, nicht unbedeutend in Wasser, sehr leicht in Weingeist löslich ist.

Chlorcyanin wird erhalten durch Einwirkung von Chlor Silber auf die warme alkoholische Lösung von Jodcyanin; durch Neutralisation der salzsauren Lösung des Jodcyanins mit Ammoniak; durch Zersetzung der essigsäuren Lösung des Cyaninsulfats mit Chlorbarium und Sättigen des Filtrats mit Ammoniak. In den beiden letzten Fällen scheiden sich braunrothe Flocken ab, die sich leicht in siedendem Wasser lösen. Beim Erkalten erstarrt die wässrige Lösung in Blutkuchenform, die aus einem Netzwerk mikroskopischer langer, vielfach verwobener schön blauer Prismen besteht.

Das Chlorcyanin wird durch freiwilliges Verdunsten weingeistiger Lösungen in schön cantharidengrünen glänzenden Nadeln, in dunkelgrünen kurzen Prismen oder in dicken an den Rändern zugehärteten Tafeln erhalten.

In Weingeist und in heißem Wasser ist es sehr leicht löslich, weniger in Aether, kaltes Wasser nimmt nicht ganz unbedeutende Mengen davon auf, läßt aber dasselbe auf Zusatz von Salzlösungen wieder fallen.

Die Lösungen sind prachtvoll blau.

Das lufttrockne krystallisirte Chlorcyanin ist:  $C_{28}H_{35}N_2Cl + 4H_2\Theta$ . Das bei 110° bis 120° C. getrocknete Salz ist wasserfrei.

Das Chlorcyanin löst sich in verdünnten Säuren ohne Färbung und bildet ähnliche Verbindungen wie Jodcyanin.

Cyaninnitrat wird erhalten durch doppelte Zersetzung alkoholischer Lösungen von Jodcyanin und Silbernitrat. Durch Abdampfen des Filtrates bleibt ein geschmolzenes, grünlich bronzefarbenes Harz zurück, das beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrt. Das Salz wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus stark verdünntem kochendem Weingeist (1 Alkohol und 5 Wasser) gereinigt. Das Cyaninnitrat krystallisirt in eigenthümlich bronzefarbenen, lebhaft glänzenden Nadeln und Prismen, zuweilen mit Uebergängen ins Tafelförmige, die dem orthorhombischen System angehören.

Es ist in Aether und kaltem Wasser wenig löslich, leichter in heißem Wasser, sehr leicht in heißem Weingeist. Die Lösungen sind prachtvoll blau.

Das lufttrockne Cyaninnitrat ist:  $C_{28}H_{35}N_3O_3 + H_2\Theta$ .

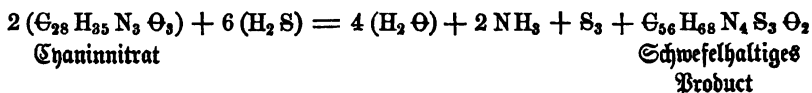
Auf 100° C. erhitzt, schmelzen die Krystalle unter Abgabe von Wasser zu einem bronzeglänzenden Harze. Bei schnellem und starkem Erhitzen findet schwache Verpuffung statt, unter Entwicklung von Amyl- und Chinolingeruch.

Das Cyaninnitrat löst sich farblos in überschüssiger Salzsäure; die Lösung liefert über Kalk lange durchsichtige Nadeln von  $C_{28}H_{35}N_3O_3$ , 2 HCl.

Diese auf 90° C. erhitzt, werden intensiv blau, verlieren 7,34 Proc. an Gewicht und stellen die Verbindung  $C_{28}H_{35}N_3O_3$ , HCl dar.

Eine weingeistige Lösung des Cyaninnitrats mit Schwefelammonium auf 100° C. erhitzt wird gelb und läßt Schwefel fallen. Der Verdampfungsrückstand ist braun und krystallinisch. Durch Behandeln mit Aether kann man daraus eine in klinorhombischen Prismen krystallisirende schwefelhaltige Substanz erhalten, welche rüthlich gelb, glänzend, das Farbenspiel des edlen Opals zeigend, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Säuren leicht löslich ist. Die Verbindungen mit Säuren werden aber schon durch reichlichen Wasserzusatz wieder zerlegt.

Man kann annehmen, daß durch den Schwefelwasserstoff das Radical der Salpetersäure unter Bildung von Wasser und Ammoniak zerstört wird, während gleichzeitig die Hälfte des freiverbundenen Schwefels in das Product eintritt:



Cyaninsulfat kann dargestellt werden durch Erhitzen von Jodcyanin mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure (wobei Jod und schweflige Säure entweichen), Lösung des sauren Productes in Wasser, Filtriren und Vermischen des Filtrats mit überschüssigem Ammoniak, wobei das Cyaninsulfat in voluminösen rothbraunen Flocken niederfällt. Diese werden auf dem Filtrum so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit stark blau erscheint, und dann durch Umkrystallisiren aus heiß gesättigter wässriger Lösung gereinigt. Beim Erkalten erstarren die Lösungen, wie die des Chlorcyanins, zu einer blutkuchenähnlichen Masse, die unter dem Mikroskop als ein Gewebe langer, schön blauer Nadeln erscheint.

Lufttrocken bildet das Cyaninsulfat eine leichte rothbraune glänzende Masse, die beim Erhitzen 4 Mol. Wasser abgibt, nicht schmilzt, aber schon bei 120° C. anfängt, sich zu zersetzen.

Die Formel des trocknen Cyaninsulfats ist:  $S(C_{28}H_{35}N_2)_2O_4$ .

Die Löslichkeitsverhältnisse sind ungefähr wie die des Chlorcyanins; neutrale Salze scheiden ebenfalls das Sulfat aus seiner wässrigen Lösung. Das Cyaninsulfat ist sehr geeignet, um durch doppelte Zersetzung andere Säureverbindungen des Cyanins darzustellen.

Das Cyaninorange ist lufttrocken cantharidengrün, schmilzt beim Erhitzen zu einer bronzefarbigten Masse und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Sulfat.

Das Cyaninacetat und das Cyaninborat sind den vorhergehenden Salzen sehr ähnlich; aus heißgesättigter wässriger Lösung erhält man sie in Blutkuchenform; sie sind aber sehr leicht löslich und krystallisiren daher schwieriger.



Das Cyaninplatinchlorid wird durch Mischung der salzsauren Lösung der verschiedenen Cyaninsalze mit Platinchlorid als gelblich weißer krystallinischer Niederschlag erhalten.

Seine Formel ist:  $C_{28}H_{36}N_2Cl_2, PtCl_4$ .

Die lufttrockne Verbindung enthält  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Mol. Wasser.

Lepidincyanin,  $C_{30}H_{39}N_2J$ . Das Lepidinjodcyanin gleicht ganz dem 190 Chinolinjodcyanin. Seine prismatischen Krystalle zeigen einen prachtvollen grünen metallischen Glanz mit goldähnlichem Reflex. Die Lösungen besitzen ebenfalls eine prächtig blaue Farbe, mit einem Kupferglanz an ihrer Oberfläche. Säuren zerfärbren die Farbe; Ammoniak und fixe Alkalien scheinen ohne Einwirkung; aber nach einiger Zeit entsteht ein dunkelblauer Niederschlag und die ablaufende Flüssigkeit ist farblos.

Das Jod des Cyanins kann aus der alkoholischen Lösung durch Silberoxyd niedergeschlagen und die Base in Freiheit gesetzt werden. Ebenso kann an die Stelle des Jods Brom oder Chlor eingeführt werden, wenn man die Lösung mit Brom- oder Chlor Silber behandelt.

Die Zusammensetzung des Lepidincyanins wurde durch die Analyse eines in kleinen rhomboidalen Tafeln krystallisirenden Platin doppelsalzes festgestellt.

Das Lepidinjodcyanin löst sich leicht in verdünnter kochender Jodwasserstoffsäure; aus der farblosen Lösung krystallisiren beim Erkalten schöne gelbe Nadeln der Verbindung  $C_{30}H_{39}N_2J, HJ = C_{30}H_{40}N_2J_2$ .

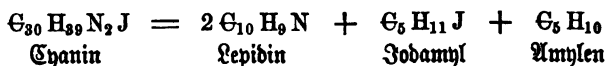
Man sieht, daß dieses Diacid isomer ist mit dem Amyllepithyljodür oder, wie es manchmal auch bezeichnet wird, mit dem Jodamyllepithylammonium. Es löst sich in kaltem Wasser ohne Zersetzung; aber beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, oder beim Trocknen bei  $100^\circ$  entsteht wieder die blaue Verbindung, das Monacid.

Bei Behandlung des Jodürs mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure verschwindet die Farbe und es entstehen krystallisirende Verbindungen, in denen sowohl Jod als Chlor oder Brom enthalten ist.

Digerirt man das Cyanin in wässriger oder alkoholischer salzsaurer Lösung mit Chlor Silber, so fällt alles Jod als Jod Silber heraus und die blaue Lösung setzt bei vorsichtigem Verdampfen grüne, metallisch glänzende Prismen des Chlorürs [ $C_{30}H_{39}N_2Cl$ ] ab.

Durch Lösen dieses Chlorürs in Salzsäure kann man strohgelbe Nadeln des sehr unbeständigen Diacids [ $C_{30}H_{39}N_2Cl, HCl$ ] erhalten.

Erhitzt man das Cyanin, so schmilzt es zuerst zu einer blauen, kupferroth schillernden Flüssigkeit und zerfällt sich dann in überdestillirendes Lepidin und Jodamyl und in gasförmiges Amylen:



Die durch Silberoxyd in Freiheit gesetzte Base des Cyanins wird durch Abdampfen der alkoholischen Lösung in Form einer unbedeutlich krystallinischen Masse erhalten, welche dunkelblau, in Aether unlöslich, in Wasser und Weingeist löslich ist und bei der trocknen Destillation eine neue, von Lepidin verschiedene Base liefert.

191 Als Anhang zum blauen farbigen Derivat des Cinchonins soll noch das grüne Derivat des dem Cinchonin so nahestehenden Chinins erwähnt werden, obgleich es nie eine industrielle Anwendung gehabt hat.

Das Chiningrün, von seinem Entdecker Horace Kächlin, Dallsochin genannt, wird auf folgende Art dargestellt. Man nimmt

10	Grm.	schwefelsaures Chinin,
1000	"	Wasser,
184	"	Chlorkalklösung,
35	"	Salzsäure,

läßt diese bei 25° auf einander einwirken und fügt nachher 125 Grm. Ammoniakflüssigkeit hinzu.

Es schlägt sich ein grünliches Harz nieder, welches auf einem Filter gesammelt wird.

Dieses Chiningrün ist in Wasser, Benzin, Schwefelkohlenstoff und Aether unlöslich, in Alkohol, Holzgeist und Glycerin löslich.

Essigsäure bläut die Farbe; Mineralsäuren lösen sie mit brauner Färbung auf; durch Neutralisation wird das ursprüngliche Grün wieder hergestellt. Durch Zinn Salz werden die Ausflösungen entfärbt. Im Färben der Stoffe beobachtet man Folgendes.

Die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung färbt Seide grün. Dieses Grün ist ein sogenanntes Lichtgrün, d. h. ein Grün, welches auch beim künstlichen Licht grün erscheint.

Wolle färbt sich ebenso wie Seide. Baumwolle muß zuerst mit Albumin animalisirt werden, um die Farbe auf der Faser zu fixiren. Im Dampffarbendruck wird die Farbe mit Albumin verdicke und nach dem Drucken durch Dämpfen fixirt.

Abgesehen von seinem sehr hohen Gestehungspreise kann das Chiningrün, was Schönheit und Glanz der Farbe betrifft, weder mit Aldehyd- noch mit Jodgrün den Vergleich aushalten.

## Siebentes Capitel.

## M u r e x i d .

Im Jahr 1853 wurden die ersten Versuche gemacht, um mittelst Drybations- 192  
producten der Harnsäure (Alloxan und Alloxantin) rosenrothe Amaranthnillancen  
auf Wolle hervorzubringen. Die Substanz, welche die Färbung erzeugte, war das  
Murexid oder purpursaure Ammoniak.

Durch Albert Schlumberger ist das Murexidroth auf Schafwolle ins  
praktische Dasein gerufen worden. Durch Depouilly wurden nicht nur auf  
Wolle, sondern auch auf Seide mittelst purpursauerm Quecksilberoxyd prachtvolle  
rothe Farben hervorgebracht, und Ch. Lauth lehrte das Murexid auf Baumwolle  
zu befestigen.

Durch diese Anwendungen ist das von Liebig und Wöhler im Jahre 1839  
entdeckte Murexid, welches bis dahin nur ein seltenes aber durch seinen schönen  
grün metallischen Glanz ausgezeichnetes Laboratoriumsproduct war, plötzlich zu  
großer industrieller Bedeutung gelangt. Es wurde besonders in den Jahren 1857  
bis 1859 in großen Massen (zuerst in Paste, später in sehr schönen reinen Kry-  
stallen) fabricirt und verbraucht. Ein einziger Manchester Fabricant producirte  
wöchentlich gegen 12 Centner Murexid. So glänzend die Laufbahn des Murexids  
war, eben so kurz war sie auch. Es konnte die Concurrnz mit den Anilinfarben  
nicht aushalten und seit 1860 sind seine Anwendungen immer beschränkter ge-  
worden und haben heut zu Tage so zu sagen völlig aufgehört.

Nichtsdestoweniger ist die Geschichte des Murexids eine äußerst belehrende.  
Wie haben sich vielleicht die Hülfquellen, welche die moderne Chemie bietet, so  
glänzend bewährt, als gerade durch die Schnelligkeit, mit welcher es gelang, auf  
das Vollständigste die plötzliche große Nachfrage nach Murexid zu befriedigen. Die-  
ser Körper, dessen Darstellung als eine sehr schwierige Laboratoriumsoperation  
angesehen war, mittelst eines bis dahin ziemlich theuren und seltenen Rohmaterials,  
wurde in kurzer Zeit in großem Maßstabe bereitet und zu wirklich staunenswerth  
niedrigen Preisen geliefert.

Die Darstellung des Murexids, dessen Formel  $C_8H_8N_6O_8$  ist, zerfällt in zwei gesonderte Operationen.

1. Das Ausziehen und die Reinigung der Harnsäure aus den Rohmaterialien.
2. Die Verwandlung der Harnsäure in Murexid.

### Bereitung der Harnsäure.

193 Die Harnsäure kommt in den Excrementen der Vögel (besonders der Raubvögel), der Krokodile, der Eidechsen, der Seidenraupen, der Schlangen, auch im Harne des Menschen u. s. w. in Verbindung mit Ammoniak als harnsaurer Ammoniak vor. In den Schlangensexcrementen ist die Harnsäure beinahe rein, theils im freien Zustande, theils an Ammoniak gebunden. Aber dieses Material ist zu selten, um anders als zu Laboratoriumsexperimenten dienen zu können.

Die Harnsäure ist meistens aus dem echten peruanischen Guano gewonnen worden, welcher nie unter 5 Proc., aber auch nie mehr als 15 Proc. davon enthält. Die beste Darstellungsmethode, welche ebenfalls auf Taubenmist und andere Harnsäure haltende Materien anwendbar, ist folgende.

Der zerriebene Guano wird mit verdünnter Salzsäure von  $12^{\circ}$  B $\acute{e}$ . in der Wärme behandelt; kohlensaure, oxalsaure, phosphorsaure Salze von Ammoniak, Kalk, Magnesia u. s. w. werden aufgelöst. Man läßt das Unaufgelöste absetzen und zieht die klare Lösung ab. Mit derselben behandelt man frische Portionen von Guano, bis die Salzsäure beinahe gesättigt ist. Diese gesättigte Flüssigkeit zur Trockne abgedunstet, bildet einen sehr werthvollen Dünger, auch kann sie zur Bereitung von Oxalsäure und von Ammoniaksalzen verwendet werden. Die erste unauflösbare Portion von Guano wird nochmals mit frischer verdünnter Salzsäure von  $12^{\circ}$  B $\acute{e}$ . in Holz- oder Bleigefäßen mittelst Dampf während einer Stunde gekocht. Man läßt wieder absetzen, zieht die klare saure Flüssigkeit ab (welche wie oben verwendet wird) und wäscht das Ungelöste durch Decantiren. Diese Abwässerung wiederholt man so lange, bis alle löslichen Bestandtheile aus dem Sediment entfernt worden sind. Der ausgewaschene Rückstand enthält alle Harnsäure des Guanos, gemengt mit Sand, Thon, Gyps, organischen Resten und Extractivstoffen; auch das Guanin des Guanos ist noch zum Theil darin vorhanden; das meiste Guanin ist jedoch durch die Behandlung mit Salzsäure ausgezogen worden.

Dieser Rückstand, welcher ungefähr 30 Proc. des Guanos ausmacht, kann direct nach Filtration und Trocknen zur Murexid Darstellung verwendet werden; indessen ist es doch zweckmäßiger, die Harnsäure aus dem noch feuchten Rückstand durch Alkalien aufzulösen und aus der geklärten Lösung durch Uebersättigen mit Säure wieder zu fällen.

Der Rückstand von 100 Kilogr. Guano wird mit 360 bis 400 Liter Wasser, in welchem 4 Kilogr. Natrium aufgelöst sind, unter beständigem Umrühren in einem kupfernen Kessel bis zum Sieden erhitzt und 1 Stunde im Sieden erhalten; dann setzt man Kalkmilch, aus 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Kilogr. kauftischem Kalk bereitet, hinzu, rührt gut um, läßt noch 15 Minuten kochen und dann das Ganze 3 bis 4 Stunden stehen. Durch den Kalkzusatz werden färbende Extractivstoffe niedergeschlagen, während harnsaurer Natron in Lösung bleibt.



Die Reaction zwischen Salpetersäure und Harnsäure muß mit Vorsicht geschehen, wenn man günstige Ausbeute an Farbstoff erhalten will. Man verfährt auf folgende Weise.

1060 bis 1070 Gramm Salpetersäure von 36 bis 38° B<sub>e</sub>. werden in einer Porcellanschale oder in gläserne oder Steinguthäfen von 4 bis 5 Liter Inhalt gebracht. Diese Gefäße werden in kaltes Wasser gestellt; dabei trifft man Vor- sorge, das erwärmte Wasser durch frisches ersetzen zu können. Im Großen operirt man zu gleicher Zeit mit 2, 3 oder mehr solcher Gefäße, welche in einem gemeinschaftlichen Kühlwasserbad stehen können. Nun trägt man nach und nach und in kleinen Portionen 875 Grm. Harnsäure in die Salpetersäure ein.

Man streut immer nur ein wenig Harnsäure auf die Oberfläche und rührt das Gemisch erst dann mit einem Glasstabe um, nachdem die Harnsäure größtentheils aufgelöst worden ist. Dadurch wird eine zu starke Erwärmung verhütet; man darf übrigens die Temperatur der Mischung nie über 32° C. steigen lassen. Darum muß man auch am Anfang immer einige Zeit warten, bis eine neue Quantität Harnsäure eingetragen wird. Später wird die Einwirkung beider Körper auf einander eine schwächere und dann wird es auch nöthig, die eingetragene Harnsäure mit der Salpetersäure zu zerrühren, bevor sich das Gemenge so weit abgekühlt hat, daß die Oxydation aufhört und durch ein gelindes Erwärmen wieder hervorgerufen werden mußte.

Die letzten Antheile von Harnsäure werden nicht mehr gelöst, was auch mit dem gewählten Verhältniß von Salpetersäure beabsichtigt war. Die ganze Operation dauert 10 bis 12 Stunden.

Nach dem Erkalten stellt das erhaltene Gemenge einen Krystallbrei von Harnsäure, Alloxan, wenig Alloxantin, salpetersaurem Harnstoff, Wasser und etwas freie Salpetersäure dar. Man vereinigt nun das von zwei verarbeiteten Portionen (also von 2130 Grm. Salpetersäure und 1750 Grm. Harnsäure) erhaltene Gemenge in einem emailirten gußeisernen Topfe von 18 bis 20 Liter Inhalt und stellt diesen auf ein erwärmtes Sandbad.

In der Wärme bildet sich jetzt durch Einwirkung der noch vorhandenen verdünnten Salpetersäure auf die nicht oxydirte Harnsäure eine gewisse Quantität Alloxantin; wenn die Masse durch die Reaction sich aufbläht, wird das Gefäß einige Zeit vom Sandbad weggenommen, bis die Mischung sich wieder gesetzt hat. Dies geschieht einige Male, am Ende hört aber das Steigen auf und nun läßt man die Temperatur bis zu 110° sich erhöhen.

Gleich darauf rückt man das Gefäß an eine minder heiße Stelle des Sandbades und trägt jetzt unter fleißigem Umrühren, so rasch es sich bewerkstelligen läßt, 250 Grm. Salmiakgeist von 24° B<sub>e</sub>. ein. Man erwärmt wieder während 2 bis 3 Minuten und läßt dann erkalten. Das Gemenge ist nun in einen dunkel rothbraunen zähen Teig verwandelt, welcher größtentheils aus Murexid, gemengt mit salpetersaurem Ammoniak, modificirten braunen Extractivstoffen zc., besteht.

Dieses Product bildet das sogenannte Murexid en pâte, auch Purpurcarmin (Carmin de pourpre) genannt.

Um krystallisirtes reines Murexid zu erhalten, wird das Rohproduct mit warmem Wasser (70 bis 80°) zerrührt, die Lösung hell abgessoßen oder filtrirt

worauf beim Erkalten prachtvolle kleine grüngoldmetallglänzende Nadeln anschießen.

Diese Behandlung wird mehrmals wiederholt, nur muß man von Zeit zu Zeit den Mutterlaugen etwas wässriges Ammoniak zusetzen, um die Krystallisation des Murexids zu befördern. Die Krystalle werden endlich bei gelinder Wärme getrocknet.

Statt flüssigem Ammoniak oder Salmialgeist wird ebenfalls kohlensaures Ammoniak zur Murexidbildung angewandt. Man kann übrigens Murexid auch ohne Zusatz von kauftischem oder kohlensaurem Ammoniak erhalten.

Wird nämlich die salpetersaure Lösung von Harnsäure im emaillirten gußeisernen Gefäße langsam abgedampft, mit der Vorsicht, daß sie nicht auf den Siedepunkt erhitzt wird und daß von der Lösung stets immer nur wenig auf einmal in das Gefäß gebracht wird, und man eine neue Portion nur dann zugeibt, bis die vorhergehende eine teigartige Consistenz erlangt hat, so bekommt man ebenfalls Purpurcarmin, welches eine bräunlichrothe oder violette Farbe, bisweilen mit grünem Reflex besitzt.

In diesem Falle stammt das zur Bildung des Murexids nöthige Ammoniak von der Zersetzung des Harnstoffs her.

Statt des eigentlichen Murexids oder purpursauren Ammoniakts erhält man purpursaures Natron, wenn die mit Harnsäure gesättigte salpetersaure Lösung mit kohlensaurem Natron versetzt und nachher mit den oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln zur Teigconsistenz concentrirt wird.

Auf dieser Bildung des Murexids durch Zersetzung des in der alloxan- und alloxantinhaltenen salpetersauren Lösung enthaltenen Harnstoffs beruhte die erste Anwendung der Harnsäurederivate zum Färben von Wollstoffen.

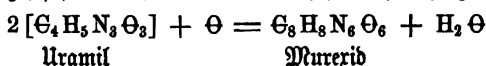
Die mit einer sehr schwachen Zinnbeize (gleiche Theile Zinnchlorid und Oxalsäure mit soviel Wasser verdünnt, daß die Lösung nur 1° B<sub>é</sub>. zeigt) gebeizte Wolle wird mit der ebenfalls verdünnten salpetersauren Alloxan- und Alloxantinlösung (1 Thl. Lösung mit 7 bis 8 Thln. Wasser verdünnt), welche, wenn zu sauer, durch kohlensaures Ammoniak oder Natron zum Theil abgestumpft worden, durchdrungen und hierauf in einer etwas feuchten und auf 25° C. erwärmten Atmosphäre gelüftet und getrocknet.

Die so behandelte Wolle ist ungefärbt geblieben. Wird sie nun einer trocknen Wärme von 100° ausgesetzt, indem man sie durch einen auf diese Temperatur erhitzten Trockenraum durchgehen läßt oder indem man sie über mit Dampf erhitzte metallene Cylinder oder Platten zieht, so entsteht auf der Stelle eine sehr schöne rosenrothe Amaranthnlanze, welche durch kaltes Wasser nicht weggewaschen wird und dem Fichte sehr gut widersteht. Diese Farbe erträgt aber nicht die Einwirkung von kochendem Wasser oder heißem Wasserdampf, wodurch sie schnell zerstört wird.

#### Eigenschaften und Anwendungen des Murexids.

Die Bildung des Murexids,  $C_8H_8N_6O_6$ , in den oben angegebenen Bedingungen erklärt sich aus folgenden Reactionen und Verhältnissen. 195

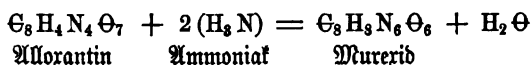
Durch Oxydation von Dialuramid oder Uramil (was durch Silber oder Quecksilberoxyd gesehen kann) wird Murexid sehr leicht erzeugt:



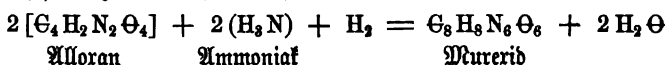
Wenn zu einer ammoniakalischen Lösung von Uramil eine Lösung von Alloxan zugefugt wird, so färbt sich die Mischung tief purpurfarbig und bald setzen sich reichlich Murexidkrystalle ab:



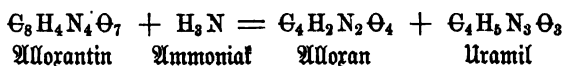
Alloxantin wird durch Ammoniak unter Abscheidung von Wasser in Murexid verwandelt:



Alloxan wird durch Ammoniak unter dem Einfluß reducirender Reagentien unter Abscheidung von Wasser ebenfalls in Murexid verwandelt:



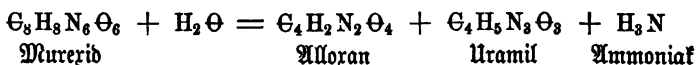
Alloxantin mit einem Ammoniaksalz behandelt setzt sich in Alloxan und Uramil um



Diese Gleichungen zeigen, wie aus den durch die Reaction der Salpetersäure auf Harnsäure entstehenden Substanzen (Alloxan, Alloxantin u. s. w.) durch ihre Wechselwirkung unter dem Einfluß von Ammoniak Murexid sich bilden kann.

Murexid ist das saure Ammoniaksalz einer Säure, der Purpursäure, welche nicht in freiem Zustande abgeschieden, aber ohne Schwierigkeit von einer Basis auf die andere übergetragen werden kann.

Bei der Zersetzung des Murexids durch stärkere Säuren, wie z. B. Schwefel- oder Salzsäure, bildet sich das correspondirende Ammoniaksalz und die zweibassische Purpursäure zerfällt im Momente ihrer Abscheidung gerade auf in Uramil und Alloxan:



Das Murexid krystallisirt in kurzen vierseitigen Prismen, welche einen prachtvoll goldgrün glänzenden metallischen Reflex darbieten. Bei durchscheinendem Licht erscheinen sie granatroth; zerrieben geben sie ein hochrothes Pulver, welches beim Drücken wieder den grün metallischen Glanz annimmt. Die Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser,  $\text{H}_2\Theta$  (6,54 Proc.), welches sie bei  $100^\circ$  entweichen lassen.

Das Murexid ist unlöslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in kaltem Wasser (1 Thl. Murexid in 1500 Thln. Wasser), bedeutend löslicher in kochendem



Wasser. Die wässrige Lösung besißt eine schöne carminrothe oder rosenrothe Färbung.

Die alkalischen purpurfauren Salze sind allein in Wasser löslich, darum können auch die anderen Salze durch doppelte Zersetzung und Niederschlagen dargestellt werden.

Die alkalischerdigen und erdigen Verbindungen sind alle roth, sowie die von Zinn, Blei, Silber, Gold, Platin und Quecksilber; die Quecksilbersalze, besonders das salpetersaure Quecksilberoxyd, geben die schönsten und lebhaftesten Farben; Blei liefert sehr satte, aber stumpfe Farben; Zink hingegen ein schönes Gelb oder Orangelb; Kupfersalze erzeugen einen hochgelben Niederschlag.

Das Murexid ist ein sehr reicher und ausgiebiger Farbstoff. Für die dunkelsten Farben genügt die Lösung von 1 Gramm Murexid in 1 Liter Wasser. Als Beizen zum Färben oder Drucken von Seide, Wolle und Baumwolle wurden beinahe ausschließlich Quecksilber, Blei und Zinksalze benutzt.

Um Seide mit Murexid in prachtvollen purpurfarbenen Schattirungen zu färben, bereitet man getrennte wässrige 3 bis 4 Proc. haltige Lösungen von Farbstoff\*) und von Quecksilbersublimat. Man mischt die Murexidlösung mit einer gewissen Quantität von Sublimatlösung, welcher man etwas Essigsäure zugefetzt hat. In diesem Gemische wird die Seide behandelt bis die gewünschte Intensität der Nuance hervorgebracht ist. Man schönt hierauf in einem reinen Sublimatbade, welches 3 Proc. dieses Salzes enthält, und wäscht dann complet aus. Die ganze Operation wird bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen.

Wird statt des Sublimats ein Zinksalz angewandt, so färbt sich die Seide schön gelb. In diesem Fall zieht man zuletzt die Seide durch eine sehr schwach alkalische, wässrige Lösung von kohlensaurem Natron und wäscht sie schließlich in gewöhnlichem Wasser gut aus.

Das beste Verfahren um Wolle mittelst Murexid prachtvoll roth zu färben besteht darin, die Wolle zuerst sehr gut, selbst mit leicht alkalischen Lösungen auszuwaschen, um alle schweflige Säure zu entfernen und alsdann sie während einiger Stunden in ein ziemlich concentrirtes Murexidbad von 40° C. einzutauchen, auszuringen und an der Luft abtrocknen zu lassen. Ein solches Bad wird z. B. mittelst

1000 Liter Wasser,  
4 Kilo Essigsäure,  
700 Gramm krystallisirtes Murexid dargestellt.

So vorbereitet kommt die Wolle alsdann in das Fixirungsbad, aus

400 Liter Wasser,  
1 Kilo Quecksilbersublimat,  
3 „ essigsaurem Natron

bestehend. Man läßt darin die Wolle mehr oder weniger lange Zeit (5 bis 7 Stunden), je nachdem das Purpurroth mehr oder weniger ins Bläuliche ziehen soll, verweilen. Sehr oft wird dem Murexidbad eine gewisse Quantität salpeter-

\*) Wenn man krystallisirtes Murexid statt pasteförmigem Purpurcarmin anwendet, so genügen Lösungen, die  $\frac{3}{4}$  bis 1 Proc. Farbstoff enthalten.

saures Blei hinzugesetzt, um die Befestigung des Farbstoffs auf der Gespinnstfaser zu erleichtern.

Das Verfahren, baumwollene Druckfabrikate mit Murexid darzustellen, beruht im Wesentlichen in Folgendem: Die Gewebe werden mit einem Metalloxydsalz vorzugsweise mit einem Bleisalze gebeizt oder damit bedruckt und dann mit Murexid ausgefärbt oder umgekehrt mit Murexid imprägnirt und nachher in einem Metalloxydsalzbad die Farbe fixirt. Es kann auch das lösliche Salz, z. B. salpetersaures Bleioxyd, zugleich mit Murexid aufgedruckt werden. Das Bleioxyd wird nachher gleichzeitig mit dem Murexid als basisches Salz auf dem Gewebe niedergeschlagen und endlich die so erzeugte Farbe in einem Quecksilbersublimatbad gefärbt.

Für sehr dunkle Nuancen kann man z. B. folgende Druckfarbe anwenden:

- 1 Liter Gummiwasser,
- 400 Gramm salpetersaures Blei,
- 1 Gramm krystallisirtes Murexid.

Für hellere Nuancen wird diese Farbe mit Gummiwasser verdünnt, welches per Liter 100 Gramm salpetersaures Blei enthält. Die mit diesen Farben gedruckten Zeuge läßt man an einem feuchten Orte einige Stunden wieder anziehen und zieht sie dann eine bis anderhalb Minuten lang durch einen Kasten, dessen Luft mit Ammoniak stark geschwängert ist, wonach man sie durch ein Bad von 1000 Liter Wasser mit  $2\frac{1}{2}$  Kilogramm Quecksilbersublimat nimmt. In diesem Bad weilt man 20 Minuten lang, wonach in fließendem Wasser gespült und von Neuem in ein Bad eingegangen wird, welches

- 1 Kilogr. Quecksilbersublimat,
- 1 " Essigsäure von 7 bis 8 Grad,
- 500 Gramm essigsaures Natron

enthält. Es wird jetzt gespült, abgetrocknet und appretirt.

Werden die Zeuge vor dem Appretiren durch ein schwach alkalisches Bad genommen, so kann man die Farbe ins Violette treiben. Das Verfahren kann auf mehrere Arten abgeändert werden, beruht aber immer auf der Anwendung von Blei und Quecksilbersalzen.

Die Murexidfarben sind sehr lebhaft, sehr brillant und widerstehen ziemlich gut der Einwirkung des Lichtes. Sie sind aber äußerst empfindlich gegen den Einfluß der schwefligen Säure, welche sie in sehr kurzer Zeit erbleichen macht.

In Localitäten, wo Leuchtgas gebraucht wird, ist dies ein sehr großer Uebelstand, da das Leuchtgas schwer von allen Schwefelverbindungen zu reinigen ist und diese beim Verbrennen schweflige Säure erzeugen. Dieser Umstand, verbunden mit der Entwicklung der Anilinfarbenindustrie, hat nicht wenig dazu beigetragen, die Murexidfarben völlig in den Hintergrund zu drängen. Ihre Geschichte wird nichtsbefremdlicher stets eines der interessantesten Capitel der künstlichen Farbstoffe bilden.

Achtes Capitel.

Losfarbstoffe.

Die Losfarbstoffe, als welche hauptsächlich die folgenden Drydationsproducte 196 der Aloë, Aloëinsäure, Chrysaminsäure und Chrysamid anzusehen sind, haben noch nicht in der Technik die Berücksichtigung erfahren, welche sie verdienen, weil ihre Darstellung große Mengen Salpetersäure erfordert, wodurch ihr Gestehungspreis bedeutend erhöht wird. Da es indessen heut zu Tage der Industrie gelungen ist, die entwickelten salpetrigsauren Dämpfe durch geeignete Absorptionsapparate zu verdichten und zum größten Theil wieder in Salpetersäure zurückzuführen, so könnte es wohl geschehen, daß in einiger Zeit die Aloëderivate wieder zu praktischer Geltung gelangen würden.

Die verschiedenen Aloëarten enthalten, eine in Wasser lösliche, sehr bittere, krystallisirbare, leicht veränderliche und sich verharzende Substanz, das Aloëin oder Aloëbitter, Harze und proteinartige stickstoffhaltige Stoffe.

In frisch bereiteter Aloë hat Ulex 70 Proc. Aloëin, 25 Proc. Harz und 5 Proc. Eiweiß gefunden; jedoch wechselt dies Verhältniß in den Bestandtheilen, je nach der Abstammung der Aloë.

Das Aloëin aus Barbados und Soccotrinaloë, auch Barbaloëin genannt, ist wesentlich verschieden vom Aloëin aus Natalalos, welches als Nataloëin bezeichnet ist.

Das Barbaloëin,  $C_{17}H_{18}O_7$  (?), krystallisirt in kleinen, gelben, körnigen Krystallen, liefert mit Salpetersäure behandelt Aloëin- und Chrysaminsäure und beim Schmelzen mit Kalihydrat Paroxybenzoesäure,  $C_7H_6O_3$ , und  $\alpha$ Orcin,  $C_7H_8O_2$ .

Nataloëin,  $C_{23}H_{28}O_{11}$ , ist weniger löslich in Wasser und in Alkohol als Barbaloëin, krystallisirt in einer anderen Form, giebt mit Salpetersäure behandelt keine Aloëin- und Chrysaminsäure, sondern nur Pikrinsäure und Oxalsäure und erzeugt durch Schmelzen mit Kalihydrat zwar ebenfalls Paroxybenzoesäure, aber dabei statt  $\alpha$ Orcin vermuthlich  $\beta$ Orcin,  $C_8H_{10}O_2$ .

Das das Aloëin begleitende Aloëharz ist kein eigentliches Harz, weil es zwar nicht in kaltem, aber wohl in heißem Wasser löslich ist, aus welchem es sich beim Erkalten niederschlägt.

Sowohl Aloin als Alosharz können als Farbstoffe betrachtet werden, da ihre Lösungen, ebenso wie die der Aloë, die verschiedensten Zeuge gelb färben. Die eigentlichen Farbstoffe jedoch sind die durch Einwirkung von Salpetersäure neben Piktrin- und Oxalsäure erzeugten Aloëderivate.

Die Natur dieser Derivate hängt von der Concentration der Salpetersäure und von der Dauer der Reaction ab.

Zuerst bildet sich nach Mulder die Aloërefinsäure, eine noch problematische und jedenfalls wenig untersuchte und unvollständig gekannte Substanz.

Dann erzeugt sich die Aloëstinsäure, welche endlich durch concentrirte Salpetersäure in Chrysaminsäure übergeführt wird.

Diese beiden letzten Säuren bilden sich jedoch in den meisten Fällen zu gleicher Zeit und werden nebeneinander in derselben Operation erhalten.

Man kann entweder mit Aloë oder mit daraus dargestelltem, mehr oder weniger reinem Barbaloïn operiren.

### 1. Darstellung von Aloëstinsäure und Chrysaminsäure mittelst Aloë.

Man befolgt hierbei am besten das von Stenhouse und Hugo Müller angegebene Verfahren.

In 6 Thle. Salpetersäure von 1,36 specif. Gewicht, die in einer großen mit gut gekühlter Vorlage versehenen Retorte vorher beinahe zum Sieden erhitzt ist, trägt man allmählig 2 Thle. in kleine Stücke zerbrochene Aloë, am vortheilhaftesten Barbadosaloe. Die Einwirkung ist sehr heftig, große Mengen salpetriger Dämpfe werden entwickelt und im Anfang muß man deshalb die Aloë sehr langsam hinzusetzen und wenig oder gar nicht erhitzen. Später muß erhitzt und die überdestillirte Säure von Zeit zu Zeit zurückgegossen werden. Nachdem die ganze Menge der Aloë eingetragen ist, wird die Digestion noch etwa 10 Stunden fortgesetzt und während der letzten 3 Stunden die schwache Säure abdestillirt, so daß der Retortinhalt auf die Hälfte seines ursprünglichen Volumens reducirt wird. Hierzu fügt man allmählig noch 3 Thle. Salpetersäure und setzt die Digestion noch 6 bis 7 Stunden fort, während welcher Zeit zuletzt die größte Menge der Masse abdestillirt wird. Der Rückstand in der Retorte wird dann in etwa 4 Thle. Wasser gegossen und nach dem Umschütteln die ungelöste Piktrinsäure und Aloëstinsäure gesammelt und nach dem Trocknen in einer Retorte mit 1 Thl. starker Salpetersäure 6 bis 8 Stunden wie vorhin digerirt. Der Rückstand, welcher jetzt aus Piktrin-Aloëstinsäure und Chrysaminsäure besteht, wird durch Decantation mit siedendem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser nur noch blaßroth gefärbt ist. Auf diese Weise wird die Piktrinsäure entfernt. Das zurückbleibende Gemisch von Aloëstinsäure und Chrysaminsäure wird getrocknet und von Neuem 10 Stunden mit noch einem Theil starker Salpetersäure wie oben behandelt. Dadurch wird die meiste Aloëstinsäure in Chrysaminsäure verwandelt. Jetzt wird mit heißem Wasser gewaschen bis das Waschwasser blaßroth gefärbt ist und dann etwa 5 Minuten mit ungefähr 4 Thln. Wasser gekocht und filtrirt. Diese Operation wird drei oder vier Mal wiederholt, bis die Farbe des Filtrates lebhaft roth, anstatt purpurfarben

ist. Es wird dann wieder mit Wasser gekocht und ein kleiner Ueberschuß von Kreide hinzugefügt, wobei der Flascheninhalt tiefroth oder purpurfarben wird. Beim Erkalten scheiden sich kleine rothe Nadeln von chrysaminsäurem Calcium an den Wänden der Flasche und eine flockige Masse desselben Salzes am Boden ab. Diese müssen gesammelt, getrocknet und aus verdünntem Weingeist (gleiche Theile Alkohol und Wasser) umkrystallisirt werden. Wenn die Aloë nicht genügend zerlegt und noch eine beträchtliche Quantität von Aloëinsäure zugegen ist, krystallisiren diese Nadeln zuerst nicht aus, aber wenn man mit neuen Quantitäten Wasser kocht und die Flüssigkeit zwischen jeder Operation erkalten läßt, so treten sie zuletzt doch auf, da das aloëinsäure Calcium, welches in kaltem Wasser leichter löslich ist, und welches die Krystallisation zu verhindern scheint, auf diese Weise entfernt wird. Die rothen Waschwasser, welche man bei diesen verschiedenen Operationen erhält, werden concentrirt und liefern mit Salpetersäure stark angesäuert eine beträchtliche Quantität roher Aloëinsäure, welche durch erneuerte Behandlung mit starker Salpetersäure in Chrysaminsäure verwandelt werden kann. Auf diese Weise erhält man aus der Aloë 3 bis 4 Proc. chrysaminsäures Calcium. Obgleich Aloë das beste Material ist, so kann doch auch eine große Menge von Chrysaminsäure billiger durch Behandlung des Harzes, welches bei der Bereitung des kalten Aloëextractes zurückbleibt, mit Salpetersäure gewonnen werden. Indes liefert das Harz wenig mehr als die Hälfte der Ausbeute, welche man aus Aloë erzielt.

Das rohe auf die obige Weise erhaltene chrysaminsäure Calcium wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren abwechselnd aus siedendem Wasser und verdünntem Weingeist gereinigt. Die rein rothe Lösung des gereinigten Salzes in siedendem Wasser bildet beim Erkalten ein Magma von glänzenden rothen Nadeln. Es ist sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, mäßig in siedendem Wasser, aus dem es beim Erkalten fast vollständig austrystallisirt. Auf Zusatz eines kleinen Ueberschusses von Salpetersäure zu der siedenden Lösung dieses Salzes wird reine Chrysaminsäure gefällt. Die nach dem Erkalten gesammelte Säure bildet goldfarbene Schuppen von beträchtlicher Größe und schönem Glanz, sehr ähnlich dem Jodblei. Das Filtrat ist ganz farblos und enthält keine Spur von Chrysaminsäure mehr.

## 2. Darstellung von Aloëtin und Chrysaminsäure aus Barbaloïn.

Barbadosalös von schön brauner Farbe und kräftigem Geruch wird in achtmal so viel siedendem Wasser, welches mit Salzsäure leicht angesäuert ist, gelöst. Die Lösung läßt man wenigstens 24 Stunden an einem kühlen Orte stehen, wodurch das Harz abgesehen wird. Die abgessene Flüssigkeit wird zur Syrupconsistenz auf dem Wasserbade abgedampft; sie bildet nun weniger als den  $\frac{1}{4}$  Theil des ursprünglichen Volums.

Nach 1 bis 2 Tagen gesteht sie in Folge der Bildung von Krystallkörnern zu einer halb soliden Masse. Diese wird auf ein Tuchfiltrum geworfen und nach Ablausen der schwarzen Mutterlauge stark ausgepreßt.

Das so erhaltene rohe Barbaloïn von citrongelber Farbe beträgt 20 bis 25 Proc. vom Gewicht der Aloë, wenn diese von guter Qualität war. Es ist

leicht durch Umkrystallisiren aus Weingeist rein zu erhalten, was aber für die Darstellung von Chrysaminsäure nicht nöthig ist.

Das rohe Barbaloïn, getrocknet und gepulvert, wird nun nach und nach in sechsmal sein Gewicht rauchende Salpetersäure (1,45 specif. Gew.) eingetragen. Nach einigen Stunden setzt man das halbe Gewicht Wasser zu und kocht, bis ein starkes Stoßen, in Folge der Bildung eines gelben, körnigen Niederschlages eintritt. Während dieser Operation entweicht viel Kohlensäure mit den salpetrigen Dämpfen.

Das Product wird nun in eine größere Quantität Wasser gegossen, wodurch ein schön gelber, krystallinischer Niederschlag von Alostin und Chrysaminsäure entsteht.

Dieser wird abfiltrirt, gewaschen und getrocknet.

In den Mutterlaugen verbleiben Oxal- und Pikrinsäure mit einer kleinen Quantität Alostin säure, welche gewonnen werden kann, indem man die gesammten Flüssigkeiten zur Trodne verdampft und den Rückstand mit Wasser auswäscht, wobei die Alostin säure als sehr schwer löslich zurückbleibt.

Das getrocknete Gemenge von Alostin säure und Chrysaminsäure wird mit 1 bis 1½ Thln. concentrirter Salpetersäure während 8 bis 10 Stunden gelinde gekocht. Man setzt wieder Wasser hinzu, filtrirt und wäscht, bis die Waschwasser rosenroth ablaufen.

Der Rückstand wird nun mit seinem Gewicht essigsaurem Kali in 50 Thln. Wasser gelöst während 1 Stunde gekocht.

Die kochend filtrirte Lösung liefert beim Erkalten eine prachtvolle Krystallisation von reinem chrysaminsaurem Kalium.

In den Mutterlaugen befindet sich das leicht lösliche alostin saure Kalium, aus welchem durch Salpetersäure Alostin säure abgeschieden und durch erneuerte Oxydation wie oben wieder in Chrysaminsäure verwandelt werden kann.

Barbaloïn liefert so behandelt 33 bis 40 Proc. seines Gewichts an reinem chrysaminsaurem Kalium.

Chrysaminsäure wird ebenfalls durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf die in der Rhabarber vorkommenden Chrysophan säure gebildet. In der That kann die Chrysaminsäure als Tetranitrochrysophan säure angesehen werden.

Chrysophan säure (Rhein) =  $C_{14}H_8O_4$ .

Chrysaminsäure =  $C_{14}H_4N_4O_{12} = C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$ .

Nach dieser Anschauung wäre die Chrysophan säure ein Isomer des Alizarins

$$= C_{14}H_8O_4 = C_{14}H_8O_2 \begin{cases} H\Theta \\ H\Theta \end{cases}$$

#### Eigenschaften der Alostin- und Chrysaminsäure.

197 Die Alostin säure, auch künstliches Aloßbitter, Polychrom säure genannt, wird wahrscheinlich durch die Formel  $C_{14}H_4N_4O_{10} = C_{14}H_4(NO_2)_2O_2$  ausgedrückt. Durch Aufnahme von noch 2 At. Sauerstoff,  $O_2$ , wird sie in Chrysaminsäure verwandelt. Die durch Umkrystallisiren in Weingeist von Chrysaminsäure befreite Alostin säure ist ein krystallinisches, orangegelbes Pulver, von bitter-

rem Geschmache, wenig in kaltem, mehr in heißem Wasser, ziemlich leicht in Weingeist löslich.

Sie löst sich leicht in Ammoniak mit violetter Farbe, indem sich zu gleicher Zeit eine amidirte Verbindung bildet.

Mosinsäures Kalium ist sehr löslich in Wasser mit blutrother Farbe; es kann jedoch in rubinrothen Nadeln krystallisirt erhalten werden.

Das Natriumsalz ist ebenfalls roth und sehr löslich.

Das Bariumsals ist ein braunrothes Pulver, unlöslich oder wenigstens nicht sehr löslich in Wasser.

Die Salze der Mosinsäure verpuffen beim Erhitzen.

Die Chrysaminsäure,  $C_{14}H_4N_4O_{12} = C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$ , kann in dünnen farrenkrautähnlichen Blättern erhalten werden.

Gewöhnlich bildet sie kleine, glänzende, goldgelbe Blättchen, von bitterem Geschmache, die sehr wenig in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser mit hochrother Farbe, leichter in Alkohol und Aether löslich sind. Sie verpufft bei raschem Erhitzen.

Durch Kochen mit kauftischen fixen Alkalien wird sie zersetzt. Es entweicht Ammoniak und es bildet sich eine braune Säure (Mosresinsäure von Schund. — Chrysatinsäure von Mulder benannt).

Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entwickelt die Chrysaminsäure, unter lebhafter Reaction, Kohlensäure und salpetrige Dämpfe; dabei entstehen blawiolette und blaue Substanzen (das Chryiobine von Mulder).

Reducirende Reagentien, wie Schwefelkalium, Zinnchlorid, verwandeln die Chrysaminsäure in blaues Hydrochrysamid,  $C_{14}H_{10}N_4O_2$ .

Die chrysaminsauren Salze, selbst die der Alkalien, zeichnen sich durch ihre geringe Löslichkeit in Wasser aus. Die krystallisirten Salze besitzen alle einen grüngoldenen metallischen Reflex; die unlöslichen Salze bekommen durch Reiben denselben Glanz. Alle explodiren heftig beim Erhitzen.

Das chrysaminsäure Kalium,  $C_{14}H_2K_2(NO_2)_4O_4 + 3H_2O$ , krystallisirt in zwei Formen, in dunkelrothen Blättchen mit lebhaftem goldgrünen Glanz oder in kleinen carmoisinrothen Nadelchen mit goldgelbem Reflex. Beide polarisiren das Licht auf eine höchst merkwürdige Weise.

Das Salz erfordert 1250 Theile kaltes Wasser zu seiner Lösung; in heißem Wasser ist es viel leichter löslich. Die Lösung ist schön roth.

Das Natriumsalz gleicht völlig dem Kalisalz.

Das chrysaminsäure Barium,  $C_{14}H_2Ba(NO_2)_4O_4 + 2H_2O$ , ist ein unlösliches zinnoberrothes Pulver. Durch doppelte Zersetzung kann es übrigens auch in braunrothen glänzenden Nadeln erhalten werden.

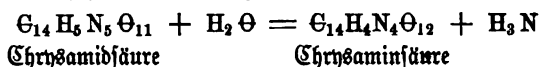
Das chrysaminsäure Blei,  $C_{14}H_2Pb(NO_2)_4 + 4H_2O$ , ist ein ziegelrothes Pulver. Durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes mit essigsaurem Blei in siedenden und mit Essigsäure versetzten Lösungen, kann es auch in dünnen Prismen mit prachtvollem bronzegelben Reflex erhalten werden. Das durch diese Krystalle durchfallende Licht ist schwach roth und sehr stark polarisirt.

Chrysaminsäures Magnesium krystallisirt aus seiner heißen Lösung in sehr schönen, breiten, glänzenden, rothen Tafeln.





Unter dem Einfluß von kochenden Alkalien oder von sehr concentrirten Säuren wird die Chrysamidsäure unter Aufnahme von  $H_2 O$  und Abgabe von Ammonial,  $H_2 N$ , wieder in Chrysaminsäure umgewandelt:



Die Chrysamidsäure kann als Tetranitroamidooryanthrachinon angesehen werden.

Das Oryanthrachinon ist  $C_{14}H_5O_2$ .

Die Chrysamidsäure =  $C_{14}H_5(NH_2)(NO_2)_4O_2$ .

Die Chrysamidsäure löst sich in Wasser mit purpurrother Farbe. Sie bildet eine ganze Reihe von Salzen, welche dem Aeußeren nach viele Aehnlichkeit mit den chrysaminsäuren Salzen haben und wie diese durch Erhitzen verpuffen.

Das chrysamidsäure Kalium, durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kali erhalten, krystallisirt in kleinen dunkelrothen Nadeln mit grünem Metallglanz.

Das chrysamidsäure Barium ist ein krystallinisches rothes Pulver durch doppelte Zersetzung von kochenden Lösungen von Chrysamid und Chlorbarium erhalten.

Die Chrysamidsäure sowie ihre Salze sind sehr intensiv färbende Farbstoffe.

#### Anwendungen der Aloëfarbstoffe.

Zum Färben und Drucken werden gewöhnlich nicht reine Aloë- und Chrysa- 199  
aminsäure verwendet, sondern meistens Gemenge beider Säuren und oft noch mit unzersehter Aloë. So z. B. wird 1 Thl. Aloë in Stücken mit 8 Thln. Salpetersäure im Wasserbade erwärmt, nach beendeter Reaction noch 1 Thl. Salpetersäure hinzugesetzt, einige Stunden erhitzt, das Ganze in dünnem Strahl in kaltes Wasser gegossen und die sich ausscheidenden gelben Säuren gesammelt, gewaschen und getrocknet.

Nach Lindner wird 1 Thl. Aloë auf dem Wasserbade mit 60 Thln. Salpetersäure erhitzt, bis sich rothe Dämpfe entwickeln; man trägt dann nach und nach noch 9 Thle. Aloë ein und verdampft nach beendeter Reaction die Lösung bis zur Trockne; die goldgelbe Masse auf einem Filter gewaschen und dann getrocknet bildet 66 Proc. der angewandten Aloë. Dies ist die sogenannte Aloë- säure oder Aloëpurpur, dessen wässrige Lösung direct zum Färben benutzt wird.

Löwe präparirt seine halboxybirte Chrysaminsäure, indem er 1 Thl. Aloë mit 8 Thln. Salpetersäure ohne äußere Erwärmung stehen läßt und die Lösung nach dem Filtriren in vielem Wasser gießt; ferner stellt er Chrysaminsäure als hellgelbes Pulver dar, indem er die Salpetersäurelösung vor ihrem Mischen mit Wasser erst zur Hälfte verdampft, darauf  $\frac{1}{2}$  Thl. Salpetersäure zusetzt, weiter concentrirt, bis sich Oxalsäurekrystalle zeigen und das Ganze dann in viel Wasser gießt.

Wenn statt dem die concentrirte salpetersäure Lösung mit überschüssigem Ammonial versetzt und zur Krystallisation abgedunstet wird, so erhält man kleine, schwache, stark glänzende Nadeln von Chrysamid, welche Löwe chrysaminsäures Ammonial nennt.

Ein wohlfeiles Präparat, eine Art von oxydirter Alos, erhält man durch Auflösen von 132 Thln. Alos in 100 Thln. kochenden Wassers und Zusatz von 80 Thln. Salpetersäure, wodurch ein starkes Aufbrausen und Gasentwicklung bewirkt wird. Hierauf wird die Säure durch ungefähr 10 Thle. Natronlauge von 1,12 specif. Gew. neutralisirt. Vor dem Gebrauche setzt man dem Präparate soviel Salzsäure oder Weinsäure hinzu, daß eine schwachsaure Reaction entsteht.

Bei den Anwendungen aller dieser verschiedenen Präparate in der Zeugfärberei oder Druckerei, mit oder ohne Beihülfe des Dämpfens, muß man immer darauf Rücksicht nehmen, daß bei Gegenwart reducirender Substanzen, besonders des Zinnchlorür oder Zinnsalzes, die rothe Chrysaminsäure und das purpurviolette Chrysamid sich in blaues Hydrochrysamid verwandelt.

Alle Farbennüancen auf Seide, Wolle oder Baumwolle von Rosenroth an bis ins Violette oder Zimmtbraune, werden unter diesen reducirenden Umständen in mehr oder weniger lichtes Grau, Graublau, Grünlichblau, Oliven- und Moosgrün umgewandelt.

Wenn man nicht gebeizte Seide, Wolle und Baumwolle in eine sehr schwache Auflösung von Chrysaminsäure in Wasser taucht und das Bad bis zum Sieden erwärmt, so färbt sich die Seide von Rosenroth bis zur Corinthenfarbe, die Wolle mehr oder weniger dunkel kastanienbraun, die Baumwolle hingegen bleibt ungefärbt.

Wenn die Baumwolle aber mit Eisen und Thonerde gebeizt ist, wie zum Krappfärben, so färbt sich die Thonerde violett, während merkwürdiger Weise die Eisenbeize keinen Farbstoff anzieht. Mit Lindner's Alosäure erhält man auf ungebeizter Wolle ein dunkles Braun, welches bis zum sammetartigen Schwarz getrieben werden kann.

Löwe's halboxydirte Chrysaminsäure giebt auf Wolle hell- bis dunkelröthliche Catechufarbe.

Lindner's alosaures Natron (Alosäure mit Soda neutralisirt) ertheilt der nicht gebeizten Wolle eine schöne bläulich graue Farbe.

Wenn Gummiwasser aufgedruckt wird, in welchem per Liter 2 Gramm Chrysaminsäure aufgelöst sind, so erhält man vor dem Dämpfen rosenrothe Farben auf Baumwolle, Wolle und Seide. Alle diese Farben widerstehen dem Waschen und ihre Nuance ändert sich nicht auf mit Präparirsalz (zinnsaures Natron) gebeiztem Gewebe.

Dämpft man hingegen die bedruckten Zeuge, so erfolgt eine vollständige Veränderung und anstatt rosenroth erscheint die Farbe auf allen drei Geweben violett. Die Wolle zeigt aber die sattesten und lebhaftesten Farben.

Chrysamid färbt Seide und Wolle hell bis dunkelgrau; durch Zusatz von Pinksalz (Doppelsalz von Zinnammoniumchlorid) zieht die Farbe ins Grünliche.

Chrysamid, ohne Zusatz von Metallsalzen, verdickt und auf Baumwolle aufgedruckt, nachher gedämpft, producirt ein schönes Moosgrau, welches kochender Seife und Garancinebädern widersteht.

Da dieses echte Dampfgrau keine Beize enthält und daher die Krapp- oder Garancinefarbstoffe nicht anzieht, so ist die Möglichkeit gegeben, schwere graue Böden mit eingepreßten Beizen für Krappmuster zu drucken und gerade so in Krapp zu färben wie einen Weißboden.

Auf Seide liefert Chrysamid Haselnußbraun; auf Wolle: Gelb vor dem Dämpfen und Olivengrün nach dem Dämpfen.

Mit einem Zusatz von Zinnchlorid erhält man Kostgelb auf Baumwolle, Zimmtbraun auf Seide und Wolle.

Alaun giebt mit Chrysamid Kostgelb auf Seide und Baumwolle, und Gelb auf Wolle vor dem Dämpfen; während nach dem Dämpfen die Baumwolle perlgrau, die Seide sehr schön modelfarbig und die Wolle lebhaft holzfarbig wird.

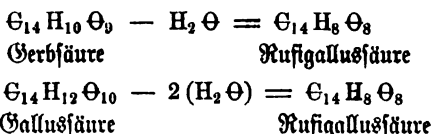
Mit Eisenvitriol und Zinnchlorid zeigen, vor oder nach dem Dämpfen, die verschiedenen Gewebe eine schöne Lüsterfarbe.

Nach Lindner gewährte die Aloësäure (Aloëpurpur) einen bedeutenden Nutzen, betreffs der Fixirung anderer an sich unechter Farbstoffe. Versetzt man z. B. 10 Thle. Orseille mit  $\frac{1}{2}$  Thl. Aloëpurpur, den man zuvor in Nagnatronlauge gelöst hat, so wird dadurch die Orseillefarbe gegen Luft und Licht echt gemacht, ohne an ihrem Feuer verloren zu haben.

Nicht unerwähnt zu lassen ist noch die Thatsache, daß beim Färben baumwollener Stoffe mit Garancine oder Krappblumen, wenn dem Färbebad etwas Aloë zugefetzt wird, besonders die granatbraunen Farbenlancen einen ganz besondern Lüster gewinnen. Dieses Färbeverfahren wird in der Normandie sowie auch in mehreren Druckfabriken Deutschlands angewandt.



Sowohl Gallussäure als Gerbsäure, wenn sie mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade oder selbst nur auf 70 bis 80° C. erhitzt werden, geben nach und nach eine dunkelpurpur gefärbte Lösung. Diese in viel Wasser gegossen, läßt ein krystallinisches braunrothes Pulver fallen, welches durch Abgießen und schließliches Auswaschen auf dem Filter von der anhängenden Schwefelsäure befreit wird. Auf 1 Thl. trockne Gallus- oder Gerbsäure nimmt man 5 Thle. concentrirte Schwefelsäure. Man erhält 66 Proc. Product. Die so gewonnene Substanz ist die Rufigallussäure. Ihre Formel ist  $C_{14}H_8O_8$ :



Die Schwefelsäure wirkt also einfach Wasser entziehend.

Die so gewonnene Rufigallussäure stellt ein sattes, rothbraunes, dem anorphen Phosphor ähnliches Pulver dar, welches aus mikroskopischen Rhomböbern besteht. In kaltem wie in kochendem Wasser ist die Säure kaum löslich, in kaltem Aether und Weingeist nur in geringer Menge; die Lösungen besitzen eine gelbliche Farbe.

Sie geben mit Eisenoxydsalzen eine schwarzbraune Färbung, mit essigsaurem Blei und salpetersaurem Kupfer braunrothe Fällungen. Quecksilberchlorid ist ohne Wirkung.

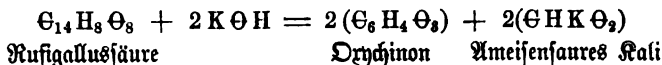
Die Rufigallussäure löst sich in Schwefelsäure mit rother Farbe; mit concentrirter Kalilauge übergossen, färbt sie sich indigoblau und läßt ein blauschwarzes Kalisalz niederfallen.

In verdünnter Lauge löst sie sich mit violetter Farbe, scheidet sich jedoch aus dieser Lösung nach längerem Stehen wieder ab; mit Ammoniac übergossen färbt sie sich roth.

Mit Thonerde und Eisensalzen gebeizte Zeuge färbt die Rufigallussäure nach Art des Alizarins, jedoch in wenig lebhaften, schmutzigen Farbentönen, die den Seifen aber vollständig wie Alizarinfarben widerstehen.

Bei stärkerem Erhitzen, unter Luftabschluß, sublimirt die Rufigallussäure unter theilweiser Zersetzung in schönen gelbrothen, durchsichtigen Nadeln von der Farbe der Mennige.

Mit Aegkali geschmolzen wird sie in 2 Mol. Drychinon,  $C_8H_4O_2$ , gespalten:

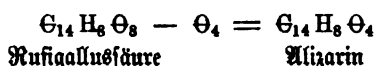


Ueber erhitztem Zinkstaub destillirt wird sie zu Anthracen reducirt und sie ist vielleicht als ein Hydroxylderivat des Anthrachinons anzusehen:



Als Farbstoff bietet die Rufigallussäure eine unverkennbare Analogie mit dem Alizarin dar; wie dieses färbt sie echt, wenn auch nicht in schönen Nuancen.

Gelänge es, der Rufigallussäure durch reducirende Reactionen 4 O zu entziehen, so bekäme man Alizarin:



Versuche in dieser Richtung haben aber bis jetzt noch keinen Erfolg gehabt.

### B. Phenolfarbstoffe.

201 Die verschiedenen Phenole, wie Carbonsäure, Naphthol, Resorcin, Hydrochinon, Brenzkatechin, Pyrogallussäure u. s. w., verbinden sich nach Untersuchungen von Ab. Baeyer mit mehrbasischen Säuren unter Austritt von Wasser, wenn das Gemisch für sich allein oder unter Zusatz von Schwefelsäure oder Glycerin erhitzt wird.

Die dabei entstehenden Substanzen sind keine Aetherarten; einige sind in-differente Körper, andere sind in Alkalien mit intensiver Farbe löslich, welche Farbe durch Reduktionsmittel verschwindet. Einige von den in Alkalien mit Färbung löslichen Körpern geben beim Erhitzen mit Schwefelsäure neue Farbstoffe, welche sich von den vorhergehenden dadurch unterscheiden, daß sie in alkalischer Lösung zwar reducirt, aber nicht entfärbt werden.

Die Bestandtheile der Phenolfarbstoffe lassen sich in zwei Gruppen theilen, in die Phenole einerseits und andererseits die Säurereste, welche jene zusammenhalten oder binden.

Die Phenole bilden ohne Zweifel den chromogenen Bestandtheil, da die Natur der Bindesubstanz in der Regel die Farbe gar nicht oder nur unbedeutend verändert.

Diese neuen und interessanten Farbstoffe könnten in einer Tabelle wie folgt eingeordnet werden.

Bindesubstanz	Chromogener Bestandtheil.			
	Phenol	Naphthol	Resorcin	Pyrogallussäure
Phthalsäure . .	Phthalein des Phenols	—	Fluorescein	Gallein
Bernsteinsäure .	—	—	Malin's Substanz	—
Kohlensäure . .	Kohlensäure	—	Euganthon	—
u. s. w.				

Es ist zu vermuthen, daß ein großer Theil der natürlichen Farbstoffe und besonders die Holzfarbstoffe ihren Platz in dieser Tabelle finden werden und daß deren Synthese nicht schwierig auszuführen sein wird, sobald einmal die Natur der Bindesubstanz und die des chromogenen Bestandtheils festgestellt ist.

Auch die Familie des Rosanilins könnte sich wohl bei genauerer Untersuchung dieser Classe von Farbstoffen anschließen, da das Methyl des Toluidins in ihnen

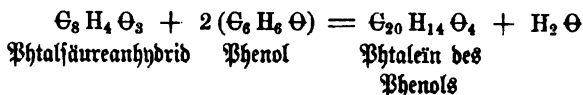
die Rolle der Bindesubstanz zu spielen und der Stickstoff ebenso Farbe erzeugend zu wirken scheint, wie der Sauerstoff in den Phenolcarbstoffen.

Die Umstände, unter denen das Rosanilin und die Phenolcarbstoffe gebildet werden, sind ja auch einander ganz ähnlich, nur daß bei dem einen Wasserstoff, bei dem anderen Wasser entzogen wird.

### 1. Derivate des Phenols.

a. Durch Phtalsäure. Phenolphtalein,  $C_{20}H_{14}O_4$ . Bei mehrstündigem Erwärmen auf 120 bis 130° C. eines Gemenges von 10 Thln. Phenol, 5 Thln. Phtalsäureanhydrid,  $C_8H_4O_3$ , und 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure erhält man eine rothe Masse, die nach Auskochen mit Wasser ein Harz liefert, das sich beim Sieden mit Benzol in ein gelblich weißes Pulver verwandelt.

Seine Bildung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Es ist isomer mit dem Phtalsäureäther des Phenols. Es löst sich in Kalilauge mit prachtvoller Fuchsinfarbe, die beim Erhitzen mit Zinkstaub verschwindet. Setzt man Salzsäure zur entfärbten Lösung, so scheidet sich Phenolphthalin,  $C_{20}H_{16}O_4$ , in farblosen Körnern ab.

Dieses löst sich in Kalilauge ohne Färbung wieder auf und die Lösung färbt sich an der Luft immer langsam roth, wahrscheinlich unter Rückbildung von Phtalein.

b. Durch Oxalsäure. Mellithsäure und Pyromellithsäure wirken ähnlich wie die Phtalsäure auf Phenol ein; am interessantesten ist aber die Einwirkung von Oxalsäure, welche bekanntlich Veranlassung zur Entstehung der Rosolsäure giebt.

Die Rosolsäure (Aurin, gelbes Corallin, Volley, *Vb.* V, 2, S. 240) ist in letzter Zeit genauer untersucht worden. Dale und Schorlemmer haben gefunden, daß sie ein Gemenge verschiedener Körper ist.

Um den reinen Farbstoff aus dem Handelsproduct darzustellen, löst man dieses in heißem Weingeist und setzt zu der concentrirten Lösung mit Ammonial gesättigten Alkohol. Eine in Weingeist beinahe unlösliche, krystallinische Verbindung von Aurin und Ammonial scheidet sich aus, während die anderen im Rohproduct enthaltenen Körper in Lösung bleiben.

Der Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen und dann der Luft ausgesetzt, wobei das Ammonial verdunstet und reines Aurin zurückbleibt.

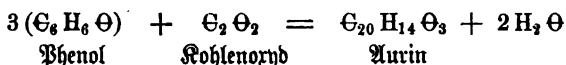
Dieses krystallisirt aus starker Essigsäure in zwei verschiedenen Formen, entweder in prachtvollen, diamantglänzenden, chromrothen Nadeln, oder in kleinen dunkelrothen Nadeln mit stahlblauem FlächenSchimmer; häufig scheiden sich beide Arten von Krystallen aus derselben Lösung aus; dieselben enthalten Krystallwasser, das bei 160° C. entweicht, wobei die Krystalle lebhaften grünen Schimmer annehmen. Bei noch höherer Temperatur schmelzen sie und erstarren beim Erkalten als amorphe Masse. Das so erhaltene Präparat hält jedoch hartnäckig Essigsäure zurück.

Aus heißer, concentrirter Salzsäure krystallisirt das Aurin in haarförmigen,

rothen Nadeln, welche bei  $110^{\circ}\text{C}$ . getrocknet noch Salzsäure zurückhalten. Bei der freiwilligen Verdunstung einer alkoholischen Lösung krystallisirt das Aurin in mattrrothen Nadeln mit grünem Flächenglanz, welche bei  $110^{\circ}\text{C}$ . getrocknet keine Weingeist, aber noch Wasser enthalten, das erst zwischen  $140$  bis  $180^{\circ}$  entweicht.

Das bei  $200^{\circ}\text{C}$ . getrocknete Aurin hat die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , das bei  $110^{\circ}\text{C}$ . getrocknete, noch wasserhaltige ist  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

Die Bildung von Aurin würde nach folgender Gleichung stattfinden:



Leitet man schweflige Säure in die heiße, concentrirte, alkoholische Lösung von Aurin, so scheiden sich hellrothe, krystallinische Krusten aus, eine Verbindung von  $\text{S O}_2$  mit Aurin, welche luftbeständig ist und noch Wasser und Alkohol enthält. Beim Erwärmen entweicht schweflige Säure.

Ebenso verbindet sich das Aurin mit den Bisulfiten der Alkalimetalle zu farblosen, in Wasser löslichen und schön krystallisirenden Verbindungen, welche durch Säuren und Alkalien zerlegt werden.

Durch Einwirken von Zinkstaub auf eine Lösung von Aurin in Natron, oder besser noch in starker Essigsäure, geht es in farbloses Leukaurin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$ , über, das aus Alkohol oder Essigsäure in farblosen derben Prismen krystallisirt und durch Oxydationsmittel wieder in Aurin übergeführt wird.

Erhitzt man Aurin mit alkoholischer Ammoniaklösung auf  $140^{\circ}\text{C}$ ., so bildet sich das sogenannte rothe Corallin, welches auf Seide und Wolle röthere Nuancen hervorbringt als das gelbe Corallin. Auch diese Verbindung kann in schönen Krystallen erhalten werden. Das Aurin oder die sogenannte Rosolsäure bildet keine Salze von constanter Zusammensetzung.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat bleibt es lange unverändert, zuletzt entsteht jedoch ein braunes Harz, während sich ein angenehmer Geruch entwickelt. Die wässerige Lösung der Schmelze giebt mit Säuren einen flockigen, wenig gefärbten Niederschlag, und ein Harz, das in Aether löslich ist.

Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft nach und nach wieder prächtig roth. Es scheint also Leukaurin gebildet worden zu sein. Aurin liefert mit rauchender Salpetersäure Nitroproducte, darunter ein krystallinisches; mit Brom und Jod entstehen Substitutionskörper. Bei der trocknen Destillation mit Zinkstaub giebt Aurin verschiedene Kohlenwasserstoffe, unter denen Diphenyl enthalten zu sein scheint.

Nach den Untersuchungen von Fresenius bildet sich die Rosolsäure (das Aurin) ebenfalls, wenn man Phenolsulfosäure oder das Gemenge von Phenol und Schwefelsäure auf  $140$  bis  $150^{\circ}\text{C}$ . erhitzt und allmählig Ameisensäure zufließen läßt. Diese letztere zerlegt sich natürlich in Wasser und Kohlenoxyd, und es ist das Kohlenoxyd, welches in statu nascendi die Bildung der Rosolsäure veranlaßt.

Statt Phenol kann man auch Anisol, d. h. Methylphenol,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{O}$ , oder Phenetol, d. h. Aethylphenol,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}$ , der Einwirkung von Schwefelsäure und Oxalsäure unterwerfen und Rosolsäure erhalten.

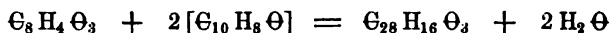


Aber die, von Caro und Wanklyn, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die saure Lösung eines Rosanilinsalzes und darauf folgendes Kochen mit Salzsäure, erhaltene Rosolsäure ist nach Fresenius nicht identisch mit der Phenolsäure, obgleich sie ihr außerordentlich ähnlich ist. Sie schmilzt bei  $158^{\circ}\text{C}$ ., und ihre Zusammensetzung wird durch die Formel  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$  ausgedrückt. Fresenius giebt ihr daher den Namen Pseudocorallin oder Pseudorosolsäure.

## 2. Derivate des Naphthols.

a. Durch Phtalsäure. Kocht man Naphthol und Phtalsäureanhydrid, so trübt sich die Flüssigkeit dunkelgrün und es entweicht ziemlich viel Wasser. Die erkaltete Masse hinterläßt beim Ausziehen mit Alkohol eine weiße Substanz, die in Benzol in glasglänzenden, schwach gelblich gefärbten Krystallen anschießt, welche in Kalilauge unlöslich, und das Anhydrid des Naphtholphtaleins,  $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_3$ , sind.

Seine Bildung ergibt sich aus folgender Gleichung:



Phtalsäureanhydrid    Naphthol    Naphtholphtalein

Mit alkoholischer Kalilauge gekocht verwandelt es sich in einen grünen Körper. Mit Schwefelsäure erhitzt giebt es eine schön rothe Substanz, die aber kein Farbstoff ist und große Ähnlichkeit mit Laurent's Carminnaphtha besitzet. Beim Erhitzen für sich verkohlt es zum Theil und liefert ein Sublimat von Phtalsäureanhydrid und von einem, dem Alizarin ähnlichen, aber sich ganz anders verhaltenden Körper.

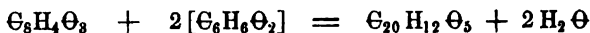
Phtalsäurechlorid mit Naphthol auf  $100^{\circ}\text{C}$ . erwärmt giebt einen indifferenten, einen in Kali mit blauer und einen mit grüner Farbe löslichen Körper. Unter diesen letzteren ist höchst wahrscheinlich das eigentliche Phtalein des Naphthols zu suchen.

b. Durch Oxalsäure. Naphthol mit Oxalsäure und Schwefelsäure auf  $120$  bis  $150^{\circ}\text{C}$ . erwärmt verhält sich ganz ähnlich. Außer einer grünen, in Kali löslichen Substanz bildet sich eine indifferente weiße, die aus Benzol in Warzen krystallisirt und ein Gemenge verschiedener Körper zu sein scheint.

Mellith und Pyromellithsäure geben beim schwachen Erhitzen Substanzen, die in Kalilauge mit grüner Farbe löslich sind, in erhöhter Temperatur entstehen indifferente Körper.

## 3. Derivate des Resorcins.

a. Durch Phtalsäure. Beim Erhitzen von Resorcin mit Phtalsäureanhydrid auf  $195^{\circ}\text{C}$ . entsteht das Resorcinphtalein oder Fluorescein,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5$ , nach der Gleichung:



Phtalsäureanhydrid    Resorcin    Fluorescein

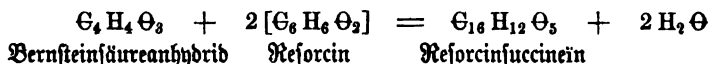
Das Fluorescein krystallisirt aus Alkohol in kleinen, dunkelbraunen, zu

Krusten vereinigten Krystallen; aus der Lösung in Kali durch Säuren gefällt, erscheint es als ziegelrothes Pulver. Mit Ammoniak bildet es eine rothe Lösung, welche selbst bei starker Verdünnung die prachtvollste grüne Fluorescenz zeigt. Fluorescein färbt Seide oder Wolle ohne Beizen schön gelb.

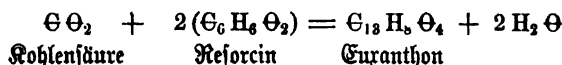
Zinkstaub führt es in alkalischer Lösung in das farblose Fluorescein über, welches durch Oxydationsmittel (Chromsäure) wieder zu Fluorescein oxydirt wird. Mit Schwefelsäure stark erhitzt und in Wasser gegossen, setzt sich ein rother Körper ab, der sich in Alkalien mit blauer, durch Zinkstaub roth werdender Farbe löst. Mit dieser rothen reducirten Flüssigkeit kann man, wie mit Indigküpe, blau färben; die Farbe ist aber weder schön noch echt. Im Ganzen zeigt diese Substanz große Aehnlichkeit mit Lackmus.

b. Durch Bernsteinsäure. Bei Einwirkung des Succinylchlorids auf Resorcin hat Malin ein gelbes Harz erhalten, welches dem Resorcinphtalein sehr ähnlich ist.

Mit Bernsteinsäureanhydrid bildet sich in der That eine dem Fluorescein außerordentlich ähnliche Substanz, welche wohl das Resorcinsuccinein,  $C_{16}H_{12}O_5$ , nach folgender Gleichung erhalten, sein könnte:



c. Durch Oxalsäure. Da dem Euranthon (Volley, *Bd. VI, 1, S. 68*) wahrscheinlich die Formel  $C_{13}H_8O_4$  zukommt, könnte es wohl das Resorcincarbonein sein, zufolge der Gleichung:



In der That bekommt man durch Erhitzen des Resorcins mit Oxalsäure und Schwefelsäure eine gelbe Substanz, deren Lösung nicht fluorescirt und die sich dem Euranthon ganz ähnlich verhält, nur daß sie sich nicht sublimiren läßt. In dieser gelben Substanz kann aber sehr wahrscheinlich das Euranthon neben anderen Körpern enthalten sein, oder sich wenigstens auf ähnliche Art bilden, zumal das Euranthon bei der Behandlung mit Salpetersäure Trinitroresorcin liefert.

Mellithsäure, Pyromellithsäure und Phtalsäurealdehyd geben mit Resorcin dem Fluorescein ähnliche Substanzen.

#### 4. Derivate des Hydrochinons.

Hydrochinon mit Phtalsäure und Schwefelsäure erhitzt giebt ein rothes Phtalein, das in Kali mit violetter Farbe löslich ist.

Mit Eisenoxyd und Thonerde gebeiztes Zeug färbt es ungefähr wie Rothholz.

#### 5. Derivate des Brenzkatechins.

Wird Brenzkatechin mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure erhitzt, so bekommt man auf Wasserzusatz eine grünliche Flüssigkeit, die mit Kali eine schnell verschwindende blaue Färbung zeigt.

Baeyer vermuthet, daß diese Substanz dem Blauholz ähnlich sein könnte.

## 6. Derivate des Phloroglucins.

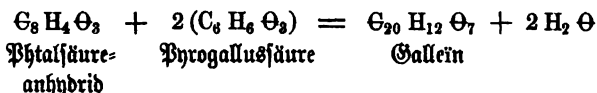
Phloroglucin aus Morin dargestellt giebt bei Zusatz von Schwefelsäure mit Phtalsäureanhydrid erhitzt einen gelben, das Morin selbst in gleichen Umständen einen rothen Körper.

## 7. Derivate der Pyrogallussäure.

Durch Phtalsäure.

Erhitzt man 2 Thle. Pyrogallussäure mit 1 Thl. Phtalsäure oder besser **203** noch Phtalsäureanhydrid, einige Stunden auf 190 bis 200° bis zum Dickwerden der Masse, so färbt sich diese bald roth und wird am Ende ganz undurchsichtig. Man löst die Schmelze in heißem Alkohol, filtrirt und verdünnt mit Wasser, wobei sich ein sehr reichlicher, stark gefärbter Niederschlag abscheidet, welcher ein neuer Farbstoff, das Gallein oder Pyrogallusphtalein,  $C_{20}H_{12}O_7$ , ist. Um es rein zu erhalten, braucht man nur den Niederschlag aus heißem verdünntem Alkohol umzukrystallisiren, wobei es entweder als braunrothes Pulver, oder in kleinen metallischgrünen Krystallen erhalten wird.

Seine Bildung, welche im Aeußern die größte Aehnlichkeit mit der des Fuchsin's besitzt, erklärt sich aus folgender Gleichung:



Das Gallein ist in auffallendem Lichte braunroth, in durchfallendem blau; beim Eintrocknen einer Lösung zeigt es einen grüngelben Metallglanz. Beim Erhitzen verkohlt es. Gallein mit Salpetersäure oxydirt liefert neben Oxalsäure reichliche Mengen von Phtalsäure.

In heißem Wasser ist es mit rother Farbe schwer, in kaltem Wasser kaum, in Alkohol leicht mit dunkelrother Farbe löslich. Kalilauge löst es mit prachtvoll blauer, nach einiger Zeit missfarbig werdender, Ammoniak mit violetter Farbe. Mit Thonerde und Eisenoxyd gebeiztes Zeug färbt sich mit Gallein ähnlich wie mit Rothholz, nur etwas blauer an. Die Farben stehen in der Mitte zwischen denen des Roth- und Blauholzes, in Beständigkeit und Schönheit gleichen sie aber erstern mehr. Vergleicht man nun die Eigenschaften des Galleins mit denen des Hämateins, so zeigt sich die größte Uebereinstimmung, so daß kaum zweifelhaft ist, daß das Gallein zur Familie der Farbhölzer gehört und der erste künstlich dargestellte Farbstoff dieser Gruppe ist.

Kocht man Gallein mit viel Wasser unter Zusatz von Zink und verdünnter Schwefelsäure, so verwandelt sich nach einiger Zeit die dunkle Farbe der Flüssigkeit in eine hellrothe. Nach dem Abfiltriren von etwas darin gebildetem Harz ist die Flüssigkeit vollständig klar, trübt sich aber nach und nach und es scheiden sich Deltropfen ab, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarren, später schießen braunrothe Krystalle an. Uebergießt man diese mit wasserfreiem Aether, so lösen sie sich

mit großer Leichtigkeit, nach wenigen Minuten scheiden sich indessen aus der dunkeln Flüssigkeit große, glänzende, farblose Krystalle ab, die nur schwierig in Aether löslich sind, aber an der Luft porcellanartig werden und zu einem röthlichen Pulver zerfallen.

Aus einer wässerigen Lösung von Pyrogallussäure gelingt die Umkrystallisation besser, und man erhält den neuen Körper, das Gallin,  $C_{20}H_{18}O_7$ , in schönen, glänzenden Rhomboëdern und Prismen, die beinahe ganz farblos sind, weil das Gallin durch die Pyrogallussäure in Lösung erhalten wird.

Das Gallin färbt sich sowohl in wässriger Lösung als in fester Form sehr leicht roth und ist unbeständiger als das Hämatopylin, mit dem es übrigens die größte Aehnlichkeit besitzt. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich, und scheidet sich daraus bei schnellem Erkalten in Deltropfen, bei langsamem in großen Krystallen ab; in Alkohol ist es leicht löslich. Das Zerfallen und Trübe werden der Krystalle erinnert an das Verhalten des Hämatopylins, ebenso der Geschmack, der anfangs angenehm, später adstringirend ist. Gallin färbt gebeiztes Zeug wie Gallin.

Erhitzt man Gallin mit 20 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf  $200^{\circ}C.$ , so verwandelt sich die rothbraune Farbe der Lösung nach einiger Zeit in eine grünlischbraune.

Das Ende der Reaction wird daran erkannt, daß eine Probe mit Wasser erwärmt dunkle Flocken bildet, ohne daß die Flüssigkeit gefärbt erscheint.

Bei diesem Zeitpunkte gießt man die Masse in viel Wasser, und wäscht den voluminösen beinahe schwarzen Niederschlag mit heißem Wasser aus.

Dieser besteht nun aus Cörulein,  $C_{20}H_{10}O_7$ , und trocknet zu einer spröden, bläulichschwarzen Masse ein, die beim Drücken etwas Metallglanz annimmt.

Das Cörulein ist in Wasser, Alkohol und Aether äußerst wenig, in Essigsäure leichter mit schmutzig grüner Farbe, in heißem Anilin hingegen sehr leicht mit prachtvoll indigblauer Farbe löslich. Eine solche, mit Essigsäure schwach angeäuerte Lösung färbt Wolle indigblau.

Das Cörulein löst sich in Alkalien mit schön grüner Farbe, die sich an der Luft nicht verändert und mit den Erden grüne Lacke giebt.

Mit Thonerde gebeiztes Zeug kann damit grün, mit Eisenoxyd gebeiztes braun gefärbt werden, die Farben ertragen das Seifen sehr gut und scheinen an Beständigkeit mit den Krappfarben zu wetteifern.

Durch Reductions mittel wird das Cörulein in Cörolin übergeführt, das sich mit gelber Farbe in Aether löst und in dieser Lösung eine schön grüne Fluorescenz zeigt.

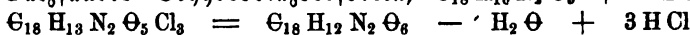
Das Cörolin scheint übrigens auch direct aus dem Gallin erhalten zu werden, da dieses bei ganz gelindem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine rothe Masse giebt, die nach dem Auflösen in Wasser und Schütteln mit Aether dieselbe Fluorescenz zeigt. Am leichtesten wird das Cörulein durch Ammoniak und Zinkstaub reducirt, die grüne Flüssigkeit färbt sich beim Erwärmen gelbroth, oxydirt sich aber an der Oberfläche sofort wieder, so daß die rothe Flüssigkeit mit grünen Blasen bedeckt wird. Das Kokaol der Chinesen (Bolton, Bd. V, 1, S. 75) bietet mit dem Cörulein in vielen Beziehungen Aehnlichkeit dar.



Salzsaures Hydro-Diazoresorufin,  $C_{26}H_{20}N_4O_9 + 3HCl$ . Diazoresorcin mit Zinn und Salzsäure erwärmt giebt eine grünliche Lösung, aus welcher, wenn die Säure concentrirt angewendet worden war, schnell meergrüne, silberglänzende Blättchen herausfallen; verdünntere Lösungen liefern lichtgrüne Nadeln von derselben vorstehenden Zusammensetzung, welcher zufolge das Diazoresorcin Wasser verloren und Wasserstoff aufgenommen hat.

Die neue Verbindung, ein Hydroproduct des Diazoresorufins, welche dieses letztere, mit Zinn und Salzsäure erwärmt, ebenfalls liefert, hat basische Eigenschaften und erscheint als salzsaures Salz. Sie löst sich in kochendem Wasser mit smaragdgrüner Farbe und ist auch in Aether und Alkohol löslich. Beim Liegen an der Luft nehmen die Krystalle allmählig die Farbe und den Kupferglanz des sublimirten Indigos an. Erwärmt man sie in einem Luftstrom, so verlieren sie die Salzsäure vollständig, oxydiren sich und werden wieder zu rothem Diazoresorufin. Am schnellsten verwandeln sie oxydirende Mittel (Arsenchlorid, Chlorcalc, Übermangansaures Kali) in das letztere zurück. Das Diazoresorufin besitzt die Fähigkeit, sich mit seinem salzsauren Hydroderivat zu einer Doppelverbindung zu vereinigen. Diese letztere bildet sich schon beim bloßen Erwärmen des Diazoresorufins mit einer wässerigen Lösung des salzsauren Hydrodiazoresorufins. Aus der dadurch entstehenden tiefblauen Flüssigkeit krystallisirt die Verbindung in dunkel schwärzlichgrünen, glänzenden Nadeln. Der Vorgang ist derselbe wie der bei der Bildung des Chinhydrons.

Salzsaures Dehydrodiazoresorcin,  $C_{18}H_{10}N_2O_8 + 3HCl$ :



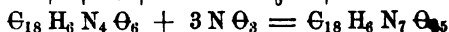
Salzsaures Dehydrodiazoresorcin  
Diazoresorcin

Es entsteht neben einer Acetylverbindung, wenn Diazoresorcin mit Acetylchlorid in verschlossenen Röhren bis auf  $100^{\circ}C$ . erwärmt wird. Gelbe, muffin-goldähnliche Blättchen, in Alkohol mit strohgelber Farbe löslich, unlöslich in Wasser, in Alkalien mit prachtvollster Beilchenfarbe löslich. Verwandelt sich durch kalte Salpetersäure in einen ziegelrothen, flockigen Körper.

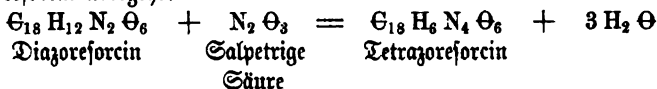
Durch warme Salpetersäure werden aus der letzten Verbindung purpurrothe Krystallblättchen erhalten, die sich in Alkohol und Aether sehr leicht mit einer überraschenden zinnoberrothen Fluorescenz lösen. Beide sind ausgezeichnete Farbstoffe und der erste hat noch das Eigenthümliche, daß sich die Fluorescenz seiner ammoniakalischen Lösung auch auf die Seide übertragen läßt.

## 2. Tetrazoverbindungen.

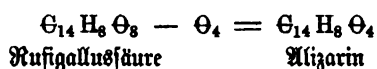
Durch Behandlung des Diazoresorcins mit concentrirter Salpetersäure in der Hitze entsteht das salpetersaure Tetrazoresorcin:



indem zuerst das Diazoresorcin unter dem Einfluß von salpetriger Säure in Tetrazoresorcin übergeht:







Versuche in dieser Richtung haben aber bis jetzt noch keinen Erfolg gehabt.

### B. Phenolfarbstoffe.

201 Die verschiedenen Phenole, wie Carbonsäure, Naphthol, Resorcin, Hydrochinon, Brenzkatechin, Pyrogallussäure u. s. w., verbinden sich nach Untersuchungen von Ad. Baeyer mit mehrbasischen Säuren unter Austritt von Wasser, wenn das Gemisch filtrirt sich allein oder unter Zusatz von Schwefelsäure oder Glycerin erhitzt wird.

Die dabei entstehenden Substanzen sind keine Aetherarten; einige sind indifferente Körper, andere sind in Alkalien mit intensiver Farbe löslich, welche Farbe durch Reduktionsmittel verschwindet. Einige von den in Alkalien mit Färbung löslichen Körpern geben beim Erhitzen mit Schwefelsäure neue Farbstoffe, welche sich von den vorhergehenden dadurch unterscheiden, daß sie in alkalischer Lösung zwar reducirt, aber nicht entfärbt werden.

Die Bestandtheile der Phenolfarbstoffe lassen sich in zwei Gruppen theilen, in die Phenole einerseits und andererseits die Säurereste, welche jene zusammenhalten oder binden.

Die Phenole bilden ohne Zweifel den chromogenen Bestandtheil, da die Natur der Bindesubstanz in der Regel die Farbe gar nicht oder nur unbedeutend verändert.

Diese neuen und interessanten Farbstoffe könnten in einer Tabelle wie folgt eingeordnet werden.

Bindesubstanz	Chromogener Bestandtheil.			
	Phenol	Naphthol	Resorcin	Pyrogallussäure
Phthalsäure . .	Phthalein des Phenols	—	Fluorescin	Gallein
Bernsteinsäure .	—	—	Malin's Substanz	—
Kohlensäure . .	Kohlensäure	—	Euganthon	—
u. s. w.				

Es ist zu vermuthen, daß ein großer Theil der natürlichen Farbstoffe und besonders die Holzfarbstoffe ihren Platz in dieser Tabelle finden werden und daß deren Synthese nicht schwierig auszuführen sein wird, sobald einmal die Natur der Bindesubstanz und die des chromogenen Bestandtheils festgestellt ist.

Auch die Familie des Rosanilins könnte sich wohl bei genauerer Untersuchung dieser Classe von Farbstoffen anschließen, da das Methyhl des Toluidins in ihnen

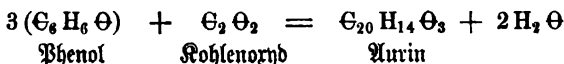




rothen Nadeln, welche bei  $110^{\circ}\text{C}$ . getrocknet noch Salzsäure zurückhalten. Bei der freiwilligen Verdunstung einer alkoholischen Lösung krystallisirt das Aurin in mattrothen Nadeln mit grünem Flächenglanz, welche bei  $110^{\circ}\text{C}$ . getrocknet keinen Weingeist, aber noch Wasser enthalten, das erst zwischen  $140$  bis  $180^{\circ}$  entweicht.

Das bei  $200^{\circ}\text{C}$ . getrocknete Aurin hat die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , das bei  $110^{\circ}\text{C}$ . getrocknete, noch wasserhaltige ist  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

Die Bildung von Aurin würde nach folgender Gleichung stattfinden:



Leitet man schweflige Säure in die heiße, concentrirte, alkoholische Lösung von Aurin, so scheiden sich hellrothe, krystallinische Krusten aus, eine Verbindung von  $\text{S O}_2$  mit Aurin, welche luftbeständig ist und noch Wasser und Alkohol enthält. Beim Erwärmen entweicht schweflige Säure.

Ebenso verbindet sich das Aurin mit den Bisulfiten der Alkalimetalle zu farblosen, in Wasser löslichen und schön krystallisirenden Verbindungen, welche durch Säuren und Alkalien zersetzt werden.

Durch Einwirken von Zinkstaub auf eine Lösung von Aurin in Natron, oder besser noch in starker Essigsäure, geht es in farbloses Leukaurin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$ , über, das aus Alkohol oder Essigsäure in farblosen derben Prismen krystallisirt und durch Oxydationsmittel wieder in Aurin übergeführt wird.

Erhitzt man Aurin mit alkoholischer Ammoniaklösung auf  $140^{\circ}\text{C}$ ., so bildet sich das sogenannte rothe Corallin, welches auf Seide und Wolle röthere Nuancen hervorbringt als das gelbe Corallin. Auch diese Verbindung kann in schönen Krystallen erhalten werden. Das Aurin oder die sogenannte Rosolsäure bildet keine Salze von constanter Zusammensetzung.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat bleibt es lange unverändert, zuletzt entsteht jedoch ein braunes Harz, während sich ein angenehmer Geruch entwickelt. Die wässerige Lösung der Schmelze giebt mit Säuren einen flockigen, wenig gefärbten Niederschlag, und ein Harz, das in Aether löslich ist.

Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft nach und nach wieder prächtig roth. Es scheint also Leukaurin gebildet worden zu sein. Aurin liefert mit rauchender Salpetersäure Nitroproducte, darunter ein krystallinisches; mit Brom und Jod entstehen Substitutionskörper. Bei der trocknen Destillation mit Zinkstaub giebt Aurin verschiedene Kohlenwasserstoffe, unter denen Diphenyl enthalten zu sein scheint.

Nach den Untersuchungen von Fresenius bildet sich die Rosolsäure (das Aurin) ebenfalls, wenn man Phenolsulfosäure oder das Gemenge von Phenol und Schwefelsäure auf  $140$  bis  $150^{\circ}\text{C}$ . erhitzt und allmählig Ameisensäure zufließen läßt. Diese letztere zerfällt sich natürlich in Wasser und Kohlenoxyd, und es ist das Kohlenoxyd, welches in statu nascendi die Bildung der Rosolsäure veranlaßt.

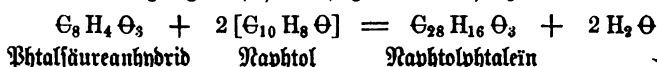
Statt Phenol kann man auch Anisol, d. h. Methylphenol,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5(\text{C H}_3)\text{O}$ , oder Phenetol, d. h. Aethylphenol,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}$ , der Einwirkung von Schwefelsäure und Oxydation unterwerfen und Rosolsäure erhalten.

Aber die, von Caro und Wanklyn, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die saure Lösung eines Rosanilinsalzes und darauf folgendes Kochen mit Salzsäure, erhaltene Rosolsäure ist nach Fresenius nicht identisch mit der Phenolrosolsäure, obgleich sie ihr außerordentlich ähnlich ist. Sie schmilzt bei 158°C., und ihre Zusammensetzung wird durch die Formel  $C_{28}H_{18}O_{10}$  ausgedrückt. Fresenius giebt ihr daher den Namen Pseudocorallin oder Pseudorosolsäure.

## 2. Derivate des Naphthols.

a. Durch Phtalsäure. Kocht man Naphtol und Phtalsäureanhydrid, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün und es entweicht ziemlich viel Wasser. Die erkaltete Masse hinterläßt beim Ausziehen mit Alkohol eine weiße Substanz, die Benzol in glasglänzenden, schwach gelblich gefärbten Krystallen anschießt, welche in Kalilauge unlöslich, und das Anhydrid des Naphtolphtaleins,  $C_{28}H_{18}O_3$ , sind.

Seine Bildung ergibt sich aus folgender Gleichung:



Mit alkoholischer Kalilauge gekocht verwandelt es sich in einen grünen Körper. Mit Schwefelsäure erhitzt giebt es eine schön rothe Substanz, die aber kein Farbstoff ist und große Ähnlichkeit mit Laurent's Carminnaphtha besitzt. Beim Erhitzen für sich verkohlt es zum Theil und liefert ein Sublimat von Phtalsäureanhydrid und von einem, dem Alizarin ähnlichen, aber sich ganz anders verhaltenden Körper.

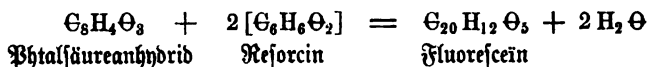
Phtalsäurechlorid mit Naphtol auf 100°C. erwärmt giebt einen indifferenten, einen in Kali mit blauer und einen mit grüner Farbe löslichen Körper. Unter diesen letzteren ist höchst wahrscheinlich das eigentliche Phtalein des Naphthols zu suchen.

b. Durch Oxalsäure. Naphtol mit Oxalsäure und Schwefelsäure auf 120 bis 150°C. erwärmt verhält sich ganz ähnlich. Außer einer grünen, in Kali löslichen Substanz bildet sich eine indifferente weiße, die aus Benzol in Warzen krystallisirt und ein Gemenge verschiedener Körper zu sein scheint.

Mellith und Pyromellithsäure geben beim schwachen Erhitzen Substanzen, die in Kalilauge mit grüner Farbe löslich sind, in erhöhter Temperatur entstehen indifferente Körper.

## 3. Derivate des Resorcins.

a. Durch Phtalsäure. Beim Erhitzen von Resorcin mit Phtalsäureanhydrid auf 195°C. entsteht das Resorcinphtalein oder Fluorescein,  $C_{20}H_{12}O_3$ , nach der Gleichung:



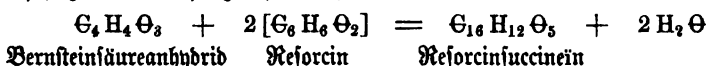
Das Fluorescein krystallisirt aus Alkohol in kleinen, dunkelbraunen, zu

Krusten vereinigten Krystallen; aus der Lösung in Kali durch Säuren gefällt, erscheint es als ziegelrothes Pulver. Mit Ammoniak bildet es eine rothe Lösung, welche selbst bei starker Verdünnung die prachtvollste grüne Fluorescenz zeigt. Fluorescein färbt Seide oder Wolle ohne Weizen schön gelb.

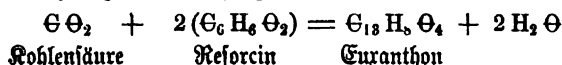
Zinkstaub führt es in alkalischer Lösung in das farblose Fluorescein über, welches durch Oxydationsmittel (Chromsäure) wieder zu Fluorescein oxydirt wird. Mit Schwefelsäure stark erhitzt und in Wasser gegossen, setzt sich ein rother Körper ab, der sich in Alkalien mit blauer, durch Zinkstaub roth werdender Farbe löst. Mit dieser rothen reducirten Flüssigkeit kann man, wie mit Indigoküpe, blau färben; die Farbe ist aber weder schön noch echt. Im Ganzen zeigt diese Substanz große Aehnlichkeit mit Lachmus.

b. Durch Bernsteinsäure. Bei Einwirkung des Succinylchlorids auf Resorcin hat Malin ein gelbes Harz erhalten, welches dem Resorcinphtalein sehr ähnlich ist.

Mit Bernsteinsäureanhydrid bildet sich in der That eine dem Fluorescein außerordentlich ähnliche Substanz, welche wohl das Resorcinsuccinein,  $C_{16}H_{12}O_5$ , nach folgender Gleichung erhalten, sein könnte:



c. Durch Oxalsäure. Da dem Curanthon (Volley, Bb. VI, 1, S. 68) wahrscheinlich die Formel  $C_{13}H_8O_4$  zukommt, könnte es wohl das Resorcin-carbonein sein, zufolge der Gleichung:



In der That bekommt man durch Erhitzen des Resorcins mit Oxalsäure und Schwefelsäure eine gelbe Substanz, deren Lösung nicht fluorescirt und die sich dem Curanthon ganz ähnlich verhält, nur daß sie sich nicht sublimiren läßt. In dieser gelben Substanz kann aber sehr wahrscheinlich das Curanthon neben anderen Körpern enthalten sein, oder sich wenigstens auf ähnliche Art bilden, zumal das Curanthon bei der Behandlung mit Salpetersäure Trinitroresorcin liefert.

Mellithsäure, Pyromellithsäure und Phthalsäureanhydrid geben mit Resorcin dem Fluorescein ähnliche Substanzen.

#### 4. Derivate des Hydrochinons.

Hydrochinon mit Phthalsäure und Schwefelsäure erhitzt giebt ein rothes Phtalein, das in Kali mit violetter Farbe löslich ist.

Mit Eisenoxyd und Thonerde gebeiztes Zeug färbt es ungefähr wie Rothholz.

#### 5. Derivate des Brenzkatechins.

Wird Brenzkatechin mit Phthalsäureanhydrid und Schwefelsäure erhitzt, so bekommt man auf Wasserzusatz eine grünliche Flüssigkeit, die mit Kali eine schnell verschwindende blaue Färbung zeigt.

Baeyer vermuthet, daß diese Substanz dem Blauholz ähnlich sein könnte.

## 6. Derivate des Phloroglucins.

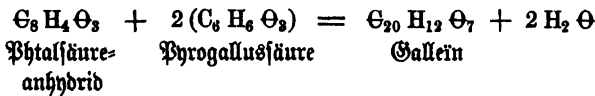
Phloroglucin aus Morin dargestellt giebt bei Zusatz von Schwefelsäure mit Phtalsäureanhydrid erhitzt einen gelben, das Morin selbst in gleichen Umständen einen rothen Körper.

## 7. Derivate der Pyrogallussäure.

Durch Phtalsäure.

Erhitzt man 2 Thle. Pyrogallussäure mit 1 Thl. Phtalsäure oder besser 203 noch Phtalsäureanhydrid, einige Stunden auf 190 bis 200° bis zum Dichtwerden der Masse, so färbt sich diese bald roth und wird am Ende ganz undurchsichtig. Man löst die Schmelze in heißem Alkohol, filtrirt und verdünnt mit Wasser, wobei sich ein sehr reichlicher, stark gefärbter Niederschlag abscheidet, welcher ein neuer Farbstoff, das Gallein oder Pyrogallusphtalein,  $C_{20}H_{12}O_7$ , ist. Um es rein zu erhalten, braucht man nur den Niederschlag aus heißem verdünntem Alkohol umzukrySTALLISIREN, wobei es entweder als braunrothes Pulver, oder in kleinen metallischgrünen Krystallen erhalten wird.

Seine Bildung, welche im Außern die größte Aehnlichkeit mit der des Fuchsin besitzt, erklärt sich aus folgender Gleichung:



Das Gallein ist in auffallendem Lichte braunroth, in durchfallendem blau; beim Eintrocknen einer Lösung zeigt es einen grüngelben Metallglanz. Beim Erhitzen verkohlt es. Gallein mit Salpetersäure oxydirt liefert neben Oxalsäure reichliche Mengen von Phtalsäure.

In heißem Wasser ist es mit rother Farbe schwer, in kaltem Wasser kaum, in Alkohol leicht mit dunkelrother Farbe löslich. Kalilauge löst es mit prachtwoll blauer, nach einiger Zeit mischfarbig werdender, Ammoniak mit violetter Farbe. Mit Thonerde und Eisenoxyd gebeiztes Zeug färbt sich mit Gallein ähnlich wie mit Rothholz, nur etwas blauer an. Die Farben stehen in der Mitte zwischen denen des Roth- und Blauholzes, in Beständigkeit und Schönheit gleichen sie aber ersterm mehr. Vergleicht man nun die Eigenschaften des Galleins mit denen des Hämateins, so zeigt sich die größte Uebereinstimmung, so daß kaum zweifelhaft ist, daß das Gallein zur Familie der Farbhölzer gehört und der erste künstlich dargestellte Farbstoff dieser Gruppe ist.

Kocht man Gallein mit viel Wasser unter Zusatz von Zink und verdünnter Schwefelsäure, so verwandelt sich nach einiger Zeit die dunkle Farbe der Flüssigkeit in eine hellrothe. Nach dem Abfiltriren von etwas darin gebildetem Harz ist die Flüssigkeit vollständig klar, trübt sich aber nach und nach und es scheiden sich Deltropfen ab, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarren, später schießen braunrothe Krystalle an. Uebergießt man diese mit wasserfreiem Aether, so lösen sie sich

mit großer Leichtigkeit, nach wenigen Minuten scheiden sich indessen aus der dunkeln Flüssigkeit große, glänzende, farblose Krystalle ab, die nur schwierig in Aether löslich sind, aber an der Luft porcellanartig werden und zu einem röthlichen Pulver zerfallen.

Aus einer wässerigen Lösung von Pyrogallussäure gelingt die Umkrystallisation besser, und man erhält den neuen Körper, das Gallin,  $C_{20}H_{18}O_7$ , in schönen, glänzenden Rhomboëdern und Prismen, die beinahe ganz farblos sind, weil das Gallein durch die Pyrogallussäure in Lösung erhalten wird.

Das Gallin färbt sich sowohl in wässeriger Lösung als in fester Form sehr leicht roth und ist unbeständiger als das Hämatoxylin, mit dem es übrigens die größte Aehnlichkeit besitzt. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich, und scheidet sich daraus bei schnellem Erkalten in Deltropfen, bei langsamem in großen Krystallen ab; in Alkohol ist es leicht löslich. Das Zerfallen und Trübe werden der Krystalle erinnert an das Verhalten des Hämatoxylins, ebenso der Geschmack, der anfangs angenehm, später abstringirend ist. Gallin färbt gebeiztes Zeug wie Gallein.

Erhitzt man Gallein mit 20 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf  $200^{\circ}C.$ , so verwandelt sich die rothbraune Farbe der Lösung nach einiger Zeit in eine grünlichbraune.

Das Ende der Reaction wird daran erkannt, daß eine Probe mit Wasser erwärmt dunkle Flocken bildet, ohne daß die Flüssigkeit gefärbt erscheint.

Bei diesem Zeitpunkte gießt man die Masse in viel Wasser, und wäscht den voluminösen beinahe schwarzen Niederschlag mit heißem Wasser aus.

Dieser besteht nun aus Cörulein,  $C_{20}H_{10}O_7$ , und trocknet zu einer spröden, bläulichschwarzen Masse ein, die beim Drücken etwas Metallglanz annimmt.

Das Cörulein ist in Wasser, Alkohol und Aether äußerst wenig, in Essigsäure leichter mit schmutzig grüner Farbe, in heißem Anilin hingegen sehr leicht mit prachtvoll indigblauer Farbe löslich. Eine solche, mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung färbt Wolle indigblau.

Das Cörulein löst sich in Alkalien mit schön grüner Farbe, die sich an der Luft nicht verändert und mit den Erden grüne Lacke giebt.

Mit Thonerde gebeiztes Zeug kann damit grün, mit Eisenoxyd gebeiztes braun gefärbt werden, die Farben ertragen das Seifen sehr gut und scheinen an Beständigkeit mit den Krappfarben zu wetteifern.

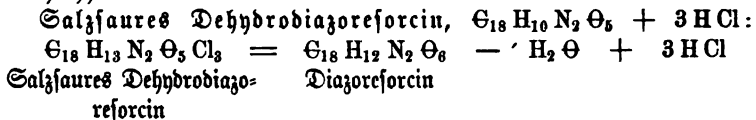
Durch Reductionsmittel wird das Cörulein in Cörolin übergeführt, das sich mit gelber Farbe in Aether löst und in dieser Lösung eine schön grüne Fluorescenz zeigt.

Das Cörolin scheint übrigens auch direct aus dem Gallin erhalten zu werden, da dieses bei ganz gelindem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine rothe Masse giebt, die nach dem Auflösen in Wasser und Schütteln mit Aether dieselbe Fluorescenz zeigt. Am leichtesten wird das Cörulein durch Ammoniak und Zinkstaub reducirt, die grüne Flüssigkeit färbt sich beim Erwärmen gelbroth, oxydirt sich aber an der Oberfläche sofort wieder, so daß die rothe Flüssigkeit mit grünen Blasen bedeckt wird. Das Lakao der Chinesen (Volley, Bd. V, 1, S. 75) bietet mit dem Cörulein in diesen Beziehungen Aehnlichkeit dar.



Salzsaures Hydro-Diazoresorcin,  $C_{26}H_{30}N_4O_9 + 3HCl$ . Diazoresorcin mit Zinn und Salzsäure erwärmt giebt eine grünliche Lösung, aus welcher, wenn die Säure concentrirt angewendet worden war, schnell meergüne, silberglänzende Blättchen herausfallen; verdünntere Lösungen liefern lichtgrüne Nadeln von derselben vorstehenden Zusammensetzung, welcher zufolge das Diazoresorcin Wasser verloren und Wasserstoff aufgenommen hat.

Die neue Verbindung, ein Hydroproduct des Diazoresorcins, welche dieses letztere, mit Zinn und Salzsäure erwärmt, ebenfalls liefert, hat basische Eigenschaften und erscheint als salzsaures Salz. Sie löst sich in kochendem Wasser mit smaragdgrüner Farbe und ist auch in Aether und Alkohol löslich. Beim Liegen an der Luft nehmen die Krystalle allmählig die Farbe und den Kupferglanz des sublimirten Indigos an. Erwärmt man sie in einem Luftstrom, so verlieren sie die Salzsäure vollständig, oxydiren sich und werden wieder zu rothem Diazoresorcin. Am schnellsten verwandeln sie oxydirende Mittel (Arsenchlorid, Chlorkalk, übermangansaures Kali) in das letztere zurück. Das Diazoresorcin besitzt die Fähigkeit, sich mit seinem salzsauren Hydroderivat zu einer Doppelverbindung zu vereinigen. Diese letztere bildet sich schon beim bloßen Erwärmen des Diazoresorcins mit einer wässrigen Lösung des salzsauren Hydrodiazoresorcins. Aus der dadurch entstehenden tiefblauen Flüssigkeit krystallisirt die Verbindung in dunkel schwärzlichgrünen, glänzenden Nadeln. Der Vorgang ist derselbe wie der bei der Bildung des Chinhydrons.

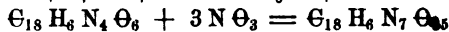


Es entsteht neben einer Acetylverbindung, wenn Diazoresorcin mit Acetylchlorid in verschlossenen Röhren bis auf  $100^{\circ}C$ . erwärmt wird. Gelbe, muffiggoldähnliche Blättchen, in Alkohol mit strohgelter Farbe löslich, unlöslich in Wasser, in Alkalien mit prachtvollster Beilchenfarbe löslich. Verwandelt sich durch kalte Salpetersäure in einen ziegelrothen, flockigen Körper.

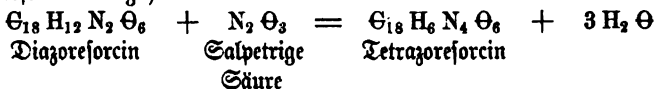
Durch warme Salpetersäure werden aus der letzten Verbindung purpurrothe Krystallblättchen erhalten, die sich in Alkohol und Aether sehr leicht mit einer überraschenden zinnberrothen Fluorescenz lösen. Beide sind ausgezeichnete Farbstoffe und der erste hat noch das Eigenthümliche, daß sich die Fluorescenz seiner ammoniakalischen Lösung auch auf die Seide übertragen läßt.

## 2. Tetrazoverbindungen.

Durch Behandlung des Diazoresorcins mit concentrirter Salpetersäure in der Hitze entsteht das salpetersaure Tetrazoresorcin:

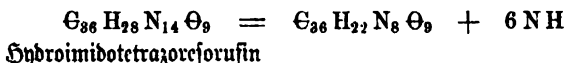
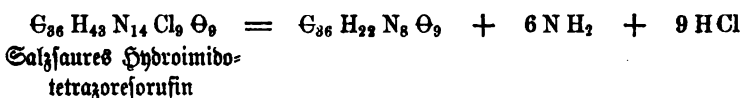


indem zuerst das Diazoresorcin unter dem Einfluß von salpetriger Säure in Tetrazoresorcin übergeht:





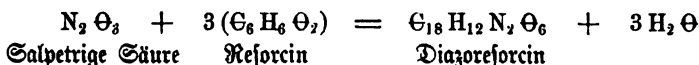
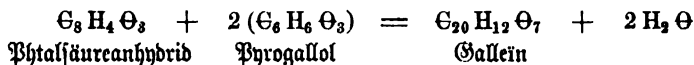




Man sieht, daß die Amidogruppen in Imidogruppen verwandelt und die Salzsäure ganz eliminirt worden ist.

Die cantharidengrünen Krystalle sind wasserhaltig, können aber nicht ohne theilweise Zersetzung getrocknet werden; sie sind in Wasser unlöslich, concentrirte Salzsäure und verdünnte Salpetersäure lösen sie mit weinrother Farbe.

Die hier nicht beschriebenen, sondern vielmehr nur ange deuteten Resorcinfarbstoffe stehen zu den Phenolfarbstoffen in folgender Beziehung: Beide stammen von sehr verwandten Substanzen, dem Resorcin,  $\text{C}_6 \text{H}_6 \text{O}_2$ , und der Pyrogallussäure,  $\text{C}_6 \text{H}_6 \text{O}_3$ , ab; bei der Bildung beider Arten von Farbstoffen vereinigen sich zwei oder mehrere Moleküle dieser Hydroxylderivate unter Wasserverlust, und das Bindemittel geht in die Verbindung ein:



Beiden Classen von Verbindungen sind die auffälligsten Fluorescenzerscheinungen eigen, welche besonders die vom Resorcin abstammenden Farbstoffe auszeichnen.

Wenn, wie es nicht unwahrscheinlich ist, Mittel gefunden werden, aus Phenol auf wohlfeile Art Resorcin zu bereiten, könnten die farbigen Resorcinderivate als der Technik zugängliche, sehr werthvolle Farbstoffe sich herausstellen.

## A n h a n g.

---

### Aufbereitung der Fuchsinrückstände nach Girard und De Laire.

Die Fuchsinrückstände (Volley, Handb. d. chem. Techn. V. 2, S. 299), welche bis jetzt gewöhnlich weggeworfen werden oder deren Verwerthung nur ausnahmsweise stattfindet, können nach Girard und De Laire durch folgende Behandlung, welche sich durch Einfachheit und Wohlfeilheit auszeichnet, ziemlich reines Mauvanilin, Violanilin und Chrysoluidin liefern. Diese drei Farbammoniake, welche zusammen beinahe die Hälfte des Gewichtes der Rückstände ausmachen, haben vereinigt absolut keinen Werth als Färbematerial; aber nach ihrer Trennung kann jede derselben isolirt nicht unwichtige technische Anwendungen finden. Es ist zu bemerken, daß nach Girard und De Laire das Chrysanilin nichts anderes als Chrysoluidin ist.

Um die verschiedenen Farbstoffe von einander zu trennen, befolgt man folgendes Verfahren, wobei es gut ist, ziemlich bedeutende Quantitäten auf einmal zu verarbeiten.

1000 Kilogr. Fuchsinrückstände werden mit 12 500 Liter kochendem Wasser, welches 425 Kilogr. gewöhnliche Salzsäure enthält, behandelt. Hierbei bleibt das Violanilin ungelöst. Zur kochenden, filtrirten Flüssigkeit setzt man 125 Kilogr. Salzsäure hinzu; man läßt erkalten und filtrirt den gebildeten Niederschlag ab. Man erhält auf diese Weise 40 bis 45 Kilogr. saures Mauvanilin, welches mit ein wenig Rosanilin und harzigen Bestandtheilen gemischt ist. Bezeichnen wir diese Substanz mit dem Buchstaben A.

Die filtrirte Flüssigkeit wird nun unvollständig durch 625 Kilogr. Kochsalz niedergeschlagen; der Niederschlag ist ein Gemisch von Mauvanilin- und Rosanilinsalzen; er wiegt zwischen 30 bis 35 Kilogr. und kann zur Bereitung von Fuchsin mit Blausäure dienen. Bezeichnen wir diese Substanz mit A'.

Die diesen Niederschlag abgebenden Mutterlaugen werden alsdann mit 83 Kilogr. kohlensaurem Natron gesättigt; das dadurch gewonnene Product wiegt

205 bis 210 Kilogr.; es besteht fast ausschließlich aus Kosanilinsalzen, ein wenig Chrysoluidin und erhält die Bezeichnung **B**.

Eine nochmalige Sättigung dieser Flüssigkeit mit  $37\frac{1}{2}$  Kilogr. kohlensaurem Natron ergibt einen hauptsächlich aus Chrysoluidin- und sehr wenig Kosanilinsalzen bestehenden Niederschlag; er wiegt 37 bis 40 Kilogr. und wird mit **C** bezeichnet.

Um Handarbeit zu ersparen, werden die zum Lösen, Niederschlagen und Filtriren nöthigen Apparate über einander gestellt. Die weitere Behandlung ist nun folgende. 100 Kilogr. der trocknen Substanz **A** werden mit 800 Liter Wasser und 200 Kilogr. gewöhnlicher Salzsäure vermischt, hier und da gerührt und 24 Stunden ruhig stehen gelassen. Die hierauf filtrirte, durch kohlensaures Natron niedergeschlagene Flüssigkeit ergibt eine der Substanz **A'** ähnliche und auch gleich zu behandelnde Substanz. Der auf dem Filter gebliebene Rückstand wird nach einander zweimal mit einem Gemisch von je 500 Liter Wasser und 500 Liter Salzsäure behandelt. Die aus jeder dieser Behandlungsarten sich ergebende Flüssigkeit wird mit 5000 Liter kaltem Wasser niedergeschlagen. Der beide Mal 4 Kilogr. wiegende Niederschlag ist beinahe ganz reines Mauvanilin.

Beim unvollständigen Sättigen der Mutterlaugen durch kohlensaures Natron erhält man eine nochmalige Ausbeute von fast ebenso viel Mauvanilin; bei vollständigem Sättigen der Mutterlaugen werden noch ungefähr 4 Kilogr. unreines Fuchsin erhalten.

Der nach all diesen Operationen zurückbleibende unlösliche Rückstand wiegt ungefähr 50 Kilogr. und besteht aus gelben und braunen Substanzen.

Man erhält also aus 100 Kilogr. der Substanz **A**:

36 Kilogr. der Substanz <b>A'</b> ähnliches Fuchsin,
12 „ Mauvanilin,
50 „ Rückstand,
<hr/>
98 Kilogr.

Die 12 Kilogr. Mauvanilin mit Benzin behandelt geben an dasselbe harzige Bestandtheile ab; durch nachheriges Kochen mit alkoholischer Natronlauge am Rückflußkühler wird die Base vollständig in Freiheit gesetzt. Die mit Wasser gewaschene Base bildet mit den verschiedenen Säuren, besonders mit Essigsäure, wasserlösliche Salze, welche sehr schön blauviolett färben.

Das noch ein wenig Mauvanilin und Kosanilin enthaltende Nebenproduct **A'** wird ganz ähnlich behandelt, die saure Flüssigkeit soll indessen nur 20 Proc. Salzsäure enthalten. Es kann umkrystallisirt und unter dem Namen Fuchsinviolett verkauft oder aber direct zum Färben verwandt werden.

Behandlung des Productes **B**, welches aus vielen Kosanilinsalzen und ein wenig Chrysoluidinsalzen besteht. In 2000 Liter kochendem, 5 Kilogr. Salzsäure enthaltendem Wasser werden 100 Kilogr. Fuchsin **B** aufgelöst; man filtrirt in ein Krystallisirgefäß, in welches vorher schon 20 Kilogr. gewöhnliche Salzsäure geschüttet worden waren. Beim Erkalten krystallisiren 25 bis 30 Kilogr. salzsaures Kosanilin.

Die Mutterlaugen können nochmals gebraucht werden; man schlägt sie hier-

auf mit 150 Kilogr. Kochsalz nieder, erhält einen der Substanz B ähnlichen Niederschlag, welcher bei gleicher Behandlung reine Rosanilinsalze abgiebt.

Die aus dem Kochsalzniederschlag sich ergebenden Mutterlaugen werden mit 10 Kilogr. kohlensaurem Natron gesättigt und das dadurch niedergeschlagene Product enthält das Chrysoluidin und wird mit der Substanz C behandelt.

Behandlung der Materie C, viel Chrysoluidin und wenig Rosanilin enthaltend. 100 Kilogr. der Substanz C werden in 2500 Liter sehr dünner Kalkmilch gelöst; nach 3- bis 4stündigem Kochen filtrirt man in ein Krystallisationsgefäß, welches Schwefelsäure oder noch besser Salzsäure enthält. Das beim Erkalten sehr schön krystallisirende Rosanilinsalz ist im Handel unter dem Namen gelbes Fuchsin bekannt, welches noch kleine Mengen Chrysoluidin enthält.

Der auch bei einem Ueberschuß von Kalk unlöslich gebliebene Rückstand besteht fast allein aus Chrysoluidin und sehr wenig Rosanilin. Um Chrysoluidin rein darzustellen, muß aller Kalk entfernt werden, was durch Kochen in emailirten Gefäßen mit ein wenig Wasser und der zum Sättigen des Kalkes gerade nöthigen Quantität Salzsäure erreicht werden kann. Das Chrysoluidin schmilzt, backt zusammen und schwimmt auf der Flüssigkeit; man hebt es mittelst eines Schaumlöffels ab und wäscht zwei Mal in kaltem Wasser. Um das Chrysoluidin ganz rein zu haben und auch die kleinste Spur des Rosanilins zu entfernen, benutzt man die Leichtlöslichkeit des salzsauren Leucanilins und die Leichtigkeit, mit welcher dieser Körper sich bildet. 100 Kilogr. der zusammengebackenen Materien werden hierzu in 2000 Liter kochendem Wasser gelöst und mit 100 Kilogr. gewöhnlicher Salzsäure angesäuert. Zu dieser Lösung werden 10 Kilogr. Zink hinzugesetzt und die Mischung während 8 Stunden gekocht. Die Reduction ist alsdann complet, man läßt erkalten, filtrirt und schlägt die Flüssigkeit mit 20 Kilogr. Kochsalz nieder; aber nur durch die mittelst kohlensaurem Natron fast gänzliche Sättigung der Säure erfolgt der vollständige Niederschlag.

Auf diese Weise erhält man 80 Kilogr. amorphes Chrysoluidin. Diese 80 Kilogr. werden neuerdings in 2000 Liter kochendem, leicht angesäuertem Wasser gelöst, filtrirt und mit 50 Kilogr. kauftischer Soda von 12° B<sub>e</sub>. niedergeschlagen.

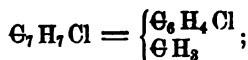
Die Base wird mit kaltem Wasser gewaschen und abtropfen gelassen; man behandelt sie alsdann mit 8 Kilogr. gewöhnlicher Schwefelsäure, darauf mit 2000 Liter heißem Wasser und läßt während 2 Stunden kochen.

Die erkaltete, filtrirte Flüssigkeit wird sehr sorgsam mit kohlensaurem Natron niedergeschlagen und man erhält alsdann zuerst 20 Kilogr. einer gelbbraunen Materie. Die das beinahe reine Chrysoluidin enthaltende Flüssigkeit wird hernach durch Kochsalz niedergeschlagen und liefert 25 Kilogr. Product. Diese beiden Substanzen werden dann ausgepreßt, zum Chrysoluidin setzt man eine gewisse Quantität Schwefelsäure zu, um schwefelsaures Chrysoluidin zu bilden. 100 Kilogr. der trocknen Materie C geben also 20 Kilogr. gelbbrauner Farbe, die zum Färben der Häute u. s. w. dienen kann, und 25 Kilogr. Chrysoluidin; das Fehlende findet sich in den verschiedenen Rückständen, die im Allgemeinen aus braunen Substanzen bestehen.

### Darstellung und Anwendungen des Chlorbenzyls.

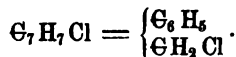
Wird der Kohlenwasserstoff Toluol,  $C_7H_8$ , welcher auch als Methyl-Benzol,  $C_6 \begin{cases} H_5 \\ \text{---} \\ C H_3 \end{cases}$ , d. h. als Benzol, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Methyl,  $C H_3$ , ersetzt ist, angesehen werden kann, mit Chlor behandelt, so können sich zwei isomere Verbindungen bilden, welche aber sehr verschiedene Eigenschaften besitzen.

Wirkt Chlor auf Toluol in der Kälte, so bildet sich Chlortoluol:



eine bei 157 bis 158° C. siedende Flüssigkeit, von sehr großer Beständigkeit, aus welcher das Chlor nur mit der größten Schwierigkeit weggenommen oder durch andere Körper substituirt werden kann. Die Ursache davon ist, daß im Chlortoluol das Chlor in den Benzolkern eingetreten ist.

Wirkt im Gegentheil das Chlor auf siedendes Toluol, so bildet sich Chlorbenzyl:



Das Chlorbenzyl ist ebenfalls flüchtig, siedet bei 176° C. und ist der mannichfaltigsten Verwandlungen fähig, weil das Chlor nicht im Benzolkern, aber in der Methylseitenkette sich befindet, und das Chlormethyl ebenso wie das Jodmethyl bekanntlich sehr viele Umwandlungen erleiden kann.

So giebt Chlorbenzyl mit Kalihydrat, Benzylalkohol; mit essigsaurem Kali, Benzylacetat; mit Cyankalium, Cyanbenzyl; mit Phenokalium, Phenolbenzyl; mit verdünnter Salpetersäure, Benzoylhydrat oder Bittermandelöl; mit alkoholischem Ammoniak, Mono-, Di- und Tribenzylamin u. s. w.

Unter Druck mit Anilin, Methylanilin, Toluidin oder Naphthylamin auf 160° erhitzt, erzeugt sich durch Benzylsubstitution von 1 oder 2 At. Wasserstoff, Phenylbenzylamin, Methyl-Phenylbenzylamin, Dibenzyltoluylamin, Naphthylbenzylamin zc. Mit Diphenylamin, Ditoluylamin bildet Chlorbenzyl tertiäre Monamine.

Man ersieht daraus, welche wichtige Rollen das Chlorbenzyl in der Erzeugung der künstlichen Farbstoffe spielen kann. Dasselbe Princip befolgend, welches im Hofmann'schen Violetverfahren angewandt ist, nämlich die Erzeugung von Wasserstoff im Rosanilin durch die alkoholischen Radicale der Fettreihe, bietet das Chlorbenzyl (welches manchmal vortheilhaft durch das Brombenzyl,  $C_7H_7Br = C_6H_5, C H_2Br$ , ersetzt wird) das Mittel dar, im Rosanilin ein Radical der aromatischen Reihe einzuführen, und auf solche Art die Veränderung des Roth in mehr oder weniger bläuliches Violett zu erreichen.

In der That haben Lauth und Grimaux durch die directe Einwirkung von Chlorbenzyl auf Rosanilin ein schönes Violett erhalten, und wenn statt Rosanilin Monomethylrosanilin (Hofmann'sches Violett R) genommen wird, bildet sich ein stark ins Blau stichendes Violett.

Um Chlorbenzyl im größeren Maßstabe darzustellen, bedient man sich eines Apparates, welcher zugleich mit Rückfluszkühler und Destillircondensationsröhre versehen ist.

Das Toluol wird zum Sieden erhitzt und so wie dies eingetreten ist, läßt man den Strom Chlorgas hindurch streichen, indem zugleich die Dämpfe in den Rückfluszkühler geleitet werden. An die obere Oeffnung des Rückfluszkühlers ist ein Rohr angebracht, welches in eine Flasche mit kalt gehaltenem Wasser eintaucht, wo durch Salzsäure mit fortgerissenes Toluol oder Chlorbenzyl sich verdichten.

Wenn das in das siedende Toluol getauchte Thermometer 140 bis 150° C. anzeigt, hört man mit dem Einleiten von Chlor auf und destillirt. Alles was unter 170° C. übergeht wird besonders aufgefangen, um wieder mit Chlor behandelt zu werden, weil die Hauptmasse aus unverändertem Toluol mit nur sehr wenig Chlorbenzyl besteht.

Was zwischen 170 bis 180° C. übergeht (es enthält wenigstens  $\frac{2}{10}$  Chlorbenzyl), wird einer nochmaligen Rectification unterworfen. Was dann zwischen 174 und 176° C. destillirt, ist beinahe reines Chlorbenzyl.

Brombenzyl wird auf ähnliche Art bereitet, nur werden statt Chlorgas, Bromdämpfe angewandt. Bei der Destillation fängt man besonders auf, was zwischen 196 bis 205° C. übergeht. Reines Brombenzyl,  $C_7H_7Br$ , siedet bei 198 bis 199° C.

Um Chlorbenzyl in künstliches Bittermandelöl zu verwandeln, kocht man in einem mit Rückfluszkühler versehenen Gefäß folgende Mischung während 3 bis 4 Stunden:

1 400 Salpetersaures Blei,  
10 000 Wasser,  
1 000 Chlorbenzyl.

Durch den Apparat läßt man einen langsamen Strom Kohlensäure streichen. Hierauf destillirt man bis die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist. Das Destillat besteht hauptsächlich aus Wasser und Bittermandelöl, welches eine besondere Schicht bildet. Will man das künstliche Bittermandelöl, oder besser gesagt Benzoylhydrat, rein erhalten, so behandelt man das rohe Product mit schwefligsaurem Natron, mit welchem das Benzoylhydrat eine krystallisirbare Verbindung eingeht, die mit ein wenig Weingeist gewaschen wird. Sie wird dann durch Säuren oder kohlensaure Alkalien zerlegt. Man erhält so beinahe  $\frac{3}{4}$  der berechneten theoretischen Menge an künstlichem Bittermandelöl.

## Das Safranin.

Dieser sehr schöne, in letzter Zeit in ziemlich großem Maßstabe bereitete und in der Seidenfärberei vielfach angewendete Farbstoff besitzt eine prachtvoll rothe, etwas ins Scharlach ziehende Farbe.

Ueber seine Bereitung ist bis jetzt noch keine genaue Vorschrift bekannt gemacht worden.

Die Bedingungen seiner Darstellung sind indessen:

1. Anwendung von schwerem, hochsiedendem Anilin, welches ungefähr 30 Proc. Anilin und 70 Proc. Toluidin (flüssiges und Pseudotoluidin) sowie etwas Xylidin enthält. Sein Siedepunkt soll ungefähr zwischen 197 bis 203° C. sein.
2. Umwandlung des Anilins und des Toluidins durch salpetrige Säure oder salpetrigsaure Salze in Amidoazobenzol und Amidoazotoluol.
3. Oxydation dieser Azoverbindungen durch Arsenik-, Chrom- oder Chromsaures Kali und Reinigung des durch diese Reaction erzeugten rohen Safranins.

Es ist beinahe sicher gestellt, daß das Safranin ein Toluiderivat ist. A. W. Hofmann und A. Seyger haben in der That bewiesen, daß weder aus reinem Anilin, noch aus krystallisiertem Toluidin, noch aus einer Mischung beider, Safranin dargestellt werden kann; man erhält es aber, wenn flüssiges Toluidin bei 198° C. siedend, zum Versuche angewendet wird.

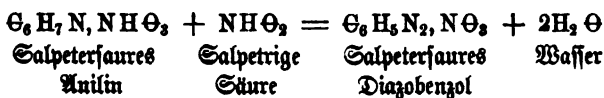
Sehen wir nun, welche Körper bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin und Toluidin entstehen können; es ist hierbei nicht zu übersehen, daß die gewöhnliche salpetrige Säure, wie sie durch die Einwirkung von Salpetersäure auf organische Substanzen (Stärke, Zucker, Harze u. s. w.) meistens dargestellt wird, nicht reine salpetrige Säure ist, sondern stets mit mehr oder weniger Untersalpetersäure ( $\text{NO}_2$ ) und Dämpfen von Salpetersäure ( $\text{NH}_4\text{O}_2$ ) gemengt ist.

Bei der Reaction einer solchen salpetrigen Säure auf Anilin wird man also nur im Anfang eine reine Umsetzung dieser beiden Körper beobachten können; nach kurzer Zeit wird sich eine gewisse Quantität salpetersaures Anilin gebildet haben, und dann muß ebenfalls die Einwirkung von salpetriger Säure auf salpetersaures Anilin in Betracht gezogen werden.

Dasselbe gilt vom Toluidin.

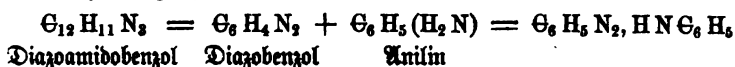
Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin bilden sich, je nach den Umständen, entweder Diazobenzol ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$ ), oder vielmehr salpetersaures Diazobenzol oder Diazoamidobenzol.

Das salpetersaure Diazobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2, \text{NH}_4\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2, \text{NO}_2$ , wird am leichtesten erhalten durch Einwirkung von salpetriger Säure auf wässriges salpetersaures Anilin:





Es kann auch erhalten werden, indem man in eine ätherische Lösung von Diazoamidobenzol,  $C_{12}H_{11}N_3$ , unter Abkühlen salpetrige Säure einleitet; das Diazoamidobenzol kann nämlich als eine Verbindung von Diazobenzol mit Anilin (Amidobenzol) angesehen werden:



Die die salpetrige Säure begleitende Salpetersäure bewirkt eine Spaltung des Diazoamidobenzols in salpetersaures Diazobenzol und in salpetersaures Anilin, und dieses wird dann, wie oben, in salpetersaures Diazobenzol verwandelt.

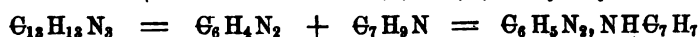
Dieses letztere entsteht endlich auch, wenn man eine Lösung von 1 Thl. Anilin in 3 Thln. Alkohol unter Abkühlen mit salpetriger Säure behandelt, bis auf Zusatz von Aether nadelförmige Krystalle niederfallen.

Das salpetersaure Diazobenzol bildet weiße, lange Nadeln, welche in Wasser leicht, in Alkohol wenig, in Aether und Benzol nicht löslich sind. Sie explodiren durch Erhitzen und durch Stoß mit außerordentlicher Heftigkeit und müssen mit größter Vorsicht gehandhabt werden.

Das freie Diazobenzol,  $[C_6H_4N_2 + H_2O]$ , vielleicht auch  $C_6H_5N_2, HO$ , welches schwierig darzustellen ist als ein dickes, gelbes, aromatisch riechendes Del, zerfällt sich beinahe auf der Stelle unter Stickstoffentwicklung. Es zeichnet sich jedoch durch die Eigenschaft aus, in Berührung mit den Anilinderivaten sich mit denselben zu Diazoamidverbindungen zu vereinigen.

Wirkt z. B. eine Diazobenzolverbindung (salpetersaure, schwefelsaure, Chlor zc. in wässriger oder alkoholischer Lösung auf Anilin, so entsteht Diazoamidobenzol,  $C_{12}H_{11}N_3$ .

Wendet man statt Anilin Toluidin an, so entsteht Diazobenzol-Amidotoluol

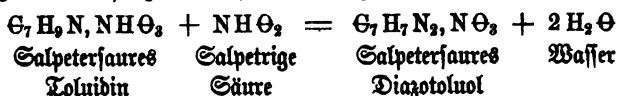


Diazobenzolamido-    Diazobenzol    Toluidin  
toluol

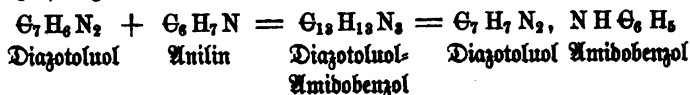
welches in schmalen gelben Blättchen krystallisirt.

Ganz gleich wie Anilin verhält sich das Toluidin zur salpetrigen Säure. In denselben Bedingungen bildet sich das ebenfalls explosive salpetersaure Diazotoluol,  $C_7H_5N_2, NH O_2 = C_7H_7N_2, NO_2$ , welches in glänzenden Nadeln oder Blättchen krystallisirt.

Folgende Gleichung erklärt seine Bildung:

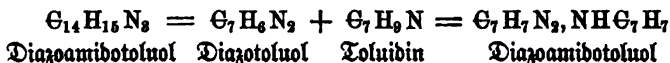


Indem Diazotoluol auf Anilin wirkt, entsteht Diazotoluolamidobenzol, welches in großen gelben Nadeln krystallisirt:



Es ist isomer mit dem Diazobenzol-Amidotoluol.

Wenn Diazotoluol auf Toluidin einwirkt, entsteht Diazo-Amidotoluol,  $C_{14}H_{15}N_3$ , welches man auch durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von Toluidin in Alkohol oder Aether erhält. Es krystallisirt in gelben Nadeln:



Von allen diesen Verbindungen ist das Diazoamidobenzol,  $C_{12}H_{11}N_3$ , am genauesten untersucht worden.

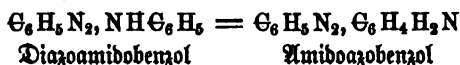
Man erhält es, wenn man salpetrige Säure in eine gut abgekühlte Lösung von 1 Thl. Anilin in 6 bis 8 Thln. Alkohol einleitet, bis beinahe alles Anilin verschwunden ist, worauf man die braunrothe Flüssigkeit in Wasser gießt; es fällt dabei anilinhaltiges Diazoamidobenzol als braune, ölige, bald krystallinisch erstarrende Masse nieder.

Leichter noch wird es bereitet, indem man zu trockenem, neutralem, salzsaurem Anilin nach und nach, unter beständigem Umrühren, eine auf  $5^\circ C.$  abgekühlte,  $\frac{1}{2}$  Proc. freies Alkali, aber keine kohlensäure Salze enthaltende Lösung von salpetrigsaurem Natron von 1,5 specif. Gew. gießt. Unter heftiger Einwirkung bedecken sich die Krystalle von salzsaurem Anilin mit einer gelben Schicht von Diazoamidobenzol und sehr bald gesteht das Ganze zu einem gleichförmigen, dicken citrongelben Brei. Man wäscht mit Wasser, presst aus und läßt aus warmem Weingeist umkrystallisiren.

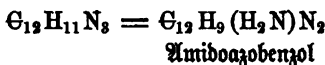
Das Diazoamidobenzol bildet goldglänzende Blätter, die in Wasser unlöslich, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol, Aether und Benzol löslich sind. Beim Kochen mit Weingeist verändern sie sich leicht. Diese Verbindung schmilzt bei  $91^\circ C.$  zu einem rothgelben Del, welches wieder bei  $50^\circ$  krystallinisch erstarrt; sie verpufft ziemlich stark beim Erhitzen.

Von allen Zersetzungungen des Diazoamidobenzols ist die interessanteste die Veränderung, die es erleidet, wenn es mit Anilin oder einem Anilinsalz einige Zeit in Berührung bleibt.

Es verwandelt sich dabei in das isomere Amidoazobenzol:



Das Amidoazobenzol kann angesehen werden als Azobenzol,  $C_{12}H_{10}N_2$ , in welchem 1 H durch  $H_2N$  ersetzt ist:



Eine ähnliche Umwandlung erleiden die anderen Diazoamidoverbindungen, so z. B. wird sich das Diazoamidotoluol in Amidoazotoluol umsetzen.

Das Amidoazobenzol,  $C_{12}H_{11}N_2$ , auch Amidodiphenylimid genannt, bildet sich noch in folgenden Verhältnissen.

1. Leitet man salpetrige Säure in eine schwach erwärmte Lösung von Anilin in der dreifachen Menge Alkohol, ohne abzukühlen, so wird die Flüssigkeit dunkelroth; wenn die Intensität der Färbung nicht mehr zunimmt, fügt man einen großen Ueberschuß mäßig concentrirter Salzsäure hinzu, wodurch die Mischung

zu einem dicken rothbraunen Brei erstarrt. Man sammelt auf einem Filtrum, wäscht zur Entfernung von gebildetem Phenol (von der Zersetzung des Diazobenzols herrührend) mit sehr schwachem Weingeist, zieht dann wiederholt mit siedendem Wasser aus und fällt aus dem Filtrat das Amidoazobenzol mit Ammoniak.

2. Man mischt 3 Thle. zinnsaures Natron, 1 Thl. salpetersaures Anilin und 10 Thle. Wasser, erwärmt auf 100° C. und fügt allmählig Natronlauge zu, wodurch eine lebhaft eintretende Einwirkung eintritt.

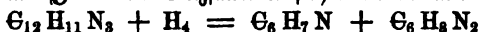
Sobald eine Probe durch Zusatz von Säure eine tief rothe Farbe annimmt, läßt man erkalten. Setzt man dann soviel Salzsäure hinzu, daß alles Zinnoxyd gelöst wird, so scheidet sich ein rothbraunes Harz ab. Man digerirt zur Entfernung des Phenols mit Natronlauge, zieht mit heißer verdünnter Salzsäure aus und fällt das Filtrat mit Ammoniak.

3. Man läßt auf Anilin langsam Bromdämpfe einwirken; es entsteht ein rother Krystallbrei. Salzsäure von 1,11 specif. Gew. entzieht viel Anilin und Monobromanilin; der Rückstand giebt an siedende verdünnte Salzsäure zunächst Dibromanilin ab; die späteren Auskochungen sind tief roth gefärbt und liefern beim Erkalten blaue Nadeln von salzsaurem Amidoazobenzol und bei Zusatz von Ammoniak gelbe Krystallschuppen der freien Base.

Das Amidoazobenzol ist in kochendem Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt es in gelben rhombischen Nadeln oder Prismen, die bei 130° C. schmelzen und bei hoher Temperatur unzersezt sich verflüchtigen.

Es ist eine sehr schwache einsäurige Base; seine Salze sind nur in einem Ueberschuß von Säure krystallisirbar und dann von rother oder violettblauer Farbe; von Wasser werden sie leicht und vollständig zersezt. Die sauren rothen Lösungen färben Seide prachtwoll roth — die Farbe geht aber durch Waschen mit Wasser in Gelb über — Säuren stellen die rothe Färbung wieder her.

Amidoazobenzol mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, liefert Chinon; beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure entstehen Anilin und Phenylendiamin:



Amidoazobenzol                      Anilin      Phenylendiamin

Beim Erhitzen von Amidoazobenzol mit salzsaurem Anilin entsteht ein blauer, bis jetzt nicht untersuchter Farbstoff.

Leitet man salpetrige Säure in eine alkoholische Lösung der Base, so entstehen krystallisirbare Diazoverbindungen.

Aus dem Vorhergehenden ist nun ersichtlich, welche Verbindungen durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf hochsiedende Aniline erzeugt werden können; es sind dies hauptsächlich Amidoazobenzol, Amidoazotoluol u. s. w.

In der Praxis wurde eine Zeitlang salpetrigsaures Bleioxyd zur Umwandlung der Aniline angewandt. Heutzutage läßt man gewöhnlich die salpetrige Säure direct auf die Aniline einwirken, wobei es gut ist, das Rohr, welches die salpetrigen Dämpfe zuführt, ziemlich tief ins Anilin tauchen zu lassen, oft umzurühren und abzukühlen, wenn die Temperatur sich zu sehr steigern sollte. Durch eine zu heftige Reaction oder bei Ueberschuß von salpetriger Säure könnte Verkohlung eintreten.

Das Product der Einwirkung der salpetrigen Säure wird nun einem oxydierenden Prozeß unterworfen. Als oxydierende Substanzen können Chromsäure, chromsaures Kali unter Zusatz von Schwefelsäure, Arsensäure, Perchlorsäure angewendet werden.

Doppeltchromsaures Kali scheint bis jetzt die vortheilhaftesten Resultate gegeben zu haben. Als Erkennungszeichen einer genügenden Oxydation benützt man das Auftreten von violetten Farbstoffen. Wendet man Arsensäure an, so erhitzt man 2 Thle. salpetrigsaures Anilin mit 1 Thl. Arsensäure 5 Minuten lang auf 80 bis 120° C. Das Rohproduct muß nun einem Reinigungsprozeß unterworfen werden.

Man kocht es mit alkalischem, Natron oder kalkhaltigem, Wasser aus, in welchem die violetten Farbstoffe unlöslich, das Safranin aber löslich ist. Man filtrirt, übersättigt leicht mit Salzsäure, wodurch das Safranin in Chlorhydrat verwandelt wird, welches nun durch Verdunsten oder durch Ausfällen gewonnen werden kann. Der Ueberschuß der Salzsäure kann vorher durch Zusatz von kohlensaurem Kalk abgestumpft werden.

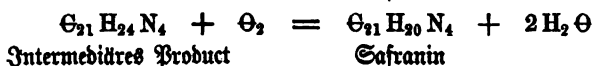
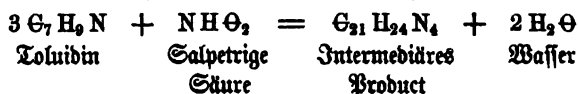
Will man ein reineres Safranin erhalten, so wird die Reinigung durch Behandlung mit durch Natronhydrat alkalisch gemachtem Wasser wiederholt.

Das Safranin ist in neuester Zeit durch A. W. Hofmann und A. Seyger genauer untersucht worden.

Seine Zusammensetzung wird durch die Formel  $C_{21}H_{20}N_4$  ausgedrückt.

Bei seiner Bildung würden, wie solches auch bei dem Entstehen des Rosanilins und anderer Farbenammoniate der Fall ist, 3 Mol. Toluidin unter dem Einfluß der salpetrigen Säure zu einem Atomcomplex zusammentreten, indem 3 Wasserstoffatome durch 1 Stickstoffatom ersetzt und später dann vier weitere Wasserstoffatome durch Oxydation weggenommen werden.

Die Safraninbildung könnte also in folgenden zwei Phasen stattfinden:



Wenn das violette Mauvein von Perkin (Volley, Handb. d. chem. Techn. Bd. V, 2, S. 233) die Formel  $C_{27}H_{24}N_4$  besitzt, so könnte es als phenylirtes Safranin angesehen werden:



In der That liefert Safranin beim Kochen mit Anilin einen violetten Farbstoff, und beide, Safranin und Mauvein, zeigen unter dem Einfluß concentrirter Säuren nahezu dieselben Farbenreactionen. Perkin hatte auch schon das Safranin als ein Nebenproduct der Bereitung des Mauveins bezeichnet.

Das Safranin kommt im Handel entweder in fester Form oder als Teig vor. Das von Hofmann und Seyger untersuchte feste Safranin bildete ein gelbrothes Pulver, hauptsächlich aus salzsaurem Safranin, vermischt mit bedeutenden Mengen von kohlensaurem Kalk und Kochsalz bestehend.

Aus dem rohen Product kann man ziemlich leicht das reine salzsaure Safranin durch Ausziehen mit kochendem Wasser und Umkrystallisiren erhalten. Da jedoch die Safraninsalze leicht Säure verlieren, wodurch ihre Löslichkeit in Wasser vermehrt wird, muß man die siedende Flüssigkeit bei den letzten Krystallisationen mit Salzsäure ansäuern.

Salzsaures Safranin,  $C_{21}H_{20}N_4 \cdot HCl = C_{21}H_{21}N_4Cl$ . Es scheidet sich beim Erkalten der heißen wässerigen Lösung in feinen Krystallen von röthlicher Farbe ab; wie in Wasser ist es auch im Alkohol in der Wärme viel löslicher als in der Kälte. Die Lösungen haben eine intensiv rothgelbe Farbe und zeigen eine eigenthümliche Fluorescenz. Durch Aether, in welchem das Salz unlöslich ist, wird die alkoholische Lösung gefällt.

Safranin,  $C_{21}H_{20}N_4$ . Aus den wässerigen Lösungen des salzsauren Safranins kann das freie Safranin nicht durch Zusatz von Alkalien niedergeschlagen werden; um es zu erhalten, muß das Salz durch Silberoxyd zersetzt werden, wodurch Chlor Silber und freies Safranin entstehen. Die filtrirte Flüssigkeit ist tief gelbroth und liefert beim Eindampfen und Abkühlen rothbraune, dem Chlorhydrat sehr ähnliche Krystalle. Diese bei  $100^\circ C$ . getrocknet, nehmen einen schwachen, grünlichen Metallglanz an.

Das freie Safranin löst sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether. Die ein wenig concentrirten Lösungen geben mit Salzsäure und mehreren anderen Säuren versetzt sogleich krystallinische Auscheidungen von Safraninsalzen.

Salpetersaures Safranin,  $C_{21}H_{21}N_3O_3 = C_{21}H_{20}N_4 \cdot HNO_3$ . Durch freies Safranin und überschüssige verdünnte Salpetersäure erhalten. Es krystallisirt in schönen rothbraunen Nadeln, sehr löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in kaltem Alkohol.

Safranin-Bromür und -Jodür sind krystallinisch, in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich.

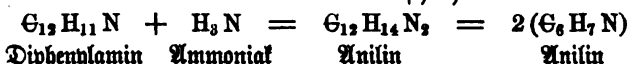
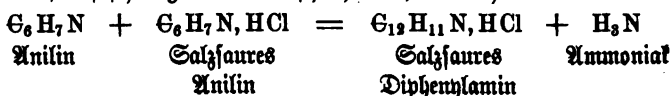
Schwefelsaures Safranin ist ein ziemlich lösliches Salz. Pitrisaures Safranin ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich und wird aus den Lösungen der anderen Safraninsalze durch Zusatz von Pitrisäure krystallinisch niedergeschlagen.

Sämmtliche Safraninsalze zeigen folgende charakteristische Reaction. Auf Zusatz von concentrirter Salzsäure oder besser noch von Schwefelsäure zu ihren Lösungen verwandelt sich die rothbraune Farbe der Flüssigkeit successiv in Violett, Tiefblau, Dunkelgrün, endlich Lichtgrün. Bei langsamem Zusatz von Wasser beobachtet man wieder die Farbenercheinungen in umgekehrter Reihenfolge.

### Diphenylamin und Diphenylaminblau.

Das allgemeine und so zu sagen theoretische Verfahren zur Darstellung von Diphenylamin durch die Einwirkung von freiem Anilin auf ein Anilinsalz, am besten salzsaures Anilin, ist schon früher (Volley, *Ob.* V, 2, S. 272) gegeben worden. Die Ausbeute ist aber eine beschränkte, nur 25 bis 30 Proc. Diphenyl-

amin werden erhalten. Die Ursache davon ist die rückwirkende Reaction des bei der Bildung des Diphenylamins sich entwickelnden Ammoniak, welches nicht entweichen kann, auf schon gebildetes Diphenylamin, wodurch wieder Anilin entsteht:



Um Diphenylamin im Großen zu bereiten, operirt man in einem starken eisernen, im Innern emaillirten Gefäße von 220 bis 230 Liter Inhalt, dessen Deckel fest aufgeschraubt werden kann. Der Deckel trägt eine Sicherheitsklappe, ein Manometer, eine unten geschlossene Röhre, zur Aufnahme des Thermometers, endlich einen Hahn, welcher mit einem Condensationsapparat in Communication gesetzt werden kann. Die Feuerung muß so eingerichtet sein, daß die Erhitzung sehr genau geregelt werden kann.

In den Apparat bringt man 70 Kilogr. gut getrocknetes salzsaures Anilin und 50 Kilogr. Anilin und erhitzt während 2 Stunden auf ungefähr 200° C., indem man den Hahn offen läßt. Dann steigert man langsam die Temperatur; wenn das Thermometer 215 bis 220° C. anzeigt, wird der Hahn geschlossen und weiter auf 250° C. erhitzt. Das Manometer zeigt dann einen Druck von 1 bis 5½ Atmosphären.

Eine solche Operation erfordert 12 Stunden; während der letzten sechs soll das Thermometer von 240 bis 260° C. steigen, während der Druck von 3 auf 5 bis 6 Atmosphären sich vermehrt.

Man kann so von 60 bis 75 Proc. Diphenylamin erhalten.

Nach dem Erkalten wird das Rohproduct in 70 Kilogr. heißer Salzsäure gelöst, und die nöthigenfalls filtrirte Lösung in 300 bis 400 Liter Wasser gegossen und das Ganze 12 Stunden stehen gelassen.

Das salzsaure Diphenylamin wird durch das Wasser zerlegt und die freie Base schlägt sich nieder, während saures salzsaures Anilin (welches wieder durch Abdampfen gewonnen wird) in Lösung bleibt.

Das so erhaltene Diphenylamin wird zuerst einige Mal mit kleinen Mengen siedenden Wassers, dann mit schwacher Natronlauge behandelt, und endlich durch Redestillation oder durch Umkrystallisiren in Alkohol oder leichtem Petroleum (Eigroß) völlig rein erhalten.

Wird auf ganz dieselbe Art Toluidin mit trockenem salzsaurem Toluidin erhitzt, so erhält man das Ditoluidin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N} = \left. \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ .

Läßt man endlich Anilin auf ein Toluidin Salz oder Toluidin auf ein Anilinsalz einwirken, oder wenn das in Operation genommene Anilin kein reines Anilin, sondern wie es gewöhnlich der Fall ist, eine Mischung von Anilin und Toluidin

war, so erhält man das Phenyltoluidin:  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N} = \left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ .

In der That ist das Handelsdiphenylamin in der Regel ein Gemisch von Diphenylamin, Ditoluyamin und Phenyltoluyamin. Ein solches Gemisch muß übrigens zur Darstellung von Diphenylaminblau verwendet werden; denn mit reinem Diphenylamin erhält man durch Oxydation oder Wasserstoffentziehung ein schwärzliches, in Violett spielendes Blau; mit Ditoluyamin rothbraun, mit Phenyltoluyamin ein bläuliches Violett oder ein violettartiges Blau. Aber eine Mischung von Diphenylamin mit Ditoluyamin, am besten im Verhältniß von 18 : 11, liefert leicht ein schönes reines Blau. Man verfährt auf folgende Weise.

In eine gußeiserne emaillirte mit Rührern versehene Retorte werden 10 Kilogr. des Gemenges der Basen mit 12 Kilogr. Kohlenssesquichlorid,  $\text{S Cl}_2$ , eingetragen und während 5 bis 6 Stunden auf  $140^\circ \text{C}$ . und wenn ein grünlicher Schimmer eintritt, dann langsam auf  $180^\circ \text{C}$ . erhitzt, welche Temperatur 2 bis 3 Stunden unterhalten wird und die nicht überstiegen werden darf. Während der ganzen Operation destillirt Kohlenchlorid,  $\text{S Cl}_2$ , welches man durch Abkühlung verdichtet und welches 72 Proc. des angewandten Sesquichlorids,  $\text{S Cl}_2$ , ausmachen soll.

Man erkennt daran das Ende der Reaction, sowie auch am kupferrothen Aussehen des Products, welches durch Erkalten fest und brüchig wird, und sich in Alkohol mit intensiv blauer Farbe löst.

Der Farbstoff wird noch heiß auf Eisenplatten ausgegossen. Das so erhaltene Diphenylaminblau ist jedoch noch nicht rein genug. Die Reinigung kann auf mehrere Arten, die jedoch alle complicirt und ziemlich kostspielig sind, geschehen.

1. 1 Thl. des Blau wird bei  $100^\circ \text{C}$ . in 2 Thln. Anilin gelöst. Die Lösung wird langsam, unter fortwährendem Umrühren, in ein in kaltem Wasser stehendes Gefäß gegossen, welches 10 Mal das Gewicht der Lösung an Benzol enthält. Das Blau schlägt sich als sehr feines Pulver nieder, welches auf einem Tuchfiltrum gesammelt und nach Abtropfen ausgepreßt wird. Dieselbe Behandlung wird nun wiederholt, aber ohne zu pressen und das Blau hierauf unter Umrühren, mit wenigstens 5 Mal sein Gewicht Benzol gewaschen. Die Vorrichtungen müssen so sein, daß kein großer Verlust von Benzol stattfindet.

Das halbneue Blau wird nun nochmals in seinem doppelten Gewicht heißem Anilin gelöst und durch Zusatz von 4 Thln. Salz- oder Essigsäure wieder gefällt.

Der Niederschlag wird auf einem Filtrum gesammelt und nach Abtropfen mit kleinen Quantitäten kochenden Wassers unter Umrühren behandelt, um alles Salzsäureanilin zu entfernen. Dann wird das nun reine Blau mit viel kochendem Wasser ausgewaschen, bis die Waschwasser ungefärbt ablaufen. Kalkhaltiges Wasser muß sorgfältig vermieden werden.

2. Das rohe Blau wird kochend mit Natronhydratlösung unter beständigem Umrühren behandelt, um die Base in Freiheit zu setzen. Diese wird gewaschen, getrocknet, gepulvert und in verschlossenen Gefäßen mit kochendem ( $70$  bis  $100^\circ \text{C}$ .) Ligroin erschöpft, bis dieses keine Unreinigkeiten mehr auflöst.

Der blaue Rückstand wird nun von Ligroin befreit und in heißem concentrirtem Alkohol gelöst. Man filtrirt, setzt 10 Proc. Salzsäure hinzu; filtrirt wieder, um etwas unreines Blau abzuschneiden, und neutralisirt exact die Säure durch Natron.

Das Ganze wird nun destillirt, um den Alkohol wieder zu gewinnen, wodurch

zugleich der reine Farbstoff als krystallinisches Pulver sich ausscheidet. Er wird aufs Filtrum geworfen und mit kochendem Wasser gewaschen, bis alle alkalischen Salze (Kochsalz) entfernt sind.

3. Das rohe Blau kann auch in 10 Mal sein Gewicht concentrirter Schwefelsäure, auf 30 bis 60° C., erwärmt, gelöst werden. Wenn die Lösung vollständig ist, setzt man 30 Thle. Wasser hinzu. Ein violetter Farbstoff bleibt in Lösung, während der blaue sich niederschlägt. Er wird über Glaspulver filtrirt, zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit reinem Wasser gewaschen, abtropfen gelassen, gepreßt, getrocknet und endlich mit Benzin, wie im ersten Verfahren, oder mit Ligroin und Alkohol, wie im zweiten Verfahren, vollständig gereinigt.

Alle bei diesen Reinigungsmethoden abfallenden violetten Rückstände werden besonders aufgefangen. Sie enthalten eine bedeutende Quantität Diphenylamin, welches man durch Destillation daraus wieder gewinnen kann.

## Die Anilinblau.

### I. In Wasser unlösliches Anilinblau. Triphenylrosanilinblau.

Die allgemeinen Regeln der Bereitung des Anilinblau sind schon früher angegeben (Volley, Handb. d. chem. Techn. V, 2, S. 309 bis 316).

Hier nur die speciellen Angaben zur Darstellung der verschiedenen, mit den Buchstaben B, BB, BBB und BBBB bezeichneten Anilinblau des Handels.

#### a. Anilinblau B.

Man erhitzt während ungefähr 2 Stunden auf 180° C.

2000 Gr. reines Rosanilin,

3000 „ reines Anilin bei 182 bis 185° C. siedend,

270 „ Eisessigsäure oder Benzoesäure.

Die unter dem Einfluß von Benzoesäure bereiteten Blau, welche besonders für Seide verwendet werden, haben eine mehr ins Grünliche ziehende Färbung als die mit Essigsäure erzeugten, welche mehr in der Wollfärberei angewandt sind.

Wenn die Schmelze rein blau geworden ist, gießt man sie unter beständigem heftigen Umrühren langsam in ein gußeisernes emaillirtes Gefäß, welches 10 Kilogr. Salzsäure enthält.

Der Niederschlag wird auf einem Filtrum gesammelt, nach Abtropfen mit einer großen Menge siedendem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser gewaschen, in welchem er vollständig aufgerührt wird, bis das Blau pulverig geworden ist. Es wird dann nochmals filtrirt und getrocknet. Man erhält so 3500 Gr. trocknes Anilinblau B.



**b. Anilinblau BB.**

Die angewandten Verhältnisse sind:

2000 Gr.	reines Rosanilin,
5000 „	reines Anilin,
270 „	Eisessig oder Benzoesäure.

Das Rohproduct wird auf folgende Art gereinigt.

Man gießt die heiße Schmelze in ein passendes emaillirtes Gefäß, welches von außen abgekühlt ist. Zur noch heißen Masse setzt man unter Umrühren 7 bis 8 Kilogr. concentrirten Alkohol zu, bis das Ganze sich in eine gleichförmige dickliche Flüssigkeit verwandelt hat. Das Gefäß wird dann in ein Marienbad gestellt und erhitzt, bis der Alkohol zu kochen anfängt.

Hierauf läßt man ein wenig erkalten und fügt unter Umrühren nach und nach 10 bis 12 Kilogr. concentrirte Salzsäure hinzu, wobei in Folge der Bildung von salzsaurem Anilin Erwärmung eintritt, indem zu gleicher Zeit das reinere Blau sich abscheidet. Um ein constantes Product zu erhalten, muß man stets die Flüssigkeit bei derselben Temperatur, z. B. 45 bis 50° C., abfiltriren; das Blau wird mit viel Wasser gewaschen und schließlich getrocknet. Man gewinnt auf diese Weise ungefähr 1320 Gr. des Blau BB.

Dasselbe Blau kann auch aus dem Blau B dargestellt werden, indem man 1 Thl. desselben mit einem Gemisch von 1 $\frac{1}{4}$  concentrirten Alkohols mit 5 Thln. rectificirten Benzins unter beständigem Rühren am Rückflußkühler während einer Stunde kochen läßt. Das reine Blau BB bleibt ungelöst und wird in geschlossenen Gefäßen von der Flüssigkeit abfiltrirt, gewaschen und endlich getrocknet.

Die benzin-alkoholische Flüssigkeit wird abdestillirt, um zu einer neuen Reinigungsoperation zu dienen. Der dabei in der Blase zurückbleibende Farbstoff wird mit viel Wasser gewaschen und bildet ein Anilinblau von geringer Qualität.

Statt eines Gemisches von Alkohol und Benzin kann man auch ein Gemenge von Alkohol und Anilin anwenden. In diesem Fall müssen die Farbstoffe mit angesäuertem Wasser ausgewaschen werden.

**c. Anilinblau BBB und BBBB.**

Diese feinen Anilinblau werden in der Regel mit dem Blau BB durch weitere Reinigung desselben dargestellt.

Dieses kann auf zweierlei Arten geschehen.

1. 1 Kilogr. Anilinblau BB wird durch zweistündiges Kochen am Rückflußkühler und öfteres Umrühren in 36 Kilogr. starkem Alkohol gelöst; hierauf setzt man 2 Kilogr. einer alkoholischen Natriarbonlösung von 20 Proc. Alkaligehalt hinzu, welche die Farbbase in Freiheit setzt.

In verschlossenen Gefäßen wird die alkoholische Lösung filtrirt; es sind dafür eigens construirte Apparate in die Farbenfabrikationsindustrie eingeführt worden, welche nicht nur Kühlvorrichtungen enthalten, aber auch erlauben, die Lösungen, Filtrationen und Waschungen unter Druck zu bewerkstelligen.

Auf dem Filtrum bleibt eine gewisse Quantität Blau von geringerer Qualität als freie Base zurück.

Zur filtrirten noch heißen alkoholischen Lösung werden 280 Gr. concentrirte Salzsäure hinzugesetzt, man mischt gut und läßt das Ganze 2 Tage in Ruhe;

dabei setzt sich krystallinisches **BBB** Anilinblau ab, welches abfiltrirt und nach dem Abtropfen abgepreßt wird. Es wiegt trocken 600 bis 690 Gr.

Wird die ganze Behandlung ein zweites Mal wiederholt, so erhält man das feinste **BBB** Anilinblau.

Die Mutterlauge, aus welcher sich das **BBB** Blau abgesetzt hat, liefert beim Verdünnen mit Wasser noch eine gewisse Menge eines Blau von geringerer Qualität.

Der verdünnte Alkohol wird durch Destillation über kausstischem Kalk stets wieder gewonnen.

2. 1 Kilogr. **BB** Anilinblau wird im Wasserbad in einem Gemisch von 1 Kilogr. Alkohol mit 2 Kilogr. Anilin aufgelöst; man rührt bis eine homogene, dicke, klebrige Lösung erhalten ist, welche in 25 Kilogr. Alkohol vertheilt wird; man erhitzt zum Sieden, setzt dann die weingeistige Natronlösung hinzu und filtrirt.

Es bleibt hierbei ein viel geringerer Rückstand auf dem Filtrum als beim ersten Verfahren, weil Anilin ein viel besseres Lösungsmittel für das Blau ist als der Alkohol.

Zur filtrirten Lösung setzt man einen kleinen Ueberschuß von Salzsäure, wodurch das feine Blau niedergeschlagen wird.

Nach 48 Stunden wird das Blau abfiltrirt, gepreßt und hierauf mehrere Male mit angesäuertem kochendem Wasser ausgewaschen, endlich getrocknet. Man erhält so gegen 800 Gr. **BBB** Anilinblau. Die Ausbeute hängt übrigens zum Theil von der Menge zugesetzter Salzsäure ab.

## II. In Wasser lösliche Anilinblau. Triphenylrosanilinsulfosäuren und ihre Salze.

Je nach den Bedingungen, unter denen man concentrirte Schwefelsäure auf Anilinblau einwirken läßt, erhält man Mono-, Bi-, Tri- und Tetrasulfosäure des Triphenylrosanilins.

Während dieses, wie bekannt, eine schwache, einsäurige Base ist, zeigt die Monosulfosäure schon den Charakter einer einbasischen Säure und die sauren Eigenschaften treten in dem Maße deutlicher hervor, je mehr Schwefelsäurereste,  $\text{HSO}_3$ , in das Molecul des Triphenylrosanilins eingeführt werden.

Bei dem anfangs befolgten Verfahren (Volley, Handb. d. chem. Techn. V, 2, S. 315), wo ein großer Ueberschuß von Schwefelsäure und erhöhte Temperatur angewendet wurde, erzeugte man vorzugsweise die wasserlöslicheren Tri- und Tetrasulfosäure und ihre Salze.

Diese haben aber den Nachtheil, auf Wolle und Seide blaue Farben zu liefern, welche wenig echt und für Licht, Seife und Alkalien viel empfindlicher sind als die nur in Weingeist löslichen Triphenylrosanilinblau.

Heut zu Tage bereitet man beinahe ausschließlich Mono- und Disulfosäuren, welche mit weniger Schwefelsäure und bei einer  $100^\circ \text{C}$ . nicht übersteigenden Temperatur dargestellt werden.

Die so erhaltenen Verbindungen sind zwar weniger löslich als die vorhergehenden, aber dafür sind die damit erzeugten Farben bedeutend echter.

Wir geben hier zwei Bereitungsarten von neuerem wasserlöslichem Blau.

a. 1. Kilogr. Anilinblau **BB**, feingepulvert, wird unter Umrühren in 3 Liter Schwefelsäure von 66° B<sub>é</sub>. eingetragen und das Ganze auf dem Wasserbade erwärmt, bis ein Tropfen davon in Wasser fallen gelassen, ein blaues Präcipitat hervorbringt, welches per Decantation von aller Säure befreit in reinem Wasser unlöslich, aber in einer concentrirten wässerigen Lösung von Ammoniak oder Aequatron vollständig löslich ist.

Die blaue schwefelsaure Lösung wird nun in 30 Liter Wasser gegossen, 24 Stunden stehen gelassen und der Niederschlag auf einem Filtrum gewaschen, abtropfen gelassen und gepreßt.

Er wird nun auf dem Wasserbade oder mittelst eines Dampfstromes mit wässriger Aequatronlauge so exact als möglich gesättigt.

Ist die Operation gut gelungen, so soll die Masse gelb und nicht schwärzlich gefärbt erscheinen. Sie wird nun auf emailirten gußeisernen Platten in einer Trockenkammer getrocknet, dann gepulvert und mit 20 Proc. Sodakrysalen vermischt.

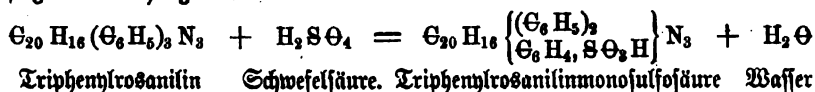
b. 1 Kilogr. Anilinblau **BB**, feingepulvert, wird mit 2 Kilogr. concentrirter Schwefelsäure in der Kälte innig vermischt und das Ganze stehen gelassen, bis das Blau sich zu lösen beginnt.

Man verdünnt dann mit viel Wasser, wäscht gut, preßt ab und trocknet. Diese Verbindung, mit Alkalien behandelt, liefert in Wasser wenig lösliche Salze, welche aber die Seide sehr schön blau färben. Man färbt in leicht alkalischer Lösung und entwickelt die Farbe, indem man das Zeug nachher in einem angesäuerten Bade durchzieht und endlich in reinem Wasser auswäscht.

Die verschiedenen Sulfosäuren des Anilinblau sind in neuester Zeit einer gründlicheren wissenschaftlichen Untersuchung unterworfen worden, deren Hauptresultate folgende sind:

### Triphenylrosanilinmonosulfosäure.

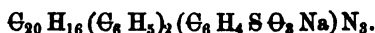
Wenn man salzsaures Triphenylrosanilinblau (Anilinblau **BB**) in concentrirte Schwefelsäure unter Abkühlung einträgt, so löst sich der Farbstoff unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen mit rothbrauner Farbe. Diese Lösung in Wasser gegossen, läßt das schwefelsaure Salz des unveränderten Triphenylanilins in fein zertheilten, blauen Flocken ausfallen. Erwärmt man jedoch die obige Lösung des Farbstoffes in Schwefelsäure und digerirt dieselbe 5 bis 6 Stunden bei 30° C., so erhält man ebenfalls beim Eintragen in Wasser einen blauen, unlöslichen Niederschlag; derselbe ist aber nunmehr in Natronlauge mit braunrother Farbe löslich. Es ist die Monosulfosäure des Anilinblau, deren Entstehung durch folgende Gleichung erläutert wird:



Die Triphenylrosanilinmonosulfosäure stellt in frisch gefälltem Zustande eine dunkelblaue, voluminöse Masse dar, die auf dem Wasserbade zu prächtig metallglänzenden Flocken eintrocknet. Sie ist eine einbasische Säure, die mit Alkalien in Wasser lösliche, mit Erd- und Schwermetallen schwerlösliche Salze bildet.

Die Alkalisalze der Triphenylrosanilinmonosulfosäure, welche man auf Zusatz der ägenden Alkalien zu der frisch gefällten Säure erhält, sind in kaltem Wasser schwer löslich, in heißem Wasser lösen sie sich mit wenig intensiver Farbe ziemlich leicht.

Das Natriumsalz ist in mehr oder weniger reinem Zustande schon längst unter dem Namen „Nicholsonblau“ oder „Alkaliblan“ bekannt. Man erhält es vollkommen rein, wenn man die Triphenylrosanilinmonosulfosäure mit einer zur Sättigung nicht vollständig ausreichenden Menge Natronlauge digerirt, die Lösung abfiltrirt und eindampft. Bei 100° C. getrocknet, ist es eine grauschwarze, in heißem Wasser mit blauer Farbe leicht lösliche amorphe Masse. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung:



Das Ammoniumsalz erhält man durch Auflösen der Säure in Ammoniak. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade entweicht viel Ammoniak und der Farbstoff efflorescirt in aufgerollten federartigen Massen, die nach dem Trocknen in lebhafter Bewegung gerathen, wahrscheinlich indem sie eine Krystallformveränderung erleiden.

Die Lösungen der Salze der Triphenylrosanilinmonosulfosäure sind wenig intensiv gefärbt, die Farbe tritt aber mit überraschender Intensität hervor, wenn man durch Ansäuern der Lösung die Säure frei macht. Wendet man zum Ansäuern Essigsäure an, so bleibt der Farbstoff in der Kälte unverändert, in der Hitze wird er durch Essigsäure wie durch Mineralsäuren schon in der Kälte unlöslich gefällt. Wolle zieht aus der heißen, wässrigen Lösung, namentlich unter Zusatz von Borax oder Wasserglas, die Salze in farblosem Zustande an und hält sie so fest, daß sie durch Wasser nicht abgewaschen werden können. Sobald man die so präparirte Wolle in Säure giebt, wird das Salz zerlegt und der Farbstoff tritt mit dem vollen Glanz und großer tinctorialer Kraft hervor. In diesem Falle ist also der eigentlich färbende Stoff die freie Triphenylrosanilinmonosulfosäure.

Unter dem Einfluß reducirender Agentien verwandelt sich die Triphenylrosanilinmonosulfosäure leicht in das entsprechende Leukanilin. Man erhält dasselbe, wenn man das Natriumsalz mit einem Ueberschuß von Schwefelammonium zwei Stunden bei 100° C. digerirt. Aus alkalischer Lösung fällt Salzsäure das Leukanilin als weißen, flockigen Niederschlag, unlöslich in Wasser und Säuren, leicht löslich in Alkalien und Spiritus; durch Oxydationsmittel geht es leicht wieder in die frühere Verbindung über.

### Triphenylrosanilindisulfosäure.

Diese Verbindung erhält man stets gleichzeitig mit der nächst höheren Sulfosäure, wenn man die Lösung des salzsauren Triphenylrosanilins in der sechsfachen Menge Schwefelsäure 6 Stunden bei 60° C. digerirt. Diese Lösung in Wasser gegossen, läßt die größte Menge des Farbstoffes in blauen Flocken ausfallen,

während nur ein verhältnißmäßig kleiner Antheil in der sauren Flüssigkeit mit schön blauer Farbe gelöst bleibt. Der blaue Niederschlag besteht zum größten Theil aus der Disulfosäure, während das Filtrat die Trisulfosäure enthält.

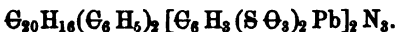
Die Disulfosäure, wenig löslich in Wasser, unlöslich in saurer Flüssigkeit, bildet mit Alkalien schon in kaltem Wasser leicht lösliche Salze. Das Natriumsalz ist in der Praxis unter dem Namen „wasserlösliches Blau“ bekannt. Die Salze dieser Verbindung unterscheiden sich von denen der Monosulfosäure durch größere, von denen der höheren Sulfosäuren durch geringere Löslichkeit in Wasser. Die Salze der alkalischen Erden und Schwermetalle sind zumeist schwerlösliche blaue Niederschläge, die man aus dem Natriumsalz durch Zusatz eines entsprechenden löslichen Metallsalzes erhält.

#### Die Triphenylrosanilintrisulfosäure

erhält man aus dem obigen schwefelsäurehaltigen Filtrat der Disulfosäure durch Niederschlagen mit Salzsäure oder Kochsalz. Sie stellt einen in feinen Flocken ausfallenden Schlamm dar, löslich in Wasser und Alkohol, mit Alkalien leicht lösliche Salze bildend.

#### Die Triphenylrosanilintetrasulfosäure

ist die höchste Sulfoverbindung, welche man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Anilinblau erzielen kann. Sie entsteht, wenn man Anilinblau in der zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure gelöst einige Stunden bei 140° C. digerirt. Das Digestionsproduct in Wasser gegossen, liefert eine tiefblaue Lösung, aus welcher die Schwefelsäure durch Digestion mit kohlenstoffsaurem Blei entfernt werden kann. Das Filtrat eingedampft, hinterläßt das gesättigte Bleisalz der Tetrasulfosäure des Anilinblau. Dasselbe kann leicht gereinigt werden, indem man es in wenig Wasser löst und mit Alkohol wieder ausfällt. Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes bestätigte die Zusammensetzung:



Die in Wasser mit blauer Farbe leicht lösliche Säure trocknet auf dem Wasserbade zu einer metallglänzenden amorphen Masse ein; sie bildet mit Alkalien in Wasser leicht lösliche Salze, die sich in einem Ueberschuß des Alkalis mit braunrother Farbe lösen. Auch die Salze der Schwermetalle sind sämmtlich leicht löslich in Wasser; das Silbersalz zerfällt beim Kochen unter Abscheidung eines Silberpiegels. Die meisten Salze sind in Alkohol fast unlöslich und werden durch denselben aus der wässerigen Lösung gefällt.

Seide zieht aus der alkalischen oder neutralen Lösung den Farbstoff nur schwierig, aus der angesäuerten Lösung ziemlich leicht an.

Das Leucanilin der Tetrasulfosäure des Anilinblau erhält man leicht, wenn man das Bleisalz mit einem Ueberschuß von Schwefelammonium 4 Stunden bei 100° C. digerirt. Das Leucanilin schließt sich in den Löslichkeitsverhältnissen ganz der normalen Verbindung an und kann durch Oxydationsmittel leicht in dieselbe übergeführt werden.

## Sulfosäuren des Anilinviolett.

Die auffallende Veränderung, welche Anilinblau beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure erleidet, hat man frühzeitig auch schon beim Anilinviolett beobachtet; die Reaction ist aber niemals weiter verfolgt und in der Praxis nur selten verwerthet worden, weil die entstehenden Farbstoffe nicht den Glanz und die schöne Farbe der anderen Anilinfarben besitzen. Zur Vervollständigung der Geschichte der Anilinfarbstoffe war es nothwendig, die allerdings im Voraus scharf bezeichneten Reactionen zu studiren und die den Sulfosäuren des Anilinblau entsprechenden Verbindungen des Violetts herzustellen.

Es hat sich ergeben, daß die Einführung der Sulfogruppen in das Mono- und Diphenylrosanilin etwas schwieriger wie beim Blau erfolgt und daß namentlich die Darstellung der Tetrasulfosäure einige Schwierigkeit macht, indem schon die Entwicklung von schwefliger Säure beginnt, bevor die ganze Menge des Farbstoffes in die Sulfoverbindung übergegangen ist.

Die Bildung einer Tetrasulfosäure des Diphenylrosanilins war interessant zu beobachten, indem daraus hervorging, daß nicht alle Phenylgruppen des Anilinblau bei der Bildung der Tetrasulfosäure als betheiligte angesehen werden müssen. Die Sulfosäuren des Anilinvioletts stimmen in ihrem Verhalten zur thierischen Faser und in den anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften so genau mit den Sulfosäuren des Anilinblau überein, daß eine Einzelbeschreibung unnöthig wird.

---

### Dritter Abschnitt.

## II. Künstlich erzeugte mineralische Farbstoffe.

Es giebt eine Menge theils löslicher, jedoch öfter noch unlöslicher Verbindungen, welche bestimmte Färbungen zeigen und darum als mineralische Farbstoffe oder Mineralfarben angesehen werden können. Selbst einige einfache Körper können in die Reihe der Farben gesetzt werden, so sind z. B.: amorpher Kohlenstoff — schwarz; Gold — gelb; Kupfer — roth; Zinn und Silber — weiß u. s. w.

In qualitativer Analyse bilden die gefärbten Verbindungen der Metalle das sicherste und beste Kennzeichen zur Charakterisirung der aufgefundenen Substanzen. So werden z. B. Eisen am leichtesten durch die Bildung von Berlinerblau, Arsen durch das gelbe Schwefelarsen oder das grüne arsenigsaure Kupferoxyd (Scheel'sches Grün), Cadmium durch das gelbe Schwefelcadmium; Quecksilber durch grünes Jodür oder rothes Quecksilberjodid; Kupfer durch braunes Ferrocyan-kupfer oder schön blaues Kupferammonium charakterisirt.

Als Farben können indessen nur diejenigen Verbindungen dienen, welche sich durch Glanz, Reinheit und Schönheit ihrer Tinten auszeichnen und welche außerdem auch eine gewisse Beständigkeit besitzen.

Je nach ihren Anwendungen müssen die Farben noch besondere Eigenschaften zeigen. Die Schmelzfarben, welche in der Glas-, Porcellan und Emailmalerei gebraucht werden, müssen Stübhitze, sowie den Einfluß von Flussmitteln ertragen. Die Farben für Delmalerei dürfen sich nicht durch die innige Vermengung mit trocknenden Oelen verändern und müssen in der Regel bedeutende Deckkraft besitzen.

Die Farben für Frescomalerei müssen solche sein, welche von Kalk und Wasserglas keine Zersetzung erfahren und außerdem gegen Luft und Licht unveränderlich sind.

Die in der Färberei und Druckerei gebrauchten Farben sollen die verschiedenen Operationen, welche zu ihrer Erzeugung oder Befestigung auf der Spinnst-

faser nöthig sind, ertragen und in der Regel wenigstens das Waschen mit Wasser und gewöhnlich auch mit Seifenbüdern aushalten.

Ihre Unveränderlichkeit am Lichte ist eine sehr erwünschte, wenngleich nicht für alle Fälle nothwendige Eigenschaft, dafür aber müssen die meisten dieser Farben solcher Art sein, daß sie mit den gewöhnlichen Verdichtungsmitteln verdrückt und durch die Prozesse der Hand oder Walzendruckerei auf die Gewebe aufgetragen werden können.

Die so zahlreichen und wichtigen Anwendungen der mineralischen Farbstoffe haben die Production der bedeutendsten derselben in großartigem Maßstabe veranlaßt; die Fabrication z. B. von Bleiweiß, Zinkweiß, Berlinerblau, Ultramarin, Schweinfurtergrün, Chromgelb, Zinnober u. s. w. bilden besondere Produktionszweige, zur Fabrication chemischer Producte gehörend, deren eingehende Beschreibung, was Darstellungsmethoden und Eigenschaften betrifft, am zweckmäßigsten im *Vb. II, Gruppe 1, 2, 3* (Industrie der chemischen Producte) dieses Handbuchs ihren Platz findet.

Die Bereitung der Schmelzfarben gehört wegen ihrer ganz speciellen Eigenschaften und Ingredienzen zur *Tonwaaren-Industrie. Vb. III, Gruppe 2.*

Die so zahlreichen Malerfarben werden am geeignetsten im *Capitel der chemischen Technik der graphischen Künste Vb. VI, Gruppe 5* abgehandelt.

In den folgenden Zeilen werden wir also nur von den Mineralfarben sprechen, welche für die Färberei, Druckerei und Appretur von Bedeutung sind; aber da nicht vermieden werden kann, dabei auch solche Farben zu berühren, welche mehr in die Kategorien der chemischen Producte oder der Malerfarben gehören, so werden in solchen Fällen die Darstellungsmethoden und Eigenschaften nur ganz summarisch erwähnt und dafür das Hervorgehoben werden, was speciell für ihre Verwendung zur Verschönerung der Gewebe von Wichtigkeit ist.

Die natürlichste Classification der Mineralfarben ist die nach ihrer Tinte oder Alliance. Man unterscheidet also weiße, gelbe, orange, rothe, violette, blaue, grüne, braune und schwarze, endlich noch eigentliche Metallfarben.

Es ist zweckmäßig, sie nach dieser Reihenfolge abzuhandeln. Indessen werden doch Ausnahmen von dieser Regel stattfinden, wenn gewisse Verbindungen, welche eine bestimmte Farbe besitzen, durch einfache naheliegende Reactionen oder selbst durch physikalische Einflüsse in andere Farben übergehen. So geht z. B. Chromgelb mit der größten Leichtigkeit durch Behandlung mit Kaltwasser oder anderen alkalischen Flüssigkeiten in Chromorange und Chromroth über. Rother Antimonzinner wird durch Erhitzen in schwarzes Schwefelantimon umgewandelt; aus blauen Kupfersalzlösungen können durch dieselben Reagentien, je nach der Temperatur und den angewandten Mengen, einmal blaue, anderemal grüne Niederschläge erhalten werden.

## I. Weiße Mineralfarben.

Die weißen Mineralfarben werden wenig in der Färberei und Druckerei, desto mehr aber in der Appretur der ungefärbten Gewebe, besonders der Baumwollgewebe, verwendet.



Sie füllen die Poren der Gewebe aus, geben diesen dadurch ein schöneres und gefälligeres Ansehen und erleichtern die Manipulationen, durch welche dieselben geglättet und moirirt werden.

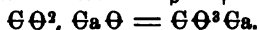
Weizen- und Kartoffelstärke, sowie auch Weizen- und Reismehl sind die Hauptbindemittel, durch welche die weißen Farben auf der Faser befestigt werden. Diese Befestigung ist jedoch nur vorübergehend und hält kein Waschen, besonders keine Behandlung mit kochendem oder Seifenwasser aus.

In einigen speciellen Fällen, wenn z. B. Nachahmungen von Stückerien auf leichten ungefärbten Baumwollgeweben hervorgebracht werden sollen, werden weiße Farben, gewöhnlich vermischt mit Scheerwolle oder Scheerbaumwolle, aufgedruckt. Man erhält so weiße, matte Zeichnungen auf durchscheinendem weißen Grunde. Als Binde- und Befestigungsmittel gebraucht man öfters in solchen Fällen Einweißlösungen und dämpft das bedruckte und getrocknete Gewebe, um die Coagulation des Einweißes zu bewerkstelligen. Durch solches Verfahren werden viel dauerhaftere Resultate erreicht und die Gewebe ertragen das Waschen, wenn es mit Vorsicht geschieht, ohne zu großen Nachtheil.

Die in der Appretur oder Druckerei anwendbaren weißen Mineralfarben sind folgende:

#### a) Das Kreideweiß.

Der Hauptbestandtheil des Kreideweißes ist der kohlensaure Kalk:



Es ist jedoch nicht nöthig, daß das Rohmaterial zur Bereitung dieser weißen Farbe reiner kohlensaurer Kalk sei; es kann mehr oder weniger Kieselsäure, Thonerde, kohlensaure Magnesia enthalten, also thonig, mergelig, dolomitisch sein, wenn es nur folgende Eigenschaften besitzt: weiß, zart und zerreiblich, nicht kleberig anzufühlen, sondern glatt ist; die Waare schwerer, weißer und beim Calandiren glänzend macht.

Varietäten des Kreideweißes finden sich im Handel unter sehr verschiedenen Namen vor: Troyesweiß, Meudonweiß, Boujivalweiß, Champagnerkreide, Briançon-Kreide, Bononische Erde oder Bologneser Kreide, Eölnische Kreide oder Erde, Spanischweiß (dieses ist sehr thonhaltig), Wiener Kalk, Schlammkreide, Rouenweiß (sehr mergelig) u. s. w.

Das Rohmaterial kann nicht direct gebraucht, sondern muß einem Reinigungsproceß unterworfen werden, welcher in seinen Einzelheiten, je nach den Localitäten mehrfache Abweichungen zeigt, aber im Allgemeinen in folgenden Operationen besteht:

Die harten, steinigen Massen (Kieselsteine, berbe Kalksteine) werden von Hand oder mechanisch von dem weicheren Material getrennt. Dieses letztere wird zerkleinert, nöthigenfalls gesiebt, mit Wasser eingesumpft, so daß es sich teigartig anfühlt, und kommt dann in die Sehbottiche. Hier wird mit Wasser verdünnt, wobei die Masse mit einem Stabe stark durchgerührt wird. Wenn das Ganze einen feinen Brei bildet, in welchem keine Klümpchen mehr anzutreffen sind, läßt man Alles ruhig absetzen und zieht endlich das Wasser ab.

Der feine Drei wird nun vorsichtig ausgeschöpft (auf daß die am Boden liegenden nicht aufgeschlossenen Klümpchen zurückbleiben), in andere Schlamm-böttche geschüttet und darin mit Wasser aufgeführt. Bei diesem zweiten Schläm-men setzen sich die sandigen Theile zu Boden. Es wird nun auf dieselbe Art zum dritten Mal geschlämmt, wobei die Kreide sehr lange im Wasser suspendirt bleiben soll (ein Zeichen, daß der Sand vollständig abgetrennt worden ist). Sie wird endlich in große Gruben abgelassen, wo sie in Zeit von acht Tagen sich völlig absetzt. Das Wasser wird abgelassen und die Kreide in Haufen gesetzt. Hier verliert sie nach und nach einen Theil ihrer Feuchtigkeit, wird fester und so plastisch, daß sie sich formen läßt.

Bei diesem Zeitpunkt wird die Kreidemasse vom Arbeiter auf glatten Stein-platten zu regelmäßigen Cylindern gerollt, welche auf vor Regen geschützten Ge-rüsten so aufgesetzt werden, daß sie sich so wenig als möglich berühren.

Nachdem die Kreidecylinder ausgetrocknet, werden sie in Magazine nieder-gelegt, wo sie vor aller Feuchtigkeit geschützt sind.

Den Einfluß dieses Reinigungsprocesses auf die Zusammensetzung des Kreide-weißes kann man aus folgendem Beispiel ersehen.

Während das Rohmaterial in Meudon folgende Zusammensetzung zeigt:

Kieselsäure . . . . .	19
Talkerde . . . . .	11
Kohlensaurer Kalk . . . . .	70

besteht das gereinigte Meudonweiß (Blanc de Meudon) aus:

Kieselsäure . . . . .	4
Talkerde . . . . .	8
Kohlensaurem Kalk . . . . .	88

In Gegenden wie z. B. bei Troyes, wo Kreidelager von außergewöhnlicher Reinheit und Zartheit angetroffen werden, kann das Rohmaterial, nachdem es mit Wasser eingespült und in einen nicht allzuflüssigen Drei verwandelt worden ist, auf Mahlmühlen (nach Art der Kornmühlen) zwischen zwei Steinen feingerieben werden. Der gemahlene Kreidebrei wird sodann in Fässer geleitet, wo er 7 bis 8 Tage lang ruhig sich absetzen kann. Der vom Wasser getrennte ziemlich feste Bodensatz wird vorsichtig ausgeschöpft und auf grobe Leinwand geschüttet, welche auf großen, rohen Kreidestücken ausgebreitet ist. Diese letzteren saugen schnell so viel Feuchtigkeit auf, daß der Kreidebrei fest und plastisch wird.

Er wird nun geformt (in viereckigen Prismen mit abgestumpften Seiten-kanten), getrocknet und verpackt.

#### b) Die basisch kohlen-saure Magnesia.

Das Magnesiaweiß (Magnesia alba), dessen Zusammensetzung  $3\text{CaO}$ ,  $4\text{MgO} + 4\text{H}^2\text{O}$  oder auch  $4\text{CaO}^2$ ,  $5\text{MgO} + 5\text{H}^2\text{O}$  ist, wird manch-mal zur Appretur von feinen gestreiften oder erhaben gewebenen Stoffen gebraucht.

Man wendet gewöhnlich das sehr voluminöse und leichte Präparat an, welches erhalten wird, wenn Dolomit (die in der Natur häufig vorkommende Verbin-dung von wasserfreiem kohlen-saurem Kalk mit kohlen-saurer Magnesia  $[\text{CaO}^2$ ,

$\text{CaO} + \text{CO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ) nach dem Glühen, wodurch die Kohlensäure ausgetrieben und kautschicker Kalk und Magnesia erzeugt werden, mit Wasser zu einem feinen Brei abgelöscht wird. Dieser Brei, mit viel Wasser verdünnt, wird nun in geeigneten Gefäßen mit einem Ueberschuß von Kohlensäure behandelt. Zuerst bilden sich wieder kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia, welche beide nahezu unlöslich sind; aber bei fortgesetztem Einleiten von Kohlensäure löst sich die Magnesia in beträchtlicher Quantität als doppeltkohlensaure Magnesia,  $[\text{2CO}_2, \text{MgO}, \text{H}_2\text{O}]$ . Die Flüssigkeit wird vom ungelösten kohlensaurer Kalk rein abgezogen und in geschlossenen Gefäßen längere Zeit gelocht. Durch das Kochen zerfällt sich die doppeltkohlensaure Magnesia; Kohlensäure entweicht und wird zur Erzeugung einer neuen Lösung von doppelt kohlensaurer Magnesia benutzt, während sich die Magnesia alba als äußerst feines, weißes und voluminöses Pulver niederschlägt.

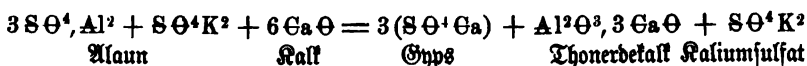
Es wird nach Absetzen, Filtriren, Waschen und Abtropfen in cubische Brode geformt und endlich bei gelinder Wärme getrocknet.

### c) Schwefelsaurer Kalk. Gyps. Alabasterweiß.

Sehr feiner, weißer, sogenannter Stuccaturgyps  $[\text{SO}_4, \text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}]$  wird öfters wegen seiner Wohlfeilheit als Füllungsmittel in der Appretur verwendet. Es ist selbst vorgekommen, daß der sehr fein gemahlene Gyps in bedeutenden Quantitäten der Stärke zugefügt und diese unter dem Namen Alabasterstärke (natürlich ohne Angabe ihres mineralischen Inhaltes) den Fabrikanten verkauft wurde.

Manchmal wird zum Behuf einer speciellen Appretur ein künstlicher, Thonerdehydrat haltender Gyps auf folgende Art bereitet:

Ueber 40 Kilogramm gepulverten Alaun und 20 Kilogramm frisch gebrannten und gröblich zerstoßenen sehr reinen Kalk gießt man 200 bis 250 Liter heißes Wasser, wartet die Reaction ab, rührt tüchtig um und läßt das Ganze etwa 12 Stunden stehen. Hierbei verbindet sich die Schwefelsäure des Alauns mit dem Kalle zu Gyps, während die Thonerde als Hydrat sich ausscheidet. Ein beträchtlicher Theil des Kaltes bleibt jedoch frei als Kalkhydrat oder vielmehr verbindet sich mit der Thonerde zu Thonerdetarf:



Man gießt die schwefelsaures Kali haltende Lösung ab, schüttet frisches Wasser auf, rührt tüchtig um, läßt nochmals abklären, zieht das Wasser ab und wiederholt das Ausfüßen noch 2 bis 3 Mal. Der ausgewaschene Niederschlag muß unter Wasser aufbewahrt werden, bis er der Appreturmasse zugelegt wird, da er an der Luft zu einer steinharten Masse austrocknet. Er besitzt stets eine alkalische Reaction.

Als Füllungsmittel für Gewebe, aber häufiger noch als Zusatz zur Papierpaste ist außerdem ein künstlich dargestellter, krystallinischer, sehr reiner schwefelsaurer Kalk gebraucht, welcher direct aus Chlorcalciumlösung durch Schwefelsäure niedergeschlagen wird.

Er ist im Handel unter dem Namen Annaline, Pearl hardening bekannt. Die Darstellung ist folgende:

Man bereitet sich zuerst eine ganz neutrale oder selbst leichte alkalische Lösung von Chlorcalcium, theils indem man Kalksteine in verdünnter Salzsäure auflöst, oder indem man die bei dem Prozesse der Regeneration des Schwefels aus den Kohlsoda- und Chlormanganrückständen entstehende Lösung von Chlorcalcium benützt. Durch Zusatz von Kalkmilch werden alle Unreinigkeiten (Eisen- und Manganoxyde, Magnesia) niedergeschlagen und hierauf die trübe Flüssigkeit in große Behälter gepumpt, wo sie sich schnell klärt.

Die klare Lösung von Chlorcalcium wird abgelassen, nöthigenfalls durch Zusatz von Wasser auf 1.075 specif. Gew. gebracht und ein genau gemessenes Volumen davon in ein großes hölzernes, innen mit Guttapercha ausgekleidetes Gefäß geleitet. Die Flüssigkeit wird in eine langsam rotirende Bewegung gebracht und zu gleicher Zeit eine vollkommen äquivalente Menge verdünnter Schwefelsäure (nicht über 1.230 specif. Gew.) zufließen gelassen. Statt der freien Schwefelsäure kann man sich auch einer Lösung von schwefelsauren Salzen, z. B. Natron oder Magnesiaulfat, bedienen.

Der Gyps scheidet sich sofort aus und man läßt nach gutem Umrühren die ganze Mischung durch ein am Boden des Gefäßes angebrachtes Zapfenloch in die direct darunter stehenden Filter ablaufen.

Die Filter sind längliche, viereckige Holzkästen mit Guttapercha ausgeschlagen und haben einen von beiden Seiten nach der Mitte zu sich absenkenden Boden. Ueber diesen wird ein hölzerner Krost gelegt, welcher mit einem Baumwolltuche glatt überdeckt ist; die Ränder des Tuches sind durch Holzleisten gegen die Wände genau angebrückt.

Diese Filter arbeiten gut und verstopfen sich nicht leicht; die Flüssigkeit läuft aus ihnen in einem dicken Strahl durch ein Guttapercharohr ab. Nach dem Abtropfen wird der Niederschlag, ohne aufgerührt zu werden, mit klarem Kaltwasser gewaschen, bis jede saure Reaction verschwunden ist. Nach dem Auswaschen werden die Gypskuchen ausgestochen, in Preßsäcke gethan und in Schraubenpressen comprimirt.

Wenn der Gypskuchen aus der Presse kommt, enthält er noch gegen 31% Wasser und fühlt sich feucht an. Er wird aber nicht weiter getrocknet, sondern nachdem er in prismatische Blöcke zerschnitten worden, ohne Weiteres in den Handel gebracht.

Als weiße Farbe (ebenfalls Annaline benannt) kann auch todtgebrannter, schön weißer und reiner Gyps benützt werden, nachdem er mit Wasser fein gemahlen und dann noch geschlämmt worden ist.

Viele Mineralfarben von großer Deckkraft werden durch wasserhaltigen, sowie auch durch wasserfreien Gyps verdünnt; eine solche Anwendung führt jedoch bedeutende Nachtheile mit sich; die Farbe fließt schlecht und verstreicht sich nur schwierig. Blei, Baryt und Zinkweiß eignen sich viel besser zu solchem Zweck.

d) Schwefelsaurer Baryt. Permanentweiß (Blanc fixe), Mineralweiß, Neuweiß.

Der natürliche schwefelsaure Baryt (Schwerspath),  $SO^4 Ba$ , wenn er von sich aus rein und schön weiß ist, wird durch Hochwerke zuerst in ein feines Pulver verwandelt und dieses auf nassen Mühlen auf das Feinste gemahlen, hernach getrocknet und noch einmal leicht gepulvert, um die lose zusammenhängenden Stücke wieder zu zerkleinern. Ein durch Eisengehalt gelblicher Schwerspath kann durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure in der Hitze und nachheriges vollständiges Auswaschen gereinigt und weiß erhalten werden.

Der natürliche schwefelsaure Baryt ist sehr dicht (4.3 bis 4.5 specif. Gew.), deckt nicht gut und wird nur zur Beschwerung und Füllung geringerer Gattungen von Baumwollwaaren verwendet.

Eine schönere weiße Farbe und mehr Deckkraft besitzt der künstlich dargestellte schwefelsaure Baryt (Permanentweiß, Blanc fixe), welcher durch 30 gradige (Beaumé) Schwefelsäure aus kalten concentrirten (24 bis 25° Bé. zeigenden) Lösungen von Chlorbaryum niedergeschlagen und völlig ausgewaschen wird.

Man gebraucht ihn häufig in Verbindung mit etwas Kalk zur Appretur von fagonnirten Waaren, deren Gebilde durch Glanz oder Lustre hervorgehoben werden sollen, oder auch zu Farbenmischungen, um dunklere Töne herabzustimmen, ohne die Reinheit, Schönheit und Lebhaftigkeit der Nuancen zu beeinträchtigen.

e) Weißer Thon, Kaolin, Porcellanerde, Chinaclay, Pfeifenerde, Kölner Erde, Talk.

Die natürlich vorkommenden weißen Thone sind mehr oder weniger reine wasserhaltige Thonerdesilicate. Einige derselben, wie z. B. Kaolin, Chinaclay, werden mehr zur Appretur, andere, wie Pfeifenerde, als Verdichtungsmittel für Weizen und Farben oder als Reserve- und Schuttpappen verwendet.

1) Kaolin (Chinaclay) ist ein fetter, weißer Thon, welcher theils aus Ostindien als Ballast nach Europa gelangt, theils aus den Steinbrüchen Carclase bei Austell in Cornwall gewonnen wird. Das Material wird ungefähr wie die Kreide behandelt, ehe man es in den Handel bringt.

Manchmal unterwirft man den Kaolin vor dem Schlämmen einer mäßigen Glühhitze, um ihm die Fähigkeit zu ertheilen, beim Reiben oder Drücken (Mengen oder Calandern) einen größeren Glanz anzunehmen.

In den Appreturwerkstätten wird der Chinaclay zum feinsten Zeige aufgeschlossen, indem man ihn in eine Kufe bringt, welche mit einem langsam umgehenden Rührer versehen ist und in welche außerdem ein Dampfrohr einmündet. Man vermengt den Chinaclay mit warmem Wasser bis eine ziemlich dickflüssige Masse entstanden ist, zu welcher man nur so viel Dampf einströmen läßt, daß er sich complet condensirt, und die Temperatur des Breies auf 70 bis 80° erhält.

Diese Behandlung läßt man Tage lang andauern, wodurch eine äußerst geschmeidige Masse erhalten wird. Hat sich zuviel Condensationswasser angesammelt, so läßt man absetzen und zieht das überstehende gewöhnlich schmutzig aussehende Wasser ab.

Manchmal wird im ersten Waschwasser etwas kohlensaures Natron gelöst, welches später ausgewaschen wird. Je öfter die Abwässerung stattfindet, desto reiner und geschmeidiger wird auch die Masse.

Chinaclay giebt der Waare Fällung, Schwere, Geschmeidigkeit, sowie einen milben, nicht papierartigen Angriff. Man verwendet ihn hauptsächlich in Verbindung mit Weizen-, Reis- oder Kartoffelstärke. Er spielt in der Appretur eine Hauptrolle.

2) Der Pfeisenthon (welcher ebenfalls für manche Verwendungen zweckmäßig vorher gewaschen wird) erleichtert das Ausdrucken gewisser Farben, besonders solcher, welche stark sauer sind, und bewirkt dabei eine Ersparniß an theuren Verdichtungsmitteln; so kann z. B. ganz gut ein Liter Farbe durch 500 Gramm Senegalgummi und 500 Gramm Pfeisenerde verdickt werden, während ohne diese letzteren man 750 Gramm Gummi anwenden müßte.

In den Schutzpappen oder Pasten wirkt der Pfeisenthon zum Theil mechanisch, indem er den Farbstoff des Färbekabes verhindert, bis zum Gewebe vorzubringen und in dieses einzufärben.

3) Unter dem Namen Talc begreift man verschiedene Mineralien, Speckstein, Meerschäum, Steatite u. s. w., welche hauptsächlich aus kiesel-saurer Magnesia bestehen. Einige sind wasserfrei, andere (wie z. B. Steatite) wasserhaltig. Sie zeichnen sich durch Weichheit und einen fettigen, sanften, beinahe schlüpfrigen Angriff aus.

Talc wird in sehr verschiedenen Gegenden angetroffen, in Frankreich bei Nantes und Briançon, in der Schweiz am St. Gotthard, in Tyrol im Zillertal, welcher den sogenannten venetianischen Talc liefert, im Salzburgerischen, im Erzgebirge u. s. w.

Man verwendet nur sehr reinen, weißen Talc in äußerst feingemahlenem Zustande. Er bewirkt viel Glätte und Glanz, muß aber mit der Appreturmasse innig vermengt und ziemlich lange mit der Stärke gekocht werden, um nach dem Trocknen nicht aus dem Gewebe zu fallen.

Man verwendet ihn besonders für gemusterte Waaren oder für Madapolans und Shirtings, welche nachher mit der Calander oder Bügelmaschine behandelt werden; gewöhnlich wird er dazu mit Mineralweiß gemischt.

Viel seltener und auch wenig vortheilhaft ist der Gebrauch des Talkpulvers als Verdünnungsmittel von anderen Farben.

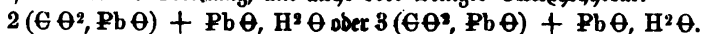
#### f) Zinkoxyd. Zinkweiß. Zn O.

Das heutigen Tages wegen seiner reinen weißen Farbe und seiner bedeutenden Deckkraft in so großen Quantitäten fabricirte und verbrauchte Zinkoxyd oder Zinkweiß findet nur beschränkte Verwendungen in der Zeugdruckerei.

Es muß dazu sehr fein gemahlen und besser noch geschlämmt werden. Es dient theils, um weiße Muster auf ungefärbte oder gefärbte Gewebe zu drucken, theils um andere Farben, wie z. B. Ultramarin, zu verdünnen. In den meisten Fällen wird es durch Eiweiß befestigt, manchmal aber, besonders in der Kunstwäscherei und Kleinigkeitfärberei, werden mittelst Zinkweiß auf dunkelgefärbten Geweben kleine weiße Muster aufgedruckt, und in diesem Fall dient fetter oder Lackirniß zugleich als Verdichtungs- und Befestigungsmittel.

## g) Bleiweiß.

Das eigentliche Bleiweiß ist, wie bekannt, kohlen-saures Bleiorzhd, verbunden, je nach der Art der Bereitung, mit mehr oder weniger Bleiorzhdhydrat:



Das reinste Bleiweiß ist das Kremsferweiß. Dieses wird aber sehr häufig mit größeren oder kleineren Quantitäten künstlichem schwefelsauren Baryt oder Blanc fixe vermischt. Eine Mischung von gleichen Theilen Bleiweiß und Blanc fixe führt im Handel den Namen Venetianerweiß.

Hamburgerweiß besteht aus 1 Theil Bleiweiß und 2 Theilen Blanc fixe. Holländisches Weiß enthält auf 1 Theil Bleiweiß 3 Theile (manchmal auch mehr) Blanc fixe.

Die Anwendung dieser verschiedenen Bleiweiße, wobei wie beim Zinkweiß verfahren wird, auf den Geweben ist eine äußerst beschränkte. Nicht nur ist das Bleiweiß theurer als Zinkweiß und Blanc fixe, sondern es hat noch den Nachtheil, giftig zu sein und durch Schwefelwasserstoff geschwärzt zu werden.

Eine andere schön weiße Verbindung des Bleies, das schwefelsaure Bleiorzhd ( $\text{SO}_3, \text{PbO}$ ), welches in den Kattundruckereien bei Bereitung der essigsauren Thonerdebeize in großen Mengen sich niederschlägt, wurde nach vollständigem Auswaschen eine Zeit lang in bedeutenden Quantitäten zur Appretur von Baumwollleinwand gebraucht. Diese Anwendung hat jedoch heute beinahe gänzlich aufgehört.

Das Pattinson'sche Weiß (basisches Chlorblei)  $[\text{Cl}_2 \text{Pb}, \text{PbO}, \text{H}_2\text{O}]$  ist nie in der Färberei und Druckerei verwendet worden.

Es darf hier die Bemerkung nicht unterlassen werden, daß in vielen Fällen der weiße Farbstoff nicht als solcher auf die Faser gebracht oder befestigt, aber auf derselben durch chemische Reactionen, durch doppelte Zersetzung, hervorgebracht wird.

Zu sogenannten Damastdruck z. B. wird eine ziemlich concentrirte Lösung von basisch essigsaurem Blei (sogenannter Bleieffig) mit farblosem Leim verdicke und nach dem Erkalten aufgedruckt. Die bedruckte Waare wird aufgehängt und nachdem sie vollständig getrocknet, während etwa 10 Minuten durch ein schwaches Bad von reinem kohlen-sauren Alkali (6° Bé.) durchgenommen. Hierbei findet natürlich eine doppelte Zersetzung statt: das basisch essigsaure Blei verwandelt sich in basisch kohlen-saures Blei oder Bleiweiß, welches in Wasser unauflöslich ist und sich auf dem Gewebe und in dessen Poren niederschlägt, während das Alkali sich mit der Essigsäure zu einem Acetat verbindet. Hierbei löst sich zu gleicher Zeit das Verdickungsmittel (der Leim) zum größten Theil im Wasser auf.

Die Waare wird hierauf gespült, entwässert, getrocknet, endlich appretirt und wieder getrocknet.

Auf solche Weise ist das Bleiweiß dadurch, daß es sich mittelst eines löslichen Bleisalzes, welches in die Poren der Fasern eindringen konnte, erzeugt hat, auf dem Gewebe auch ohne Beihülfe eines anderen Bindemittels befestigt worden.

Wäre das mit Bleieffig imprägnirte Gewebe statt durch eine Lösung von kohlen-saurem Alkali durch eine Lösung von schwefelsaurem Natron genommen worden, so hätte sich selbstverständlich schwefelsaures Blei mit allen seinen Eigenschaf-

ten auf und in der Faser niedergeschlagen, natürlich aber nur an den Stellen, wo das verdickte lösliche Bleisalz aufgedruckt worden war.

Hätte man nicht nur einzelne Stellen, sondern das ganze Gewebe mit dem löslichen Bleisalze imprägnirt, getrocknet und dann in die Lösung von schwefelsaurem Natron eingeführt, so würde auch auf dem ganzen Gewebe schwefelsaures Blei sich erzeugen und niedergeschlagen haben.

Ähnliche Reactionen finden in der Färberei und Druckerei zahlreiche Anwendungen. Hierbei gilt jedoch als ziemlich allgemeine Regel: 1) daß das lösliche Salz, aus welchem durch doppelte Zersetzung eine unlösliche Verbindung auf der Faser niedergeschlagen werden soll, stets durch irgend ein Verdickungsmittel verdickt wird, selbst in dem Falle, wo nicht nur einige Stellen als Muster bedruckt werden, sondern das ganze Gewebe mit dem löslichen Salze zu imprägniren ist;

2) daß das so bedruckte oder imprägnirte Gewebe vor dem Durchnehmen durch das Zersetzungsbad sehr gut getrocknet wird.

Die Zweckmäßigkeit dieser Vorichtsmaßregeln zum Gelingen der Operation ist leicht zu ersehen.

Es handle sich z. B. um die schon erwähnte Niederschlagung von schwefelsaurem Blei auf dem Gewebe.

Nehmen wir an, daß man auf folgende zwei Arten operire:

a) Das Gewebe oder das Garn wird einfach mit der Lösung von Bleieffig imprägnirt, der Exceß der Lösung abtropfen gelassen und dann sogleich, ohne zu trocknen, im Bad von schwefelsaurem Natron durchgenommen.

Was geschieht in diesem Fall? In Folge der Neigung zur Diffusion wird die Bleieffiglösung zum großen Theil sich vom Gewebe ablösen, um sich im Bade von schwefelsaurem Natron zu verbreiten, während andererseits die Lösung von diesem letzteren Salz in die Poren des Gewebes oder des Garnes eindringen wird.

Die doppelte Zersetzung mit Bildung von schwefelsaurem Blei und von essigsaurem Natron findet jedenfalls vollständig statt. Aber nur der kleine Theil von schwefelsaurem Blei, welcher sich auf oder in der Faser gebildet hat, wird darin festgehalten werden, während der größere Theil des schwefelsauren Bleies, dessen Bildung in dem Bade sich bewerkstelligt hat, durchaus nicht mehr von der Faser angezogen werden kann und für diese verloren geht.

In kurzer Zeit wird das Bad ganz trübe sein und bei ruhigem Stehen einen bedeutenden Niederschlag von weißem schwefelsaurem Blei absetzen lassen.

Das Gewebe oder Garn wird sehr mager weiß gefärbt erscheinen und das darauf befestigte schwefelsaure Blei gar nicht im Verhältniß der angewandten Materialien sich befinden.

b) Das Gewebe oder Garn wird mit verdicktem Bleieffig gleichmäßig imprägnirt, dann scharf getrocknet und nachher erst ins Bad von schwefelsaurem Natron durchgenommen.

In diesem Fall kann im ersten Augenblicke gar keine Diffusion des Bleieffigs stattfinden (selbst angenommen, daß keine Essigsäure während dem Trocknen sich verflüchtigt hätte, wodurch an sich schon eine theilweise Befestigung des Bleisalzes durch Umwandlung in ein sehr schwerlösliches basisches Acetat bewerkstelligt worden wäre), denn das Bleisalz ist trocken, gar nicht gelöst und außerdem durch das



Verdichtungsmittel gegen den schnellen Contact mit der Lösung von schwefelsaurem Natron geschützt.

Dieses letztere erweicht zuerst das Verdichtungsmittel und bringt dadurch nach und nach bis zum Bleieffig vor. Ein kleiner Theil desselben beginnt sich zu lösen, aber in demselben Augenblicke findet auch die doppelte Zersetzung statt, da das schwefelsaure Natron im Ueberschuss an Ort und Stelle ist. Das schwefelsaure Blei schlägt sich also in der Faser nieder und das erzeugte lösliche essigsaure Natron diffundirt in der Lösung von schwefelsaurem Natron.

Eine neue Schicht Verdichtungsmittel erweicht — ein neuer Contact von sich lösendem Bleieffig mit schwefelsaurem Natron findet statt — dadurch neue Bildung von schwefelsaurem Blei in der Faser u. s. w.

Am Ende ist endlich alles Verdichtungsmittel aufgeweicht und selbst gelöst worden; aller Bleieffig ist von der schwefelsauren Natronlösung berührt und in schwefelsaures Blei verwandelt worden. — Aber die Reaction hat sich beinahe vollständig in den Poren der Faser vollzogen und das schwefelsaure Blei ist als Folge ebenfalls beinahe vollständig im Gewebe oder Garne befestigt geblieben. Das Bad hat sich nur wenig getrübt und läßt nur geringe Quantitäten von schwefelsaurem Blei in der Ruhe sich absetzen.

Selbstverständlich hängt die Wahl des Verdichtungsmittels von der Natur der in Anwendung gebrachten Salze ab, so wie auch von dem Umstande, ob das Verdichtungsmittel während der Operation ganz oder nur theilweise entfernt oder aufgelöst werden soll. Oft trägt die Gegenwart desselben wesentlich zur besseren Befestigung der erzeugten Farbe bei — aber andererseits darf davon auch nicht zu viel zurückbleiben, um die Faser nicht zu hart, steif oder selbst brüchig erscheinen zu lassen.

## II. Gelbe Mineralfarben.

Es giebt eine sehr große Zahl von Mineralverbindungen, welche eine gelbe Farbe besitzen, wie z. B.:

Die Arsensulfide,  $As^2S^3$  (Orpiment) und  $As^2S^5$ .

Das Schwefelcadmium (Cadmiumgelb),  $CdS$ .

Das Zinoblei,  $J^2Pb$ .

Das Bleioxyd. Massicot. Neugelb,  $PbO$ .

Das Neapelgelb (antimonsaures Bleioxyd),  $Sb^2O^5, PbO$ .

Das Casselergelb, auch Mineral-, Turiner-, Pariser-, Veronesergelb genannt, ein basisches Chlorblei,  $PbCl^2 + 7 PbO$ .

Das Antimongelb (ein inniges Gemenge von antimonsaurem Blei mit basischem Chlorblei, manchmal Wismuth enthaltend).

Die verschiedenen gelben Ockerarten — wasserhaltige, theils thonige, theils kalkerdehaltige Eisenoxydhydrate.

Das Urangelb, welches entweder wasserhaltiges Uranoxyd,  $Ur^2O^3, H^2O$ , oder uransaures Natron,  $Ur^2O^3, Na^2O$ , ist.

Das Nussinggold (Doppelschwefelzinn),  $SnS^2$ .

Das Wolframgelb (wasserfreie Wolframsäure),  $W O_3$ .

Verschiedene chromsaure Salze, wie chromsaures Blei,  $Cr O_3$ ,  $Pb O$ , chromsaures Zink,  $Cr O_3$ ,  $Zn O$ , chromsaurer Baryt,  $Cr O_3$ ,  $Ba O$ , chromsaures Bismuth u. s. w.

Es sind zwar nur wenige dieser gelben Farben in der Färberei und Druckerei angewandt, aber dafür haben einige derselben nicht geringe Bedeutung.

### 1. Schwefelarsenverbindungen.

a) Gelber Schwefelarsen. Operment. Orpiment. Kaufschgelb.  $As^2 S^3$ .

Er kommt in der Natur vor, wird aber auch auf den Giftstätten künstlich dargestellt, gewöhnlich durch Sublimation eines Gemenges von 7 Theilen arseniger Säure,  $As^2 O_3$ , mit 1 Theil gepulvertem Stangenschwefel.

Das Sublimat enthält gewöhnlich noch arsenige Säure; oft wird es unter nochmaligem Zusatz von Schwefel zum zweiten Mal sublimirt oder raffinirt.

Es kann auch auf nassem Wege durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine Salzsäurelösung von arseniger Säure oder durch Zerlegung einer Lösung von sulfarsenigsaurem Natron mittelst einer verdünnten Mineralsäure ( $S O_4 H^2$  oder  $HCl$ ) bereitet werden.

Es besitzt eine sehr schöne gelbe Farbe, schmilzt leicht und verflüchtigt sich bei  $700^\circ$ . Es bildet mit den Schwefelalkalien wohl charakterisirte, oft krystallisirbare Salze.

Das sulfarsenigsaure Natron ( $As^2 S^3$ ,  $Na^2 S$ ) bereitet man leicht durch Kochen von 1 Thl. Schwefel,  $1\frac{1}{2}$  Thln. Operment mit einer Lösung von 8 Thln. Sodakry stallen.

Der auf nassem Wege bereitete Operment löst sich leicht in kaustischem Ammoniak; die Lösung ist farblos, aber beim Eindampfen verflüchtigt sich das Ammoniak und der rein gelbe Schwefelarsenit bleibt zurück.

Diese Eigenschaft kann benutzt werden, um Baumwolle mit Schwefelarsen zu färben. Um gelbe Muster zu erhalten, braucht man nur die ammoniakalische Lösung des Operments mit Traganthgummi zu verdicken und aufzudrucken. Da der Schwefelarsen sehr giftig ist, sind solche gelbgefärbte oder gedruckte Zeuge auch sehr gesundheitswidrig.

b) Rother Schwefelarsen. Realgar.  $As S$ .

Diese schön rothe Verbindung wird nicht als Farbstoff, aber wohl als reducirender Körper verwendet.

Seine Hauptanwendung besteht in der Darstellung des sogenannten Finsel-Indigoblaues. Wird Indigo mit Realgar und Natronhydrat, besonders in der Wärme, zusammengerieben, so wird das unlösliche Indigoblau zu löslichem Indigoweiß reducirt, während arsenige Säure, arsenigsaures und unterschwefligsaures Natron entstehen.

Wird die so dargestellte Indigolösung nach gehörigem Verdicken aufgedruckt und das Gewebe der Luft ausgesetzt, so oxydirt sich nach und nach das lösliche Indigoweiß zu unlöslichem Indigoblau, welches letztere auf solche Weise auf der Faser solid befestigt wird.

### 2. Das Eisenoxydhydrat: $Fe^2 O_3, 3 H^2 O$ .

Das Eisenoxydhydrat bildet den färbenden Bestandtheil sowohl der natürli-

chen als der künstlichen Ockerfarben; für die Gespinnstfaser ist es eine der wichtigsten schon an und für sich gefärbten Beizen.

a) Die eigentlichen Ockerfarben, unter welche auch der Vitriolocker, der Alaunschwamm, die Siennaerde, der Bolus, die armenische Erde u. s. w. zu rechnen sind, sind als Wasser- und Oelfarben von großer Wichtigkeit, aber für die Fasern nur von geringer Bedeutung.

Sollen sie zum Zeugdruck bestimmt sein, so müssen sie vorher durch Pulvern oder Schlämmen gut gereinigt werden; sie können dann, mit Eiweiß verdickt, aufgedruckt und durch Dämpfen auf der Faser befestigt werden.

Sehr oft wird die ursprüngliche Nuance der natürlichen oder künstlichen Ocker durch nachheriges mehr oder weniger starkes Erhitzen verändert. Diese sogenannten gebrannten Ocker, gebrannte Erden, zeigen sehr verschiedene Färbungen, welche nicht allein von der beim Erhitzen angewandten Temperatur, aber auch von der Zusammensetzung der Ocker abhängt. Die gebrannten thonigen Ocker spielen mehr ins Rothe, manchmal ins Violettrothe; die kalkigen werden eher braunroth bis dunkelbraun; die gebrannte Siennaerde zeichnet sich durch ihre schöne, glänzende, sehr lasirende mahagonibraune Farbe aus.

b) Das aus Eisensalzen dargestellte Eisenoxydhydrat.

Das Eisenoxydhydrat wird nie als solches auf den Spinnstfasern befestigt, sondern stets aus Eisensalzen darauf niedergeschlagen und zwar meistens in Gestalt von sehr basischen Eisenoxydsalzen.

Es können sowohl die Eisenoxydul- als die Eisenoxydsalze, insofern sie in Wasser löslich sind, als Material benutzt werden, um Kofffarben (Mantın, Cha-mois) auf den Fasern zu erzeugen. Die ersten dienen hauptsächlich, wenn es sich um vegetabilische Spinnstfasern (Flachs, Hanf, Baumwolle) handelt, die letzteren werden mehr auf Wolle und Seide verwendet.

Wird ein vegetabilisches Gewebe mit einem neutralen Eisenoxydulsalz, wie z. B. Eisensulfat, Eisenchlorür, imprägnirt und dann der Luft ausgesetzt, so wird durch den Sauerstoff der Luft das Eisenoxydul zu Eisenoxyd oxydirt, und da alsdann die Säuremenge nicht hinreicht, um mit dem gebildeten Eisenoxyd ein neutrales lösliches Salz zu bilden, so schlägt sich auf der Faser ein gelbes basisches Eisenoxydsalz nieder:  $2[S O^3, k o \Theta] + \Theta = 2 S O^3, k o^2 \Theta^2$ .

Ist die Säure eine schwache, flüchtige Säure, wie z. B. die Essigsäure, so verflüchtigt sie sich, wenigstens theilweise, während der Operation, und es wird Eisenoxydhydrat auf dem Gewebe befestigt.

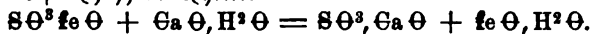
Um die so niedergeschlagenen basischen Salze zum größten Theil zu zersetzen und mehr Eisenoxydhydrat mit schöneren Farben auf dem Gewebe zu erhalten, wird dieses häufig durch ein Kreidebad oder durch eine Lösung von Wasserglas oder kiesel-saurem Natron durchgenommen. Der Kalk oder das Natron bemächtigen sich dabei der Säure, während im ersten Falle Kohlen-säure entweicht und im zweiten Falle Kiesel-säure, theilweise mit dem Eisenoxydhydrat verbunden, niedergeschlagen wird.

Man darf dabei nicht außer Acht lassen, daß, wenn die Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd schnell und intensiv auf der vegetabilischen Faser vor sich

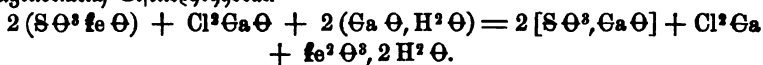
geht, diese letztere auch leicht an der Oxydation Theil nimmt, dadurch zerfressen und jedenfalls sehr geschwächt wird. Man setzt daher gern den Eisenoxydsalzen reducirende Substanzen, wie z. B. arsenige Säure und organische Körper, zu, welche die Oxydation sehr verlangsamen und die Abschwächung der Faser zum größten Theil verhindern.

Statt das lösliche Eisenoxydsalz auf der Faser sich oxydiren zu lassen, kann man auch durch doppelte Zersetzung das Eisenoxydhydrat auf demselben niederschlagen und dann erst an der Luft zu Eisenoxydhydrat oxydiren lassen.

Dies geschieht z. B., wenn ein mit Eisenvitriol getränktes Gewebe in einem Bade von sehr verdünnter Kalkmilch durchgenommen wird. Es bildet sich schwefelsaurer Kalk und grünes Eisenoxydhydrat, welches letztere aber schnell an der Luft sich zu Eisenoxydhydrat oxydirt:



Wird statt Kalkmilch eine Lösung von Chlorkalk verwendet, so bildet sich augenblicklich Eisenoxydhydrat:



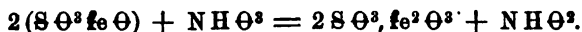
Da die Eisenoxydsalze sich leicht verbideln lassen, besonders das Acetat, so können auch leicht gelbe Muster auf vegetabilischen Geweben hervorgebracht werden. So erhält man z. B. sehr schöne Rankenmuster, indem man Eisenvitriol oder Eisenchlorürlösungen verdickt, ausdrückt, dann durch ein Bad von kohlensaurem Natron durchnimmt und endlich zur völligen Oxydation des kohlensauren Oxyduls noch durch ein Chlorkalkbad zieht.

Mittels der löslichen Eisenoxydsalze (Sulfat, Nitrat, Acetat, Eisenchlorid, Eisennitrosulfat) kann ebenfalls ohne Schwierigkeit Eisenoxydhydrat (besonders auf Wolle und Seide) befestigt werden, weil diese Salze äußerst leicht und schnell, nicht nur durch kauftische oder kohlensaure Alkalien, aber selbst durch Kreide zersetzt werden.

Begünstigt wird diese Zersetzung noch durch den Umstand, daß beinahe alle löslichen Eisenoxydsalze (neutrale ebensowohl wie basische), wenn sie mit viel Wasser verdünnt werden, eine große Neigung zeigen, sich zu spalten, wodurch einerseits ein stark saures, lösliches, und andererseits ein sehr basisches, unlösliches Eisenoxydsalz entsteht. Durch Erhitzen wird diese Spaltung äußerst befördert.

Nehmen wir als Beispiel das in der Seidenfärberei so viel gebrauchte sogenannte Eisennitrosulfat.

Dieses Salz wird gebildet, indem man ungefähr 8 Theile Eisenvitriol nach und nach in 2 Theilen Salpetersäure auflöst. Es findet eine starke Reaction statt. Es entweichen Ströme von salpetriger Säure, weil die Salpetersäure einen Theil ihres Sauerstoffs an das Eisenoxydul abgegeben hat, um es in Eisenoxyd überzuführen:



Beinahe alle Salpetersäure wird zerstört und die tiefrothe concentrirte Flüssigkeit von 40 bis 50° Beaumes besteht hauptsächlich aus  $\frac{2}{3}$  schwefelsaurem Eisenoxyd mit nur wenig salpetersaurem Eisenoxyd. Dies ist das Eisennitrosulfat.

Wird die Flüssigkeit mit viel heißem Wasser verdünnt, so trübt sie sich augenblicklich und es entsteht ein reichlicher Niederschlag von gelbem, sehr basischem Eisenorydsulfat.

Wird im Gegentheil mit nicht zu viel kaltem Wasser verdünnt, so bleibt die Flüssigkeit, wenigstens eine Zeit lang, klar.

Es entsteht eine Art Gleichgewicht zwischen dem Bestreben des Salzes, sich unverändert in Lösung zu erhalten und der Tendenz zur Spaltung. Dieses Gleichgewicht wird aber durch den geringsten Umstand gestört. Ein solcher ist die Einführung der Seide in die Lösung. Durch die Affinität der Seidenfaser zum Eisenoryd oder zum basischen Eisenorydsulfat wird die Spaltung bewirkt, aber das basische Salz, statt sich in der Flüssigkeit niederzuschlagen, verbindet sich in statu nascendi mit der Seide und diese färbt sich bald intensiv braungelb.

Durch Erhitzen des Bades wird die Zersetzung beschleunigt und vervollständigt.

Noch ist zu bemerken, daß die Nuance des Eisenorydhydrats eine sehr verschiedene sein kann je nach der Natur und Concentration der Eisenlösungen, der Art, wie die Zersetzung bewirkt worden ist, der Temperatur, der Wahl der Verdünnungsmittel u. s. w.

Was die Rolle des Eisenorydhydrats als Beize für andere Farbstoffe betrifft, wird bei den Beizen besprochen werden.

### III. Die Chromfarben.

Die Chromfarben verdanken ihre Färbung der an sich so intensiv orangeroth gefärbten Chromsäure,  $\text{Cr O}^2. \text{H}^2\text{O}$ . Sie sind saure, neutrale oder basische Verbindungen dieser Säure mit den Metalloxyden. Einige derselben sind wasserlöslich, wie z. B. das einfache und das doppelt chromsaure Kali, der chromsaure Kalk u. s. w., andere und zwar die meisten sind unlösliche Körper.

Wenn die Basis an sich ungefärbt ist, so sind deren chromsauren Salze gelb, orange oder roth. Ist jedoch die Basis an sich dunkelgefärbt, wie z. B. das Chromoryd, das Eisenoryd, das Kupferoryd u. s. w., so sind die Chromate meistens auch dunkel, braun oder branngelb, gefärbt.

Die Chromsäure ist eines der kräftigsten Oxydationsmittel; es giebt wenige organische Substanzen, welche ihrer Einwirkung widerstehen; besonders stark wirkt sie auf die Kohlenhydrate, Cellulose, Stärke, Gummi, Zucker (welche sie schnell zerstört, wobei Kohlensäure, Ameisensäure u. s. w. gebildet werden), sowie auch auf die meisten Farbstoffe.

Aus dieser Ursache wird die freie Chromsäure oder, was auf dasselbe herauskommt, doppelt chromsaures Kali mit einer starken Säure zersetzt, nicht auf den Geweben angewandt, welche durch dasselbe angegriffen und mürbe gemacht werden.

Da der Indigo durch die freie Chromsäure beinahe augenblicklich und selbst vor der Spinnfaser zerstört wird, so hätte man hier ein leichtes und einfaches Mittel, um weiße Muster auf rein blaugefärbten Zeugen hervorzubringen; aber dazu müßte die Chromsäure verdickt werden können; da die Chromsäure alle organischen Verdünnungsmittel angreift und sich mit denselben zersetzt, so wäre eine solche

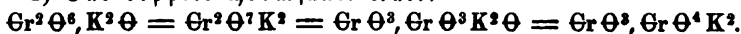
Anwendung nur möglich, wenn man ein mineralisches Verdickungsmittel besäße, was aber bis jetzt nicht der Fall ist.

Auf einem Umweg kann jedoch der Zweck erreicht werden; wird das indigo-blau gefärbte Zeug mit einer verdickten starken, jedoch die Faser nicht angreifenden Säure bedruckt, wie z. B. die Weinsäure, dann getrocknet und hierauf in eine Lösung von doppelt chromsaurem Kali getaucht, so wird überall, wo Weinsäure sich befindet, die Chromsäure in Freiheit gesetzt; sie wirkt auf der Stelle auf den Indigo, zerstört ihn, und so entstehen die weißen Muster auf blauem Grunde. Die Faser wird dabei nicht angegriffen, da die Chromsäure zuerst auf die Farbe und auch auf das Verdickungsmittel oxydierend einwirkt und dabei seine zerstörende Wirkung erschöpft.

Wir haben dieses Beispiel gewählt, um hervorzuheben, daß bei Anwendung von chromsauren Salzen im Allgemeinen die Gegenwart einer freien Säure möglichst vermieden werden soll, besonders wenn man es mit vegetabilischen Spinnfasern zu thun hat. Die animalischen Fasern, besonders die Wolle, sind lange nicht so empfindlich für Chromsäure, wie die Baumwolle.

Die für die Färberei und Druckerei wichtigsten chromsauren Verbindungen sind folgende:

1) Das doppelt chromsaure Kali:



Dieses schön orangeroth gefärbte, in großen Krystallen im Handel vorkommende und in 10 Theilen kaltem Wasser lösliche Salz dient in den Fabriken zur Herstellung aller anderen chromsauren Verbindungen und zur Entwicklung, durch Oxydation, von gewissen Farben, wie z. B. das Dampfblau, das Catechubraun, das Campechen- oder Blauholzschwarz.

Obgleich das doppelt chromsaure Kali ein saures Salz ist, so ist doch darin die Chromsäure so fest gebunden, daß sie, wenigstens in wässriger Lösung, nicht auf die vegetabilische Faser, noch auf Indigo und andere Farbstoffe zerstörend einwirkt. Man kann selbst ungestraft Baumwolle damit tränken und trocknen lassen, wenn nur das Trocknen im Dunkeln geschieht. Läßt man aber am Tageslichte und besonders in der Sonne trocknen, so wird die Faser stark angegriffen, während ein Theil der Chromsäure,  $\text{Cr O}^3$ , zu braunem Chromoxyd,  $\text{Cr O}^2$ , reducirt wird. Dieses Chromoxyd,  $\text{Cr O}^2$ , kann als chromsaures Chromoxyd angesehen werden. In der That ist  $3\text{Cr O}^3 = \text{Cr}^3\text{O}^6 = \text{Cr O}^3, \text{Cr}^2\text{O}^2$ .

Bei dieser Gelegenheit soll noch auf eine andere Wirkung des doppelt chromsauren Kalis aufmerksam gemacht werden, welche manchmal in den Fabriken zu Unfällen Veranlassung giebt, deren Ursache noch nicht genug anerkannt wird.

Gewisse Verdickungsmittel, wie z. B. der Leim, welche in warmem Wasser leicht löslich sind, werden in Gegenwart von doppelt chromsaurem Kali durch das Sonnenlicht auf solche Art modificirt, daß sie nun sowohl in kaltem als in heißem Wasser vollständig unauflöslich geworden sind. Diese merkwürdige Veränderung ist, wie bekannt, in der Photographie benutzt worden, um die sogenannten Kohlenlichtbilder hervorzubringen. Es ist nun öfters in Druckereien geschehen, daß bei Zeugen, welche mit solchen Verdickungsmitteln und zugleich mit doppelt chromsaurem Kali bedruckt und nachher in Trockenstuben getrocknet worden waren, diejenigen Stücke, welche nahe bei den Fenstern gehangen hatten und also dem Tageslicht

am meisten ausgefetzt waren, beim nachherigen Waschen, um die Verdickungsmittel zu entfernen, absolut der Reinigung Widerstand leisteten und trotz aller Mühe fleckig und steif blieben.

Außer den schon erwähnten Anwendungen wird das doppelt chromsaure Kali in großen Quantitäten verbraucht zur Darstellung von Chromgelb und Chromorangen, zum Gelbäßen auf türkischroth gefärbten Zeugen, zur Erzeugung von Aldehyd, Anilinviolet, Guignetgrün, zum Bleichen von Palmöl und Wachs u. s. w.

2) Einfach chromsaures Kali,  $\text{Cr O}_3, \text{K}^2 \text{O} = \text{Cr O}^4 \text{K}^2$ .

Dieses rein gelbe, in Wasser sehr leicht lösliche Salz (es löst sich in seinem doppelten Gewicht Wasser) wird erhalten durch Sättigen des vorhergehenden Salzes mit kauftischem oder kohlensaurem Kali und Verdampfen der Lösung zur KrySTALLISATION.

Es ist oft mit schwefelsaurem Kali verunreinigt, welche Verunreinigung wegen der außerordentlich färbenden Kraft des chromsauren Kalis und wegen der gleichen Krystallform beider Salze durch das äußere Ansehen nicht entdeckt werden kann.

Statt mit Aetz- oder kohlensaurem Kali kann man auch das doppelt chromsaure Kali mit Aetz- oder kohlensaurem Natron neutralisiren, bis die orangerothe Farbe der Lösung in eine rein gelbe übergegangen ist. Man erhält dann ein Doppelsalz von  $\text{Cr O}_3, \text{K}^2 \text{O}$  mit  $\text{Cr O}_3, \text{Na}^2 \text{O}$ , das heißt, das chromsaure Kalinatron =  $\text{Cr O}^4, \text{KNa}$ .

Wenn es sich nur darum handelt, eine neutrale oder selbst alkalische chromsaure Lösung darzustellen, kann man noch ökonomischer verfahren und zur wässrigen Auflösung des doppelt chromsauren Kalis so lange verdünnte Kaltmilch zusetzen, bis die Farbe der Flüssigkeit rein gelb ist. Die Lösung enthält alsdann neutrales chromsaures Kali und chromsauren Kalk,  $\text{Cr O}_3, \text{K}^2 \text{O} + \text{Cr O}_3, \text{Ca O}$ .

3) Der chromsaure Baryt,  $\text{Cr O}_3, \text{Ba O}$ , von rein gelber Farbe, wird durch doppelte Zersetzung von Chlorbarium und einem neutralen chromsauren Alkali erhalten. Er ist unlöslich im Wasser und bis jetzt in der Färberei und Druckerei nicht angewandt. Dasselbe gilt auch vom

4) Chromsauren Zink,  $\text{Cr O}_3, \text{Zn O}$ , ein schön gelbes Präcipitat, welches ebenfalls durch doppelte Zersetzung eines löslichen Zinksalzes (Zinkvitriol oder Chlorzink) mit einem neutralen chromsauren Alkalisalz erhalten wird. Die Mutterlauge sind noch gelb gefärbt und es kann durch Zusatz von kohlensaurem Natron eine neue Quantität von Zinkchromat von einer etwas verschiedenen gelben Nuance gefällt werden.

Solche gelbgefärbte Niederschläge können natürlich auch auf der Spinnfaser erzeugt werden, indem man dieselbe mit einer Lösung des Zinksalzes (welche etwas verdickt sein kann) tränkt, trocknen läßt und dann im Bade von chromsaurem Alkali durchnimmt oder umgekehrt verfährt.

Da das chromsaure Zink in Ammonial löslich ist und beim Trocknen dieser Lösung wieder unlöslich wird, könnte man es auch auf diese Art auf Baumwolle befestigen. Es könnten selbst nach diesem Verfahren gelbe Muster auf weißen Bänden erzeugt werden.

5) Chromsaures Blei (Chromgelb),  $\text{Cr O}_3, \text{Pb O}$ . Dieses ist unstreitig die wichtigste Chromsäureverbindung.

Je nach ihrer Zusammensetzung, das heißt, wenn sie weniger oder mehr Bleioryd mit Chromsäure verbunden, wenn sie mit anderen Bleisalzen, wie schwefelsaures Blei oder Chlorblei innig vermischt ist, zeigt sie sehr verschiedene Nüancen vom Hell- oder Schwefelgelb, Strohgelb, Leder- oder Citronengelb bis zum Hell- und Dunkelorange.

Stroh- und Leder- oder Citronengelb sind wenig beliebte gelbe Nüancen, weil sie mit Blau kein reines, sondern ein bronzefarbiges Grün geben. Keine Grüne werden im Gegentheil mit schwefel- und citronengelben Nüancen erhalten.

Alle Chromgelbe werden durch doppelte Zersetzung von neutralem gelbem oder saurem rothem chromsaurem Kali, oder Natron, mit irgend einem neutralen oder basischen (löslichen oder auch unlöslichen) Bleisalz hervorgebracht. Das am meisten angewandte Bleisalz ist das essigsaure Blei oder Bleizucker; man kann aber auch unter gewissen Bedingungen das salpetersaure Blei, das Chlorblei, das schwefelsaure Blei, den Bleieffig und die basischen Bleioryd-Chlorblei-Verbindungen verwenden.

Um ein schönes, reines, glänzendes Schwefelgelb zu erhalten, vermischt man eine verdünnte Lösung von 1 Aeq. chromsaurem Kali mit 2 Aeq. Schwefelsäure und schlägt damit eine ebenfalls sehr verdünnte Lösung von Bleizucker (1000 Wasser auf 1 Salz) nieder, aber so, daß stets ein kleiner Ueberschuß des Bleisalzes vorhanden ist. Der Niederschlag, welcher natürlich ein inniges Gemenge von 1 Aeq. chromsaurem Blei mit 2 Aeq. schwefelsaurem Blei ist, wird gewaschen und getrocknet.

Nimmt man auf 1 Aeq. chromsaures Kali nur 1 Aeq. Schwefelsäure, so erhält man ein helles Citronengelb, welches eine sehr bedeutende Deckkraft besitzt.

Eine geringere Sorte Chromgelb kann durch Zersetzung des in den Druckereien bei der Bereitung der Thonerdebeizen so häufig erzeugten schwefelsauren Bleies mittelst neutralem chromsaurem Kali oder Natron gewonnen werden.

Das sogenannte Kölner Chromgelb ist ein inniges Gemenge von 60 Theilen Gyps, 25 Theilen chromsaurem Blei und 15 Theilen schwefelsaurem Blei. Um es zu bereiten, wird der Gyps in die Lösung des chromsauren Kalis eingerührt und die Mischung dann durch einen kleinen Ueberschuß von Bleizuckerlösung gefällt.

Diese wohlfeile und dabei eine schöne gelbe Nüance darbietende Farbe wird viel zum Anstreichen und in der Papiertapetenfabrikation verwendet.

Beim Niederschlagen der Bleizuckerlösung mittelst reinem doppelt chromsaurem Kali, besonders wenn dieses Salz in kleinem Ueberschuß angewandt wird, erzeugt man leicht die strohgelbe Nüance.

Alle Chromgelbe, welches auch ihre Färbung oder Zusammensetzung sein mag, werden mit der größten Leichtigkeit durch kauftische Alkalien oder alkalische Erden, besonders beim Kochen, in Chromorange oder Chromroth verwandelt, indem sich das basische chromsaure Blei ( $\text{Cr O}_3, 2 \text{Pb O}$ ) bildet.

Das schönste, krystallinische Chromroth bildet sich, wie bekannt, wenn man reines Chromgelb in geschmolzenen Salpeter einträgt. Es entwickeln sich salpetrige Dämpfe, während die Hälfte der Chromsäure sich mit dem Kali zu neutralem



chromsauren Kali verbindet. Die erkaltete Masse muß schnell ausgewaschen und darf nur leicht zerkleinert, aber nicht zerrieben werden.

Gewöhnlich werden die Chromorange oder Chromroth auf nassem Wege gebildet, indem man ein Bleisalz durch eine mit mehr oder weniger kauftischen Alkalien versetzte Lösung von chromsaurem Kali oder Natron zerlegt; oder auch, indem man mit neutralem chromsaurem Kali, ein sehr basisches Bleisalz, z. B. den Bleieisig, behandelt.

Eine der wohlfeilsten Bereitungsarten besteht in der Anwendung des basischen Chlorbleies oder des Bleioxyd-Chlorbleies, wie es durch die Einwirkung von Kochsalz auf feingemahlene Bleiglätte erhalten wird. Die Bleiglätte zerlegt unter dem Einfluß des Wassers das Kochsalz, wird weiß und quillt zu einem leichten Schlamm auf, welcher  $\text{Cl}^2\text{Pb}$ ,  $\text{PbO}$  und kauftische Soda enthält.

Wird nun dieses Product mit neutralem oder basischem chromsaurem Kali in Lösung digerirt, so entsteht ein sehr dunkles und gut deckendes Chromorange.

Ein Ueberschuß von kauftischen fixen Alkalien löst sowohl das Chromgelb als das Chromorange oder Chromroth. Chromgelb und besonders Chromroth spielen in der Färberei und Druckerei eine nicht unbedeutende Rolle.

Um Chromgelb zu färben, kann man auf mehrere Arten verfahren.

1) Man tränkt das Gespinnst oder Gewebe mit einem neutralen, auch löslichen Bleisalz (Bleizucker oder salpetersaures Blei), ringt mäßig aus, kühlt und fährt ohne zu waschen in das chromsaure Kalibad ein. Das Chromgelb schlägt sich in und auf der Faser nieder; hierauf wird gut gewaschen und getrocknet.

Um reinere, hellere Nuancen zu erzielen, schönt man in einem Säurebad, gewöhnlich sehr verdünnte Schwefelsäure. Diese Säure kann auch direct dem Bade von chromsaurem Kali zugefegt werden.

2) Man imprägnirt die Spinnfaser mit einem basischen Bleisalze [meistens mit Bleieisig ( $\bar{\text{A}} \cdot 3\text{PbO}$ )]. Die animalischen Fasern ziehen hierbei das Bleioxyd an, welches wie eine Beize wirkt. Darum kann man auch diese Art Fasern waschen, ehe man sie im chromsauren Kalibade ausfärbt.

Bei vegetabilischen Fasern läßt man sie an der Luft hängen; hierbei zieht der Bleieisig Kohlensäure an, so daß sich eine gewisse Quantität von kohlensaurem Blei oder Bleiweiß auf der Faser befestigt.

Nachher färbt man im chromsauren Alkalibad.

3) Dester's, besonders bei Leinen oder Baumwolle, verwandelt man das lösliche Bleisalz zuerst in ein unlösliches, so daß man das Gespinnst oder Gewebe waschen kann, ehe man es im Chrombade ausfärbt. Man spart so an chromsaurem Kali, weil sich kein Chromgelb mehr in dem Bade niederschlägt. Hat man Bleizuckerlösung angewandt, so zieht man das damit getränkte Gespinnst oder Gewebe durch ein Bad von Schwefelsäure oder von schwefelsaurem Natron (woburch schwefelsaures Blei auf der Faser befestigt wird) oder auch von kohlensaurem Natron (woburch Bleiweiß niedergeschlagen wird). Hatte man aber salpetersaure Bleilösung zum Tränken benutzt, so kann man auch durch ein ammoniakalisches Bad ziehen, woburch unlösliches basisch salpetersaures Blei auf der Faser befestigt wird. Man wäscht dann und färbt schließlich in einem Bade von neutralem

chromsauren Kali aus. Bei den zwei ersten Verfahren kann auch eine Lösung von doppelt chromsaurem Kali verwendet werden.

Um das auf Baumwolle, Hanf und Leinen erzeugte Chromgelb in Chromroth oder Chromorange zu verwandeln, braucht man nur das gefärbte Zeug in eine kochende, sehr verdünnte Kalkmilch (1 gebrannter Kalk auf 600 bis 700 Wasser) zu tauchen.

Auf der Stelle verwandelt sich das Chromgelb in sehr lebhaftes Chromorange.

Wenn Muster von Chromgelb und Chromorange auf Baumwollzeug hervorbringen sind, befolgt man stets das dritte Verfahren.

Man bereitet eine verdichtete Lösung von essigsaurem oder salpetersaurem Blei, bedruckt mit derselben das Zeug, läßt trocknen, zieht durch ein warmes Bad von schwefelsaurem oder kohlensaurem Natron, wäscht und färbt im Bade von doppelt chromsaurem Kali. Da der Boden gewöhnlich ein wenig gelblich eingefärbt ist, stellt man das Weiß durch ein laues Bad von sehr verdünnter Salzsäure wieder her und wäscht wieder.

Um die so erzeugten gelben Muster in Orange zu verwandeln, zieht man das Gewebe durch das kochende Kalkmilchbad.

Chromgelb, Orange und Roth sind natürlich am Licht ganz unvergängliche Farben. Sie widerstehen auch ziemlich lange den Seifenbädern und können darum als solide Farben angesehen werden.

Eine sehr bedeutende Verwendung finden sie ebenfalls als Maler- und Anstrichfarben.

Das Chromgelb wird häufig mit großen Mengen Schwerspath versetzt (bis zu 90 Proc.), welche Verfälschung wegen der großen Deckkraft dieser Farbe durch das Auge nicht leicht erkannt werden kann.

Die Chromorange und besonders die Chromroth finden sich viel eher rein, weil sie solche Zusätze nicht ertragen, ohne sogleich von ihrem Ansehen und ihrer Schönheit einzubüßen.

Die Chrombleifarben werden durch Schwefelwasserstoff geschwärzt, was beim chromsauren Zink und chromsauren Baryt nicht der Fall ist.

Eine schöne gelbe Farbe ist das Schwefelcadmium ( $\text{CdS}$ ), welches durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien aus den Lösungen eines Cadmiumsalzes gefällt werden kann.

Es kann mit Eiweiß verdicke, aufgedruckt und durch Dämpfen auf den Geweben befestigt werden. Da der Preis des Schwefelcadmiums noch ein ziemlich hoher ist, wird es selten in der Druckerei, mehr aber als feine Malerfarbe benutzt.

Die übrigen gelben Mineralfarben finden in der Färberei und Druckerei beinahe keine Verwendung. Es sind dies:

Das schöne goldglänzende Zinblei,  $\text{J}^2\text{Pb}$ .

Das metallisch glänzende Schwefelzinn oder Musttgold,  $\text{SnS}^2$ .

Das Arsentrisulfid-Opferment. Opferment-Kauschgelb,  $\text{As}^2\text{S}^3$ .

Das Urangelb. Uransaures Natron oder Kali,  $\text{Ur}^2\text{O}^3, \text{Na}^2\text{O} + \text{aq}$ .

Das basische Chlorblei,  $\text{PbCl}^2 + 7\text{PbO}$ , auch Mineralgelb, Casselergelb,

Turner's Patentgelb, Parisergelb, Montpelliergelb, Veronesergelb, Bleioxychlorür benannt.

Das antimonsaure Blei, Neapelgelb,  $\text{Sb}^2\text{O}^3$ ,  $\text{Pb O}$ .

Das Antimongelb, ein inniges Gemenge von antimonsaurem Blei mit den Oxychlorüren von Blei und Wismuth.

Das Wolframingelb (Wolframsäure),  $\text{W O}^2$ .

Das echte Muschelgold, feingeriebenes Gold, Au.

Das unechte Muschelgold, feingeriebenes Messing,  $\text{Cu} + \text{Zn}$ .

Von allen diesen gelben Farben wäre das Arsentrisulfid oder der Operment wegen seiner Wohlfeilheit, seiner schönen Nuance und der Leichtigkeit, mit welcher es auf den Gespinnstfasern befestigt werden kann, am geeignetsten, in der Färberei und Druckerei Verwendung zu finden.

In der That ist der Operment in wässrigem Ammoniak sehr leicht löslich. Die Lösung ist farblos, aber beim Abdampfen oder beim Stehen an der Luft verflüchtigt sich das Ammoniak und der gelbe Operment bleibt mit allen seinen Eigenschaften zurück.

Um ein Gewebe in Operment gelb zu färben, braucht man es nur mit der ammoniakalischen Lösung zu tränken und dann an der Luft trocknen zu lassen. So wie das Ammoniak sich verflüchtigt, erscheint das Gewebe prachtwoll gelb gefärbt. Die Farbe ist in Wasser unlöslich.

Zum Drucken braucht man nur die ammoniakalische Lösung zu verdicken (z. B. mit Tragantgummi) und die Muster aufzudrucken. Nach dem Trocknen erscheinen sie gelb.

Was aber der Anwendung des Operments hauptsächlich im Wege steht, ist: erstens seine Giftigkeit (dies ist jedoch nicht der Hauptgrund, denn es werden ja eben so giftige Substanzen benutzt), aber dann besonders seine leichte Auflöslichkeit in allen Flüssigkeiten, welche eine alkalische Reaction zeigen, wie z. B. eine Seifenlösung. Auch genügt ein Durchnehmen durch warmes Seifenbad, um den gelben Farbstoff bis auf die letzte Spur verschwinden zu machen.

### III. Orange und rothe Mineralfarben.

Da der Unterschied von Orange, Drangeroth und eigentlichem Roth schwer festzustellen ist und diese Farben beinahe unbemerktbar eine in die andere übergehen, wird es wohl am zweckmäßigsten sein, dieselben mit einander abzuhandeln.

Vom Chromorange und Chromroth ist schon bei den gelben Farbstoffen die Rede gewesen.

Das Arsensulfid, Realgar. Rothes Arsenglas,  $\text{As}^2\text{S}^3 = \text{As S}$ .

Diese Verbindung, welche ebenso wie der Operment,  $\text{As}^2\text{S}^3$ , in der Natur vorkommt, wird auch künstlich durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Arsen, aber häufiger noch durch Erhitzen eines Gemenges von Schwefel- und Arsenies, oder eines Gemenges von 3 Theilen arseniger Säure ( $\text{As}^2\text{O}^3$ ) mit 4 Theilen Schwefel erzeugt.

In diesem letzteren Fall entwickelt sich schweflige Säure ( $S\Theta^2$ ). Der Realgar wird durch Sublimation gereinigt.

Er ist theils undurchsichtig braunroth, theils fast blutroth, von muscheligem Bruch, besitzt ziemliche Deckkraft, ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Schwefelalkalien, sowie in kauftischen Alkalien.

Bei seiner Lösung in Natronhydrat bilden sich: arsenigsaures Natron,  $As^2\Theta^3$ ,  $Na^2\Theta$ ; schwefelarsenigsaures Schwefelnatrium,  $As^2S^3$ ,  $Na^2S$  und Schwefelnatrium,  $NaHS$ . Diese Lösung besitzt starke reducirende Eigenschaften und hierauf beruht die einzige Anwendung, welche der Realgar in der Färberei oder vielmehr in der Druckerei findet. Mit blauem Indigo vermischt, reducirt er ihn zu weißem, löslichem Indigo, welcher in diesem Zustande auf Baumwolle aufgedruckt werden kann. Beim Aussetzen an die Luft zieht der weiße Indigo Sauerstoff an, verwandelt sich wieder in und auf der Faser in blauen, unlöslichen Indigo und so werden blaue, solide Muster hervorgebracht.

#### Die Antimonorange oder Schwefelantimone.

Es giebt deren zwei: das Antimonulfür,  $Sb^2S^3$ , und das Antimonulfid oder Goldschwefel,  $Sb^2S^5$ , welche beide, auf nassem Wege bereitet, eine schöne orangerothe Färbung besitzen.

Das Antimonulfür,  $Sb^2S^3$ , wird erzeugt, indem man eine saure Lösung von Antimonchlorür oder Antimonbutter ( $Sb^2Cl^6$ ) durch Schwefelwasserstoff oder durch eine Lösung von Schwefelnatrium ( $NaHS$ ) niederschlägt und den Niederschlag auswäscht. Eine solche saure Lösung wird erhalten durch Auflösen von Grauspießglanzerz ( $Sb^2S^3$ ) oder von Antimonoxyd ( $Sb^2\Theta^3$ ) in heißer concentrirter Salzsäure; um dieselbe mit Wasser verdünnen zu können, ohne daß sich Algarothpulver oder Antimonoxydchlorür ( $Sb^2Cl^6 + Sb^2\Theta^3$ ) als weißes Pulver niederschlägt, verblümt man mit einer concentrirten Kochsalzlösung.

Man kann auch auf dieselbe Art eine angesäuerte Lösung von Brechweinstein (weinsaures Antimonoxydkali),  $\overline{T}Sb^2\Theta^3 + \overline{T}K^2\Theta$ , niederschlagen.

Das Fünffach-Schwefelantimon oder Antimonulfid ( $Sb^2S^5$ ) erhält man durch Fällen des Antimonpentachlorids ( $Sb^2Cl^{10} = SbCl^5$ ) durch Schwefelwasserstoff oder durch Versetzen einer Lösung des Antimonulfid-Schwefelnatriums (Schlippesches Salz) mit einer Säure, z. B. Chlornwasserstoffsäure, wobei unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff das Antimonulfid als schön orangeroths Pulver sich niederschlägt.

Das Schlippe'sche Salz wird erhalten, indem man feingepulvertes Grauspießglanzerz mit Natronlauge und Schwefel kocht, filtrirt und eindampft, wobei das Salz in farblosen oder gelblichen regelmäßigen Tetraëdern krystallisirt.

Das Antimonorange kann auf den Geweben erzeugt werden, indem man eine Lösung des Schlippe'schen Salzes (zum Behufe des Druckens vorher verdicke) auf die Faser bringt, wenn nöthig trocknen läßt und dann durch ein schwach mit Schwefelsäure oder Chlornwasserstoffsäure angesäuertes Bad durchnimmt.

Das Antimonorange hat, wie das Schwefelarsen (jedoch weniger als dieses),

die Eigenschaft, durch schwach alkalische Flüssigkeiten (warme Seifenbäder) aufgelöst und vom Gewebe abgezogen zu werden.

Seit einigen Jahren ist es gelungen, eine besondere Modification des Antimon-sulfür ( $\text{Sb}^2\text{S}^3$ ) zu erzeugen, welche nicht orangeroth, aber rein roth ist; es ist dies der sogenannte Antimonzinnober.

Der Antimonzinnober wird dargestellt durch die Reaction eines löslichen unterschwefligsauren Salzes auf eine verdünnte Lösung von Antimonchlorür.

Als unterschwefligsaures Salz kann man das Natron, das Kalz- oder das Eisenorydulsalz, nach einer der bekannten Methoden dargestellt, gebrauchen. Das Antimonchlorür wird, wie gewöhnlich, durch Auflösen von Grauspießglanzerz ( $\text{Sb}^2\text{S}^3$ ) oder unreinem Antimonoryd ( $\text{Sb}^2\text{O}^3$ ) in Salzsäure dargestellt. Es ist vortheilhaft, keine allzusaure Lösung von Antimonchlorür ( $\text{Sb}^2\text{Cl}^4$ ) anzuwenden und sie mit Salzwasser zu verdünnen, wenn sie zu concentrirt sein sollte.

Man gießt unter beständigem Umrühren das Antimonchlorür in die Lösung des unterschwefligsauren Salzes. Es entsteht zuerst ein weißer Niederschlag, welcher sich aber alsobald auflöst; man gießt so lange Antimonchlorür hinzu, bis der Niederschlag sich nur noch mit Mühe löst, oder bis eine geringe Menge davon ungelöst bleibt.

Die so erhaltene Mischung ist klar und farblos; man erwärmt sie nun nach und nach, indem man Wasserdampf einleitet.

Sehr bald trübt sich die Flüssigkeit, es bildet sich eine unlösliche, sehr fein vertheilte Verbindung, welche zuerst rein gelb, dann gelbröthlich, orange, orangeroth, endlich rein roth wird; bei diesem Zeitpunkt hört man mit Erwärmen auf und kühlt selbst die Flüssigkeit durch Zugießen von kaltem Wasser ab. Der unterdessen hochroth gewordene Körper setzt sich ab. Er ist der Antimonzinnober, welcher noch gewaschen und schließlich getrocknet wird.

Der Antimonzinnober ist eine in der Delmalerei mit Vorthail zu gebrauchende Farbe. In der Färberei und Druckerei wird er bis jetzt nicht verwendet.

Die Mennige,  $\text{Pb}^2\text{O}^4 = \text{Pb}^2\text{O}^2 + 2\text{Pb}^2\text{O}$ .

Die Mennige, diese schöne hochorangerothe Farbe, kann als eine Verbindung von Bleisuperoryd ( $\text{Pb}^2\text{O}^2$ ) mit 2 Aeq. Bleioryd ( $\text{Pb}^2\text{O}$ ) angesehen werden. Man unterscheidet zwei Sorten Mennige.

a) Die gewöhnliche Mennige, welche durch gelindes Rösten von reinem Blei im Reverberir- oder Flammofen erhalten wird. Das Blei geht durch Drydation zuerst in gelbes Bleioryd (Massicot, Neugelb, Königs-gelb) über. Die Hitze darf nie so gesteigert werden, daß das Dryd schmilzt und sich in Bleiglätte (Lithargyrum) verwandelt.

Bei oxydirender Flamme und gesteigerter Hitze, welche aber nie dunkle Rothglüh-hitze übersteigen darf, nimmt der Massicot noch Sauerstoff auf und verwandelt sich endlich in Mennige. Diese wird gepulvert, geschlämmt und getrocknet.

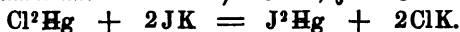
b) Die feine Mennige oder Drangemennige wird durch Rösten von Bleiweiß bei oxydirender Flamme und kaum zur Rothglüh-hitze gesteigerter Temperatur hervorgebracht.

Dabei entweicht Kohlen-säure und das Bleioryd nimmt zugleich Sauerstoff auf. Die Drangemennige ist loderer als die gewöhnliche Mennige und bestzigt eine feurigere Farbe. Durch Schlämmen wird sie sortirt.

Obgleich die Mennige für die Krystallglasfabrikation und für Delanstriche eine große Bedeutung hat, wird sie in den Druckereien beinahe nie verwendet.

Das Quecksilberjodid,  $J^2Hg$ .

Diese prachtvoll scharlachrothe Farbe wird leicht erhalten durch Zerreiben von Quecksilber mit Jod, oder durch doppelte Zersetzung von Lösungen gleicher Äquivalente von Sublimat und einem löslichen Jodür, z. B. Jodkalium:

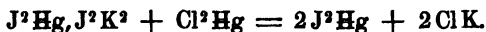


Sublimat Jodkalium Jodquecksilber Chlorkalium

Das Quecksilberjodid ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, in Jodkalium und in Sublimatlösung. Schnell erhitzt, sublimirt es in gelben Blättchen, welche nach einiger Zeit oder durch die geringste Berührung wieder roth werden.

Aus heißen Lösungen niedergeschlagen, ist es auch zuerst gelb und wird erst nach einiger Zeit roth.

Man hat mehrmals vorgeschlagen, das Quecksilberjodid in der Druckerei zu verwenden; z. B. es mit Eiweiß topisch aufzudrucken oder auch eine verdickte gefärbte Lösung von  $J^2Hg$  in  $J^2K^2$  aufzudrucken, trocknen zu lassen und das Gewebe dann durch ein Sublimatbad durchzunehmen. Dabei wird zu gleicher Zeit das gelöste und das durch doppelte Zersetzung entstandene Quecksilberjodid auf der Faser befestigt:



So schön die Muster auch waren, hat die Anwendung doch keinen Eingang gefunden, weil das Quecksilberjodid sich langsam, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, verflüchtigt und vom Gewebe nach einiger Zeit verschwindet.

Der Zinnober, Quecksilberzinnober, Quecksilbersulfid,  $HgS$ .

Der Zinnober, diese prachtvoll rothe, solide Farbe wird theils auf trockenem Wege durch Sublimation, theils auf nassem Wege (sogenannter Vermillon) dargestellt.

a) Der sublimirte Zinnober wird auf folgende Art erhalten:

Man zerreibt 100 Theile Quecksilber mit 16 bis 18 Theilen zu grobem Sande gepulverten Schwefel, theils kalt (Methode von Idria), theils mit Beihülfe von Wärme (holländische Methode), bis sich schwarzes Schwefelquecksilber, sogenannter Aethiops, gebildet hat.

Der Aethiops wird dann in irdenen Gefäßen oder, wie in Idria, in gußeisernen Töpfen, deren Helm aber Irdenwaare ist, sublimirt. Man erhitzt zuerst auf  $160^\circ$  Centigrad und steigert dann die Temperatur auf  $475^\circ$ , wobei die Sublimation stattfindet.

Der noch braunroth aussehende, in dicken krystallinischen Krusten angelegte Zinnober wird nun sortirt, fein gemahlen, geschlämmt, wieder sortirt, endlich getrocknet und verpackt.

b) Um Zinnober auf nassem Wege zu bereiten, hat man eine Menge Vorschriften. Im Grunde haben sie Alle das gemein, daß Quecksilber mit einem alkalischen Polysulfuret (Schwefelleber,  $Na^2S^5$ ,  $K^2S^5$ , oder gelbes Schwefelammonium) anhaltend bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur geschüttelt oder zerrieben wird.

Statt dem Polysulfuret kann man natürlich auch fein gepulverten Schwefel und kaustische Alkalien, welche nach und nach Polysulfurete bilden, anwenden.

Nach Brunner werden 300 Quecksilber, 114 Schwefel, 75 geschmolzenes Aegali und 400 bis 450 Wasser bei  $45^{\circ}$  Centigramm behandelt. Das verdunstete Wasser muß stets ersetzt werden. Die Farbe ist zuerst schwarz, dann braunroth; man mäßigt bei diesem Punkte die Temperatur und die Masse wird nun schnell feurigroth.

Man wäscht den Zinnober sorgfältig mit lauem Wasser und behandelt ihn nachher (nach dem Vorschlage von Fuchs) mit sehr stark verdünnter Salpetersäure, um der Farbe mehr Feuer und Beständigkeit zu geben. Hierauf wird wieder gewaschen, endlich langsam getrocknet. Die Mutterlaugen sollen nicht weggeschüttet werden, denn sie enthalten eine Doppelverbindung von Schwefelquecksilber mit Schwefelalkalien, woraus Schwefelquecksilber wieder zu gewinnen ist.

300 Quecksilber liefern 328 bis 330 Zinnober von feuriger Farbe. Der Zinnober wird manchmal in der Druckerei angewandt. Man verbißt mit Eiweiß, druckt auf und befestigt durch Dämpfen.

Die rothen Eisenfarben, welche theils aus wasserfreiem Eisenoxyd, theils aus einem Gemenge desselben mit Thon bestehen.

Je nach der Zusammensetzung und der Allance führen sie verschiedene Namen: Colcothar, Caputmortuum, Engelroth, Englischroth, Preussischroth, rother Ocker; Würnbergerroth, Röthel, Almagra, Indischroth, Bandykroth, Eisenmennige u. s. w.

Es giebt Eisenerze, wie Hämatit, rother Glaslopf, rothe Ockerarten, welche fein zerrieben, an und für sich eine ziemlich reine und anwendbare rothe Farbe liefern.

Beim Glühen von Eisenvitriol oder von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd (Schlamm der Alaunsiedereien) erhält man den Colcothar oder das Englischroth. Dasselbe bildet den Retortenrückstand (Caputmortuum) der Nordhäuser Schwefelsäurefabrikation.

Je höher die Temperatur, um so dunkler wird die Farbe des Eisenoxyds, um so mehr spielt sie in das Violette über.

Die hellrothen Allancen werden gewöhnlich durch das Brennen oder Glühen von gelben oder braunen Eisenoedern (Thoneisenhydrate) erzeugt. Sie können von 5 bis 40 Proc.  $\text{Fe}^2\text{O}^3$  enthalten.

Die Eisenmennige ist ebenfalls ein thoniges Eisenoxyd, welches aber von 67 bis 85 Proc.  $\text{Fe}^2\text{O}^3$  enthält.

Die feinen Eisenrothe werden manchmal in der Rattundruckerei zum topischen Aufdruck mittelst Eiweiß benutzt.

Es giebt zwar noch eine gewisse Anzahl mineralischer Verbindungen, welche eine mehr oder weniger schöne rothe Farbe besitzen, wie z. B.

Das Kupferoxydul ( $\text{Cu}^2\text{O}$ ), welches als Rothkupfererz in der Natur vorkommt und sowohl auf trockenem (durch Glühen von Kupferoxyd,  $\text{CuO}$ , mit fein zerkleinertem Kupfer) als auch auf nassem Wege erhalten wird durch Reduction eines Kupferoxydsalzes mittelst Trauben- oder Milchsüßers unter dem Einfluß von Alkalien.

Es ist carminroth (aber ohne Glanz) und wird nur in der Glasmalerei verwendet. Das rothe Quecksilberoxyd,  $\text{HgO}$ .

Der Cassius'sche Purpur, durch Füllen einer Chlorgold- ( $\text{Cl}^6\text{Au}^2$ ) Lösung mittelst einer Lösung von Zinnesquichlorür ( $\text{SnCl}^3$ ) erhalten.

Wird auch nur in der Glasmalerei angewandt.

Das Kobaltröth, durch Glühen von, mit einer verdünnten Lösung von Kobaltnitrat befeuchteten, Magnesia erhalten.

Es ist eine rosenrothe Farbe.

Das Zinnroth, auch Pinkcolor benannt, eine sehr beständige rosenrothe Farbe, welche auf folgende Art bereitet wird:

1 Kilogramm Zinn wird durch Salpetersäure in Metazinnsäure ( $\text{SnO}^2$ ) verwandelt. Das Product wird mit einer Lösung von 180 Gramm doppelt chromsauren Kalis ( $\text{Cr}^2\text{O}^6, \text{K}^2\text{O}$ ) in 1 Liter Wasser versetzt und 2 Kilogramm Kreide, sowie 1 Kilogramm reiner Quarzsand hineingerührt.

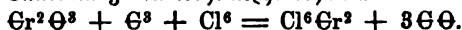
Der so erhaltene ziemlich feste Brei wird getrocknet und in einem hessischen Tiegel stark geglüht. Das Product wird zerrieben, mit etwas trockenem kohlensauren Natron vermischt, wieder geglüht, dann zermahlen, gewaschen und getrocknet.

Diese Farbe dient hauptsächlich, um auf Fayence oder Majolica unter der Glasur durchs Brennen eine schöne blutrothe Färbung hervorzubringen. Sie könnte aber auch zum topischen Druck auf Geweben verwendet werden.

#### IV. Violette und blaue Mineralfarben.

Violette Mineralfarben fehlen bis jetzt beinahe gänzlich.

Man besitzt wohl das wasserfreie Chromsesquichlorid,  $\text{Cr}^2\text{Cl}^6$ , welches durch die Einwirkung bei Rothglühhöhe von trockenem Chlor auf mit Kohle vermischem Chromoxyd unter Entwicklung von Kohlenoxyd erhalten wird:



Es ist blättrig, von sehr schöner pfirsichblüthrother Farbe und löst sich nach und nach, wenngleich äußerst langsam, in Wasser, eine grüne Lösung bildend.

Diese Eigenschaft, mehr noch als die Schwierigkeit seiner Darstellung stehen seinem Gebrauche als Farbstoff im Wege.

Auf der Wiener Ausstellung 1873 war ein violettes Ultramarin von schöner Alliance ausgestellt. Die Natur und Zusammensetzung dieses Farbstoffes, welcher, wenn er wirklich ultramarinartiger Natur ist, in der Druckerei eine bedeutende Verwendung finden wird, sind bis jetzt aber noch gänzlich unbekannt; auch weiß man noch nichts über seine Darstellungsmethode.

Die meisten bis jetzt benutzten mineralischen Violette werden durch Mischungen von Blau mit rein rothen und besonders mit purpurrothen Farben hervorgebracht. Man muß hierbei alle ins Grünliche ziehende Blau und ins Orange schattirende Roth vermeiden, welche durch ihre Mischungen Braun statt Violett erzeugen.



## Blaue Mineralfarben.

## 1. Das Ultramarin.

Ein der Essigsäure und einer kochenden Alaunlösung widerstehendes, prachtvolles Ultramarin kommt in der Natur, in dem Lapis Lazuli, vor. Da dies Mineral ziemlich selten ist, war ehemals der Preis des Ultramarins ein sehr hoher. Heut zu Tage werden aber ungeheure Quantitäten Ultramarin künstlich fabricirt und zwar mit wenig kostspieligen Materialien, so daß das Ultramarin, trotz seiner Schönheit, einer der wohlfeilsten blauen Mineralfarbstoffe geworden ist.

Das künstliche Ultramarin wird, wie bekannt, dargestellt durch Glühen einer Mischung:

1. Von Kaolin, schwefelsaurem Natron und Kohle. Die Temperatur muß ziemlich hoch gesteigert werden. Das Rohproduct ist grünes Ultramarin, welches nach Zermahlen, Waschen und Trocknen in den Handel gebracht werden kann. Das grüne Ultramarin, mit Schwefel vermischt und auf eine Temperatur erhitzt, daß der Schwefel abbrennt und sich schweflige Säure bildet, verwandelt sich in ein hellblaues Ultramarin, welches 6 bis 8 Proc. Schwefel enthält.

2. Von Kaolin, schwefelsaurem Natron und Kohle mit Zusatz von kohlen-saurem Natron und Schwefel. Die Temperatur muß viel niedriger gehalten werden. Das Rohproduct ist ebenfalls grün, aber so porös, daß es mit der größten Leichtigkeit sich oxydirt; darum findet man auch in den Tiegeln nach dem Erkalten des Ofens in der Regel ziemlich viel blaues Ultramarin. Durch Abrüsten mit Schwefel des gepulverten, gewaschenen und wieder getrockneten Rohproducts entsteht ein prachtvoll blaues, sehr reiches Ultramarin, welches von 10 bis 12 Proc. Schwefel enthält.

Das nach diesen zwei Methoden bereitete Ultramarin widersteht schlecht einer heißen Alaunlösung.

3. Von Kaolin, sehr feinem Kiesel sand (Infusorienerde), Kohle, kohlen-saurem Natron und Schwefel. Das Rohproduct ist immer blau und zwar blauviolett. Das daraus dargestellte Ultramarin ist um so violetter und widersteht um so viel besser der Alaunlösung, als es mehr Kieselsäure enthält. Diese Bereitungsart ist viel schwieriger, als die zwei anderen, weil die Mischung sehr leicht zusammensintert und sich verschlackt.

Es kommen im Handel sehr viele verschiedene Sorten Ultramarin vor. Nach ihrer Nuance unterscheidet man sie in:

- a) Grüne oder blaugrüne Ultramarine von mattem Ansehen.
- b) Hellblaue Ultramarine mit leicht grünlichem Schein, welche viel Glanz besitzen.
- c) Rein- und tiefblaue Ultramarine. Sie sind gewöhnlich nicht in äußerst feines Pulver verwandelt.
- d) Violett oder röthlichblaue Ultramarine.

Ein gutes Ultramarin wird, in Wasser gelegt, sehr rasch zerfallen und einen unfühbaren Schlamm geben; mit dem Finger auf Papier gestrichen, soll es einen langen, völlig deckenden Streifen mit glatter Oberfläche bilden. Die äußerst feine Zerkleinerung ist für gewisse Anwendungen, z. B. zum Bläuen der weißen Gewebe, für die Walzendruckerei u. s. w., ganz unerlässlich. Ein gröbliches Ultramarin

rigt die Cylinder sowie die Abstrichmesser, verschmiert die Gravirung und drückt sich schlecht und ungleichförmig auf.

Das Ultramarin wird beinahe immer mit farblosem Eihnereweiß, manchmal mit Casein oder Lactarin auf den Geweben befestigt.

Es darf nie mit sauren Körpern oder Flüssigkeiten in Berührung kommen, weil diese es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff mehr oder weniger schnell zerstören; dagegen wird es von alkalischen Flüssigkeiten durchaus nicht verändert.

Die größere oder geringere Widerstandsfähigkeit gegen Alaun hat man besonders bei der Anwendung des Ultramarins zum Bläuen des Maschinenpapiers zu beobachten.

Die Nuance von mehreren Ultramarinsorten beobachtet man am besten, indem man von der einen Sorte eine größere Portion ausbreitet und dann von der anderen Sorte eine Messerspitze voll in die Mitte auflegt, hierauf das Ganze mit einem polirten Körper, z. B. einer Glasscheibe, platt drückt; die Probe wird nachher in umgekehrtem Sinne wiederholt. Die geringsten Unterschiede können auf diese Art erkannt werden.

Die Ergiebigkeit einer Sorte Ultramarin kann durchaus nicht nach dem Aussehen beurtheilt werden; es giebt ganz helle Sorten von ausgezeichneter Deckkraft und wieder dunkle von großer Feinheit. Durch die Zumischung zu einem gewissen constanten Gewichte Ultramarins, von 5, 10, 15 u. Mal diesem Gewichte eines weißen Pulvers, z. B. Alabaster oder Barytweiß (Blanc fixe), kann die Ausgiebigkeit, durch den Vergleich der Färbung der so erhaltenen Mischungen, bestimmt werden.

Zu einem solchen Versuche dürfen aber weder Zink- noch Bleiweiß gebraucht werden, weil dieselben verändernd auf das Ultramarin einwirken.

Am zweckmäßigsten ist es jedoch, einen eigentlichen Fabriksversuch zu machen, indem man das Ultramarin in drei Nuancen aufdruckt.

Die dunkle wird durch Einrühren von 250 Gramm Ultramarin, die mittel-dunkle von 120 Gramm, die hellen von 25 Gramm Ultramarin, jedesmal in 1 Liter gehörig, concentrirte Eihnereweißlösung bereitet.

Das mit diesen drei Farben bedruckte Gewebe wird nun in drei Theile geschnitten. Der eine bleibt wie er ist, der zweite wird durch kochendes Wasser gezogen, der dritte wird gedämpft.

Der Vergleich der so erhaltenen Muster mit correspondirenden Normalmustern erlaubt auf das Bestimmteste, die Güte der untersuchten Probe Ultramarins zu beurtheilen.

## 2. Die Kobaltblau.

Es giebt deren mehrere Arten.

a) Die Smalte oder Kobaltglas ist ein mit reinem Kobaltoxyd intensiv blau gefärbtes weiches Kaliglas, welches bei starker Hitze geschmolzen, in Wasser abgeschreckt, hierauf gepocht oder zermahlen, durch Schlämmen in drei Sorten (dunkle, mittel und ganz helle) getrennt, schließlich getrocknet wird.

Die Smalte ist eine schöne, dauerhafte, aber weil glasartig, wenig bedeckende

Farbe; früher wurde sie viel zum Bläuen der Leinwand, der Baumwollgewebe und des Papiers (wo sie die Metallfedern bald stumpf machte) benutzt, aber in diesen Anwendungen ist sie beinahe vollständig durch das Ultramarin verdrängt worden. Man gebraucht sie nur noch als Wasserfarbe bei der Wandmalerei und zum Bläufärben durch Einbrennen von Glas- und Töpferwaaren.

b) Das Lhénaardblau, Königsblau, Kobaltblau, Kobaltultramarin. Die Grundlage dieses schönen Blaes ist Alaunerde und Kobaltoxyd, theils rein, theils mit Phosphorsäure oder Arsensäure verbunden. Manchmal setzt man ein wenig Zinkoxyd oder ein zerseßbares Zinksalz hinzu, um den röthlichen Schein zu vermindern.

Es ist ebenfalls eine sehr dauerhafte Farbe, welche zu jeder Art Malerei gebraucht werden könnte, jedoch wird sie jetzt nur noch in der Keramik verwendet.

o) Das Coeruleum.

Das Coeruleum, ein auf feurigem Wege bereitetes saures zinnsaures Kobaltoxyd,  $3(\text{SnO}^2, \text{CoO}) + \text{SnO}^2$ , gewöhnlich mit etwas Gyps oder Maaister vermischt, ist eine gut deckende Oel- und Aquarellmalersfarbe von hellblauer, ein wenig ins Grünliche spielender Nuance, welche bei künstlichem Lichte nicht violett erscheint. Sie widersteht den Atmosphärcilien, den Alkalien und der Essigsäure, wird aber durch Säuren gelöst.

### 3. Das Molybdänblau, mineralischer Indigo.

Das Molybdänblau ist molybdänsaures Molybdänoxyd ( $4\text{MoO}^3 + \text{MoO}^2$ ) und wird durch Reduction der Molybdänensäure,  $\text{MoO}^3$ , erhalten.

Man hat versucht, es auf den Spinnfasern zu befestigen.

Die intensivste dunkelblaue Farbe, welche eine Verbindung von molybdän-saurem Molybdänoxyd mit molybdän-saurem Zinnoxyd ist, wird erhalten, wenn Seide mit einer concentrirten Lösung von molybdän-saurem Ammonial imprägnirt, nachher abgetrocknet, in einem warmen salzsauren Bade durchgenommen und ohne in Wasser auszuwaschen, in einem Zinnchlorür- ( $\text{SnCl}^2$ ) Bade die blaue Farbe hergestellt, nachher aber alsbald in Wasser rein ausgewaschen und abgetrocknet wird.

Helleres Blau in verschiedenen Abstufungen bis in ein schönes bläuliches Hellaschgrau übergehend, wird erhalten, wenn die concentrirte Lösung von molybdän-saurem Ammonial mit Wasser verdünnt wird.

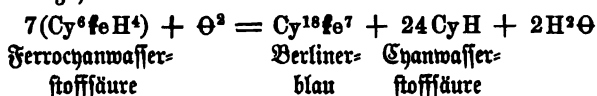
Die so dargestellten Molybdänblau zeichnen sich durch große Dauerhaftigkeit gegen Licht und Luft aus.

Auf Baumwolle gelingt das Färben mit Molybdänblau viel schwieriger, als auf Seide. Man brachte kein sattes Blau hervor; man suchte nicht nur Molybdän-säure, aber auch Phospho-Molybdän-säure auf der Faser zu befestigen und nachher mit Zinnchlorür zu reduciren, erhielt aber immer nur blaugraue Farben.

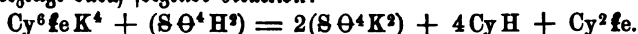
Auf noch größere Hindernisse stieß man, als man das Molybdänblau als Druckmuster erzeugen wollte, und die Hoffnung, mit diesem Blau die mannigfaltigen Druckartikel, die bisher nur mit Indigo hergestellt wurden, zu fabriciren, hat sich nicht verwirklicht.



Die Ferrocyankwasserstoffsäure ist aber sehr unbeständig. An feuchter Luft, besonders bei erhöhter Temperatur, oxydirt sie sich sehr leicht, verliert Cyanwasserstoffsäure und geht in Berlinerblau über:



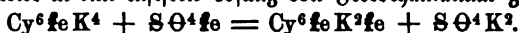
Wird ein inniges Gemenge von Ferrocyankalium und einer Säure (z. B. Weinstein säure) mit Wasserdämpfen behandelt, ohne daß Sauerstoff zutreten kann, so wird sogleich viel Cyanwasserstoffsäure ausgetrieben und es erzeugt sich eine unlösliche weiße Verbindung. Man glaubte lange, diese sei das Eisencyanür,  $\text{Cy}^2\text{Fe}$ , erzeugt durch folgende Reaction:



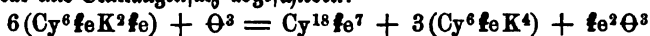
Die weiße Verbindung ist aber ein Doppelsalz, in welchem die Hälfte des Kaliums durch  $\text{Fe}$  (ferrosium) ersetzt ist und welches folgende Zusammensetzung hat:

$$\text{Cy}^6\text{Fe}[\text{K}^2\text{Fe}].$$

Diese Verbindung wird auch erhalten, wenn man eine siedende Lösung von reinem Eisenvitriol in eine luftfreie Lösung von Ferrocyankalium gießt:

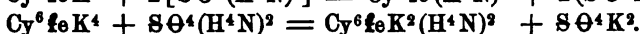


Dieser Körper besitzt ebenfalls die für die technischen Anwendungen sehr günstige Eigenschaft, unter dem Einfluß von Sauerstoff, Chlor, chromsaurem Kali, überhaupt von oxydierenden Körpern in Berlinerblau überzugehen. Dabei wird Eisenoxydhydrat und Blutlaugensalz abgeschieden:



In diesen Reactionen findet sich die Erklärung der Bildung des Dampfblaus und des Dampfgrüns; in diesem letztern Falle wird zugleich mit dem Blau auch Gelb auf dem Gewebe erzeugt und befestigt.

Wird eine concentrirte heiße Lösung von Ferrocyankalium mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammoniak versetzt, so schlägt sich beim Erkalten schwefelsaures Kali nieder und es bildet sich Ferrocyanammonium,  $\text{Cy}^6\text{Fe}(\text{H}^4\text{N})^4$ , oder ein Doppelsalz  $\text{Cy}^6\text{FeK}^2(\text{H}^4\text{N})^2$ , nach folgenden Gleichungen:



Das Ferrocyanammonium in wässriger Lösung erhitzt, oder den siedenden Wasserdämpfen ausgesetzt, zersetzt sich in Cyanammonium und es verbleibt eine Cyaneisenverbindung, welche durch Oxydation in Berlinerblau übergeht.

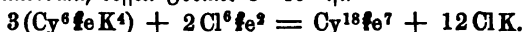
Diese Reaction erlaubt, Dampfblau ohne die Beihülfe einer freien organischen oder mineralischen Säure zu erzeugen.

Durch Doppelzersetzung von Ferrocyankalium mit einem löslichen Eisenoxydsalz erhält man das eigentliche Berlinerblau als dunkelblauen Niederschlag, welcher aber stets, selbst nach sorgfältigem Auswaschen, mehr oder weniger Ferrocyankalium enthält.

Gießt man z. B. das Eisenoxydsalz nach und nach in einen Ueberschuß von Ferrocyankaliumlösung, so erhält man wohl einen reichlichen dunkelblauen Niederschlag, welcher in der Mutterlauge unlöslich ist. Wird er aber mit reinem (nicht

salzhaltigem) Wasser ausgewaschen, so fängt er nach und nach an, sich zu lösen und die Lösung wird am Ende eine vollständige. Es ist dies das lösliche Berlinerblau, dessen Zusammensetzung durch die Formel  $Cy^6 Fe K^2 Fe^2$  ausgedrückt wird.

Verfährt man umgekehrt, das heißt, gießt man die Ferrocyantaliumlösung in einen Ueberschuß des Eisenoxydsalzes, so erhält man das auch in reinem Wasser unlösliche Berlinerblau, dessen Formel  $C^{18} Fe^7$  ist:

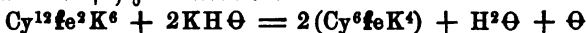


$Cy^{18} Fe^7$  kann auch durch die Formel  $3(Cy^6 Fe), Fe^4$  ausgedrückt werden.

Wird dieses unlösliche Berlinerblau in Pastenform mit krystallisirter Oxalsäure zerrieben, so erhält man eine tiefblau gefärbte Flüssigkeit, welche früher häufig als blaue Tinte oder zum Bläuen der Wäsche angewandt wurde.

Das Berlinerblau des Handels wird auf verschiedene Arten bereitet, gewöhnlich jedoch durch doppelte Zersetzung von Ferrocyantalium mit einem Gemische von Eisenoxydul und Eisenoxysalzen; sehr oft wird dabei auch Alaun zugesetzt, um ein mit mehr oder weniger Thonerde versetztes Berlinerblau zu erhalten, welches je nach den angewandten Bestandtheilen und deren vielartigen Verhältnissen verschiedene Nuancen zeigt.

2. Das Ferricyantalium (rothe Blutlaugensalz) besitzt einen oxydirenden Charakter wegen seiner Tendenz, besonders in Gegenwart von Alkalien, wieder in Ferrocyantalium sich zu verwandeln:



Auf diesem Verhalten des Ferricyantaliums beruhen seine Anwendungen, um weiße Muster auf mit Indigo gefärbten Tüchern wegzuzüßen (wobei der Indigo zu Natin oxydirt wird), um Anilinschwarz und Anilinviolett zu erzeugen und mit den Holzfarben (Roth- und Blauhölzextracten) durch deren Oxydation sattere und lebhaftere Nuancen hervorzubringen.

Durch reducirende Körper wird natürlich das Ferricyantalium mit großer Leichtigkeit in Ferrocyantalium umgewandelt. Dies findet durch den Contact mit vielen organischen Substanzen statt und in der Technik ist in dieser Hinsicht der reducirende Einfluß der Wollfaser nicht außer Acht zu lassen.

Das Ferricyantalium hat in seinem chemischen Verhalten eine große Analogie mit dem Ferrocyantalium.

Unter dem Einfluß verdünnter Säuren in der Kälte bildet sich die Ferricyanwasserstoffsäure,  $Cy^{12} Fe^2 H^6$ ; durch doppelte Zersetzung mit einem Ammoniumsalz, besonders mit schwefelsaurem Ammoniak erhält man Ferricyanammonium,  $Cy^{12} Fe^2 (H^4 N)^6$ , oder vielmehr ein kalihaltiges Doppelsalz, dessen Formel  $Cy^{12} Fe^2 K^2 (H^4 N)^4$  ist.

Die Säure sowie das Ammoniumsalz sind leicht zersetzbar, besonders unter dem Einfluß von feuchter Wärme; es entweichen Cyanwasserstoffsäure oder Cyanammonium und es bleibt ein berlinerblauartiger Rückstand.

Durch doppelte Zersetzung von Ferricyantalium mit einem Eisenoxydsalz erhält man das Turnbullblau,  $Cy^{12} Fe^6$ .

Dieses kann ebenso wie das eigentliche Berlinerblau und in denselben Umständen in einer löslichen und in einer unlöslichen Modification erhalten werden.

Die lösliche Modification (welche stark kalihaltig ist und einen schön violetten Stich besitzt) mit anderen Metallsalzen zusammengebracht, giebt blaue Niederschläge von complicirter Zusammensetzung. Diejenigen, welche mit Zinnorydul und Zinnorydsalzen erhalten werden, zeigen eine blaue Nuance von ausgezeichneteier Reinheit.

Es hat sich übrigens in der Praxis bewährt, daß, um rein blaue Tinten von großer Schönheit und Glanz, welche weder ins Graue noch ins Violette oder Grüne spielen, zu erzeugen, die Intervention von Zinnsalzen von großem Nutzen ist.

Man weiß, daß eine Lösung von Ferricyanalkalium mit einer Lösung von Eisenorydsalzen keinen Niederschlag, sondern nur eine dunkelgrün röthliche Flüssigkeit giebt.

Der Zusatz einer reducirenden Substanz, welche sie auch sein mag (z. B. schweflige Säuren, phosphorige Säuren, unterschwefligsaures Natron, Zinnchlorür) bewirkt sogleich einen blauen Niederschlag, entweder, weil das Ferricyanalkalium zu Ferrocyanalkalium oder das Eisenorydsalz zu Eisenorydsulfid reducirt wird. Bei Anwendung von Zinnchlorür hat der erzeugte Niederschlag die reinste und schönste Nuance.

Dieses zinnhaltige Cyanblau kann, wie die andern Blau, in löslicher und in unlöslicher Modification erhalten werden.

Um Berliner- oder Turnbullblau auf den Gespinnstfasern zu erzeugen, kann man auf zweierlei Arten verfahren.

Entweder beizt man das Zeug mit Eisenorydhydrat oder mit einem basischen Eisenorydsalz (mit oder ohne Intervention von Zinnbeize) und färbt dann in einem angesäuerten Bade von Ferrocyanalkalium aus (welchem man in gewissen Fällen eine mehr oder weniger bedeutende Quantität von Ferricyanalkalium zusetzt).

Die in Freiheit gesetzte Ferrocyanwasserstoffsäure reagirt direct auf das Eisenoryd, damit Berlinerblau und Wasser bildend.

Oder man imprägnirt oder bedruckt das Gewebe mit Ferrocyanwasserstoffsäure (mit oder ohne Ferricyanwasserstoffsäure), das heißt, mit einem Gemische von Ferro- und Ferricyanalkalium mit einer stärkeren Säure und bewirkt deren Zerlegung durch heiße Wasserdämpfe, worauf man noch durch Drydation das Hervortreten der blauen Nuance befördert.

Wolle wird blau gefärbt, indem man sie zuerst während  $1\frac{1}{2}$  Stunden in einem Bade von Weinstein und Doppeltchlorzinn,  $\text{Cl}^4\text{Sn}$ , ansiedet und hierauf in einem Bade von Ferrocyanalkalium, Ferricyanalkalium und Weinstensäure ausfärbt.

Man fährt mit der Waare in das auf  $35^\circ$  erwärmte Bad ein und erhitzt nach und nach zum Sieden.

Seide wird zuerst mit sogenannter nitroschwefelsaurer Eisenbeize, welche mit Zinnsalz,  $\text{Cl}^2\text{Sn}$ , versetzt ist, lauwarm angebeizt. Man spült in reinem Wasser und färbt in einem leicht säuerlichen Bade von Ferrocyanalkalium aus.

Baumwolle wird gewöhnlich zuerst zwei Mal in einem Bade von zinnsaurem Natron ( $\text{Sn O}^2, \text{Na}^2 \text{O}$ ) von  $3^\circ\text{Bé.}$  durchgenommen, hierauf in einem Bade, welches 12 Theile von concentrirtem salpetersauren Eisenoryd von  $45^\circ\text{Bé.}$ , 1 Theil Zinnsalz und  $1\frac{1}{2}$  Theil Schwefelsäure enthält, gebeizt, hierauf gewaschen, endlich in einem Bade von 2 Theilen Ferrocyanalkalium mit 1 Theil Schwefelsäure ausgefärbt.

Um Dampfblaumuster zu erzeugen, wird das Gewebe von Baumwolle und Wolle in der Regel zuerst mit einer Lösung von zinnsaurem Natron von 6° bis 15° B<sub>é</sub>. gelöst, einige Stunden liegen gelassen, hierauf durch ein schwaches Schwefelsäurebad von 1,5° bis 3° B<sub>é</sub>. durchgenommen, wodurch die Zinnsäure, Sn O<sub>2</sub>, H<sup>2</sup>O, auf der Faser niedergeschlagen wird.

In die verdickte Dampfblaufarbe, welche hauptsächlich aus einem Gemisch von Ferro- und Ferricyanalkalium mit Weinsäure und Oxalsäure (auch Schwefelsäure oder saures schwefelsaures Kali oder schwefelsaure Thonerde) besteht, rührt man gewöhnlich eine gewisse Quantität von Ferrochanzinn (durch doppelte Zersetzung von Ferrocyankalium und Zinnsalz erhalten) in Pasteform ein.

Die so dargestellte Farbe wird auf das zinungebeizte Gewebe aufgedruckt, trocknen gelassen und endlich gedämpft.

Nach dem Dämpfen ist die Farbe der Muster nur bläulich weiß, aber durch Liegen an feuchter Luft oder durch ein Bad von doppeltchromsaurem Kali wird die schön blaue Farbe entwickelt.

Auf nicht mit Zinnoxid präparirten Geweben wird sehr oft das Dampfblau mittelst einer Druckfarbe, welche hauptsächlich Ferro- oder Ferricyanammonium oder die dasselbe erzeugenden Salze enthält, hervorgebracht.

Um das Dampfblau in Dampfgrün zu verwandeln, setzt man ihm Dampfgegelb hinzu, welches aus Gelbholz, Quercitron oder Gelbbeerenextract mit Thonerde oder Zinnoxidsalzen (Perchlorzinn) vermischt besteht.

Indessen kann man auch mit Ferrocyankalium und Chromoxydsalzen ein in manchen Fällen gut anwendbares Dampfgrün (das sogenannte Havranekgrün) erhalten. Es hat zur Grundlage das Ferrocyanchrom.

Diese Dampfdruckfarbe wird bereitet, indem man in 24 Theilen heißen Stärkekleister

- 1 Theil Ferricyankalium,
- 4 Theile Ferrocyankalium,
- 2 " Chromalaun oder ein anderes Chromoxydsalz,
- 9 " Ferrochanzinnpaste

einrührt und nach dem Erkalten noch 1 Theil gepulverte Weinsäure in der Farbe auflöst.

Es kommen im Handel viele Sorten mehr oder weniger gemengte Cyaneisenblaue vor, welche unter verschiedenen Namen (Berliner-, Pariser-, Mineral-, Hamburger-, Fingerhutblau u. s. w.) bekannt sind. Die schönsten derselben könnten, in feinstes Pulver verwandelt, zum topischen Druck auf Geweben verwendet werden; nur dürfte das Fixierungsmittel keine alkalische Reaction haben, da die Alkalien mehr oder weniger schnell die Cyaneisenblaue zerstören.

## V. Grüne Mineralfarben.

Die grünen Farben können in zwei Kategorien getheilt werden:

a) Die einfachen Grüne, welche aus Verbindungen bestehen, deren natürliche Farbe die grüne ist, wie z. B. das Berg-, Scheele'sche-, Schweinfurtergrün, das Chromoxyd, das Rinnmann'sche Grün.



b) Die gemischten Grüne, welche durch die Mischung von gelben und blauen Farben erhalten werden, wie z. B. die sogenannten grünen Zinnober, welche aus Berlinerblau und Chromgelb bestehen, das Laub-, Del-, Resedagrün u. s. w.

In erster Linie unter den einfachen Mineralgrün stehen die Kupferfarben, welche zum Theil arsenhaltig, zum Theil nicht arsenhaltig sind.

Unter diesen letzteren haben wir kurz zu erwähnen:

Das natürliche Berggrün, welches nichts anderes als feingepulverter Malachit, ein in der Natur vorkommendes Mineral, dessen Formel  $\text{CO}_2, \text{CuO} + \text{CuO}, \text{HO}$ , das heißt ein wasserhaltiges basisches, kohlen-saures Kupferoxyd ist.

Das künstliche Berggrün, welches gewöhnlich Kupferoxydhydrat mit einem Ueberschuß von Kalk und kohlen-saurem Kalk ist.

Den Grünspan, ein basisch-essigsäures, wasserhaltiges Kupferoxyd.

Unter den arsenhaltigen Grün sind anzuführen:

Die mehr oder weniger basischen arsenig-sauren Kupferoxyde, welche je nach ihrer Bereitungsart, wodurch die Nuance modificirt wird, unter folgenden Namen im Handel vorkommen:

Braunschweigergrün,

Neuwiedergrün, wovon man drei Arten unterscheidet,

Mineral- oder Scheele'sches Grün.

Die zugleich arsenige Säure und Essigsäure enthaltenden Grüne, wovon das bekannteste das Schweinfurtergrün ist, dessen Zusammensetzung durch die Formel  $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^3, \text{CuO} + 3(\text{As}^3\text{O}^3, \text{CuO})$  ausgedrückt wird.

Natürlich sind alle diese grünen Farben, besonders die arsenhaltigen, sehr giftig. Obgleich sie als Maler- und Delfarbe ziemlich bedeutende Anwendungen haben, sind die meisten derselben für die Gespinnstfasern nie benutzt worden. Der Hauptgrund davon ist, daß sie durch kochend heiße Wasserdämpfe unvortheilhaft verändert und durch den Schwefelgehalt des Färbner- und Bluteiweißes geschwärzt werden. Indessen ist doch das Schweinfurtergrün wegen seiner prächtigen, ausgezeichnet glänzenden und selbst bei künstlichem Licht feurig Grün erscheinenden Farbe häufig auf leichten Geweben, wie Tarlatanés, Mousselines, man kann nicht sagen befestigt, sondern einfach aufgeklebt worden.

Hätte man zum topischen Druck der mit Schweinfurtergrün gefärbten Muster Eiweiß gebraucht, welches durch Dämpfen dann in den geronnenen und in Wasser unlöslichen Zustand übergeführt worden wäre, so hätte diese Anwendung lange nicht den nachtheiligen Einfluß auf die Gesundheit der solche Zeuge bearbeitenden und tragenden Personen gehabt, welchen sie in der That ausgeübt hat.

Da Albumin aber aus dem oben angeführten Grunde etwas schwierig anzuwenden ist, so wurde das Schweinfurtergrün nur durch Kleister oder Traganthgummi an das Gewebe angeklebt und bei der geringsten Reibung löste es sich als äußerst giftiger und gefährlicher Staub in bedeutenden Quantitäten von der Faser ab.

Mit Recht ist also diese Anwendung gesetzlich in vielen Ländern verboten worden.

Als die am wenigsten gefährliche grüne Kupferfarbe kann das Zinnkupfergrün oder zinn-saure Kupferoxyd angesehen werden, welches durch doppelte Zersetzung

von zinnfaurem Natron mit einem Kupferoxydsalz als ein gelblicher nach und nach durch Auswaschen und Trocknen sich grün färbender Niederschlag erhalten wird.

Unter den nicht kupferhaltigen grünen Farben finden wir den schon erwähnten grünen Ultramarin.

Den manganfauren Baryt, durch Glühen von Mangansuperoxyd mit salpetersaurem Baryt dargestellt, eine weder glänzende, noch sehr beständige grüne Farbe.

Das Kobalt- oder Rinmannsgrün, ein durch sehr starkes Glühen von, mit einem Kobaltsalz benetzten, Zinkoxyd (manchmal unter Zusatz von Alaun) erhaltenes Grün, welches aber weder sehr schön noch gut deckend ist.

Auch haben diese Farben in der Zeugdruckerei noch wenig Verwendung gefunden.

Dies ist jedoch nicht der Fall mit dem eigentlichen Chromgrün, welches in der unter dem Namen Guignetsgrün bekannten Modification in sehr großen Quantitäten zum Zeugdruck benutzt wird.

Das Chromoxyd ( $\text{Cr}^2\text{O}^3$ ) kann theils wasserfrei, theils als Hydrat ( $\text{Cr}^2\text{O}^3, 2\text{H}_2\text{O}$ ) dargestellt werden.

Wasserfrei wird es auf sehr verschiedene Arten erhalten, wie z. B.:

1. Durch starkes Glühen von doppelt chromsaurem Kali; hierbei wird unter Sauerstoffentwicklung die Hälfte der Chromsäure zersetzt, während sich neutrales chromsaures Kali bildet. Das so erzeugte Chromoxyd ist krystallinisch, aber von unansehnlicher, graugrüner Färbung.

2. Durch Glühen von doppelt chromsaurem Kali mit Schwefel, mit Salmiak, oder mit organischen Substanzen. Es entstehen hierbei theils schwefelsaures Kali, theils Chloralium, theils kohlensaures Kali, welche Salze nachher durch Auswaschen entfernt werden. Das so erhaltene Chromoxyd ist dunkelgrün und wird hauptsächlich in der Ceramit zum Malen unter der Glasur des Porzellans verwendet.

3. Durch Glühen von doppelt chromsaurem Ammoniak oder von chromsaurem Quecksilberoxyd; im ersten Falle findet Feuererscheinung statt und das Chromoxyd nimmt die Gestalt aufgerollter Theeblätter an, im zweiten Falle entsteht ein dunkelgrünes Chromoxyd, welches zum Malen von Porzellan über der Glasur dient.

Chromoxydhydrat kann ebenfalls auf verschiedene Arten bereitet werden, wie z. B. durch Zersetzung von grünen oder violetten Chromoxydsalzen mittelst Ammoniak, kohlensaurem Natron oder kochenden kauftischen Alkalien; das so erhaltene Product hat aber eine schmutzige, graugrünliche Farbe.

Das als Pannetier-, Guignet-, Wittlers-, Smaragdgrün bekannte Präparat wird auf folgende Art dargestellt.

In einem eigens dazu construirten Flammofen wird auf dem Herde bei Dunkelrothglühhitze ein Gemenge von 3 Thln. Borsäure mit 1 Theil doppelt chromsauren Kali zusammenschmolzen. Die Masse bläht sich auf, entwickelt viel Sauerstoff und verwandelt sich in eine schön grüne Doppelverbindung von borsau-

rem Chromoxydkali. Diese wird durch kochendes Wasser in Chromoxydhydrat und auflösliches saures borsaures Kali zerlegt; aus dem Waschwasser wird die Borsäure ausgezogen und aufs Neue verwendet. Das Auswaschen muß mit der größten Sorgfalt geschehen, weil sonst das Grün die Verdichtungsmittel coaguliren könnte.

Das so dargestellte Guignetgrün ( $\text{Cr}^2\text{O}^3, 2\text{HO}$ ) muß nun noch in besonderen Apparaten aufs Allerfeinste zerrieben werden, um seiner Tendenz, die Druckwalzen zu verschmieren und sich in deren vertieften Stellen festzusetzen, zu begegnen.

Es wird meistens mit Eiweiß verdickt aufgedruckt und durch Dämpfen befestigt.

Das Guignetgrün ist von sehr schöner Nuance, deckt gut, erscheint auch im künstlichen Lichte unverändert grün, ist luft- und lichtbeständig und wird nur von kochenden concentrirten Säuren angegriffen.

Dem Guignetgrün analog, aber lange nicht so oft verwendet, sind:

Das Arnaudongrün, welches durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 128 Thln. krystallisirtem neutralen phosphorsauren Ammoniak mit 149 Thln. doppelt chromsaurem Kali auf 170 bis 180°, während ungefähr  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunde, bis das Ganze schön grün geworden ist, Auswaschen der Masse mit kochendem Wasser, welches phosphorsaures Kali auszieht, Zerreiben und Trocknen bei mäßiger Temperatur, erhalten wird. Es könnte wohl metaphosphorsaures Chromoxyd sein.

Das Plessygrün. Um es zu bereiten, wird 1 Kg. doppelt chromsaures Kali in 10 Liter kochendem Wasser gelöst; zu der Lösung 3 Liter saurer phosphorsaurer Kalk und  $1\frac{1}{4}$  Kg. Zucker (zur Reduction der Chromsäure) zugefegt und das Ganze 24 Stunden stehen gelassen, hierauf mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

Das Product ist Chromoxydhydrat und phosphorsaures Chromoxyd, gemengt mit phosphorsaurem Kalk.

Das Schnitzergrün wird bereitet, indem man zu 36 Thln. in wenig heißem Wasser aufgelöstem krystallisirtem phosphorsauren Natron 15 Theile gepulvertes doppelt chromsaures Kali und dann zur Reduction noch 6 Theile Weinsäure (oder eine äquivalente Quantität Weinstein) zusetzt, die Reaction abwartet, zum Product etwas Salzsäure zugeibt, wieder stehen läßt, dann zuerst mit kaltem, endlich mit kochendem Wasser auswäscht, pulvert, schlämmt und trocknet.

Aber diese drei Chromgrüne, obgleich von schöner Färbung, besitzen nicht die Intensität und das Deckungsvermögen des Guignet'schen Grüns; es kann in demselben die Phosphorsäure durch Arsensäure ersetzt werden (wodurch jedoch die Farbe den Vortheil der Nichtgiftigkeit einbüßt). Aus neueren Untersuchungen scheint hervorzugehen, daß eine der Bedingungen der Erzeugung eines schön grünen Chromgrüns die langsame Ausscheidung des Chromoxydhydrats aus irgend einer Verbindung ist, was auf mannigfaltige Art durch graduelle Reduction von Chromsäure oder chromsauren Verbindungen am leichtesten geschehen kann.

## VI. Braune Mineralfarben.

Von den verschiedenen als Maler- und Dessfarben ziemlich häufig gebrauchten braunen Farben, wie z. B. die braunen Ocker (welche meistens mit Manganorydhydrat vermischte Eisenorydhydrate sind), die gebrannte Siennaerde, die Ölnische und Casseler Erde oder Bandytsbraun (welche Asphalt oder torfartige bituminöse Substanzen enthalten) u. s. w. sind nur wenige und dazu noch selten zum topischen Druck mittelst Eiweiß auf Geweben verwendet.

Dasselbe gilt auch vom Ferrocyankupfer und vom chromsauren Kupferoxyd, welche intensiv braungefärbte Niederschläge sind und durch doppelte Zersetzung auf der Faser selbst erzeugt werden können.

Dagegen hat das Manganbraun oder Bistre für gewisse Artikel eine ziemlich ausgedehnte Anwendung.

Dieselbe beruht auf folgenden Reactionen:

Wird ein lösliches neutrales Mangansalz mit kaustischen Alkalien (z. B. eine Lösung von Chlormangan mit Kali oder Kalkhydrat) versetzt, so schlägt sich zuerst weißes Manganorydulhydrat ( $MnO, H_2O$ ) nieder. Dieses wird aber an der Luft unter Sauerstoffabsorption sehr rasch in braunes Manganorydulorydhydrat ( $Mn^2O^4 + aq.$ ) und durch oxydirend wirkende Lösungen von unterchlorigsauren Salzen in dunkelbraunes Mangansuperorydhydrat ( $MnO^2, H^2O$ ) verwandelt. Diese Reactionen können auf den Gespinnstfasern hervorgebracht werden, indem man folgende Vorsichtsmaßregeln beobachtet:

Das Mangansalz muß vollständig neutral sein, um dessen Lösung, verdickt oder nicht, auf dem Gewebe ohne Gefahr für dessen Haltbarkeit eintrocknen lassen zu können.

Die alkalische Flüssigkeit, gewöhnlich kaustische Soda ( $NaHO$ ), soll nicht zu verdünnt, warm und kohlenstofffrei angewendet werden.

Die braune Farbe wird schließlich durch Durchnehmen in einer Chlorkalklösung entwickelt.

Man kann auch das mit Chlormangan geklozte Gewebe nach dem Trocknen direct durch ein Chlorkalkbad ziehen, wobei die dunkelbraune Farbe auf der Stelle erzeugt wird. Auf solchen unmangan- oder bistrebraun gefärbten Geweben können mit der größten Leichtigkeit weiße oder hellgefärbte Muster dargestellt werden.

Das Mangansuperorydhydrat ( $MnO^2, H^2O$ ) wird nämlich mit der größten Leichtigkeit durch reducirende Körper, besonders durch schweflige Säure ( $S^2O^2$ ) und durch Zinnsalz ( $Cl^2Sn$ ), in ein farbloses Mangansalz reducirt.

Zinnsalz setzt sich mit  $MnO^2, H^2O$  in lösliches farbloses Chlormangan und unlösliches weißes Zinnorydhydrat um:



Es entstehen also bei der Berührung auf dem Gewebe auf der Stelle weiße Flecken.

Ist aber dem Zinnsalz zugleich ein heller Farbstoff beigemengt (Roth-, Blau-,

Gelbholzextract), so verbindet sich dieser im Entstehungsmomente mit dem Zinnoxydhydrat, einen gefärbten Lack bildend, welcher sich auf dem Gewebe befestigt. Auf diesem entstehen daher statt weißen, rothe, violette oder gelbe Muster.

## VII. Schwarze Mineralfarben.

Obgleich viele Verbindungen der Metalle mit Schwefel schwarze Körper sind, so bildet doch der Kohlenstoff oder die Kohle das Material für die in der Technik gebrauchten schwarzen Farben.

Unter diesen finden wir: Das Kohlen- oder Rabenschwarz, durch Verkohlung von Hölzern, Reisern, holzreichen Knoten alter Weinstöcke oder Nebenabschnitten in verschlossenen Gefäßen, nachheriges Zerreiben, Auslaugen und Trocknen erhalten.

Die Frankfurter Schwärze, welche auf ganz gleiche Art durch die Verkohlung von abdestillirter Weinhefe und Weintrester bereitet wird.

Diese Schwärze liefern, mit viel Weiß verdünnt, ein schön reines, ins Bläuliche spielende Grau.

Das Elfenbein- und Beinschwarz, durch Zerreiben und Schlämmen von gutverkohlten thierischen Knochen dargestellt.

Die verschiedenen Ruß- und Lampenschwarz, welche durch ruhende, unvollständige Verbrennung von harzreichen Hölzern, Harzabfällen, essentiellen Oelen, Petroleum, Theer- und Theerderivaten erzeugt, in sogenannten Rußkammern aufgefangen und gesammelt, entweder direct oder nach besonderer Reinigung von emphyreumatischen beigemengten Producten (durch vorsichtiges Glühen in verschlossenen Gefäßen oder durch Behandlung mit Chemikalien) befreit, unter verschiedenen Namen und in sehr verschiedenen Qualitäten in den Handel gebracht werden.

Das feinste zu dieser Kategorie gehörige Schwarz dient zur Bereitung der chinesischen Tusche.

Das rohe Lampenschwarz mit Weiß vermischt liefert in Folge seines Gehaltes an emphyreumatischen Substanzen ein bräunliches Grau. Dies ist mit dem chemisch gereinigten Schwarz nicht mehr der Fall.

In den Druckereien wird in der Regel nur Lampenschwarz und zwar nicht zur Erzeugung von schwarzen, aber von hell- bis dunkelgrauen Mustern verwendet. Es muß vorher sorgfältig gereinigt werden, nicht nur um den bräunlichen Ton wegzuschaffen, sondern auch, um es mit wässrigeren Flüssigkeiten (Eiweißlösungen) leicht mischbar zu machen. Es wird daher entweder mit kausischen alkalischen Lösungen gekocht und dann mit Wasser sorgfältig ausgewaschen, oder was besser ist, mit concentrirter Schwefelsäure angerührt zu einem dicken Brei, den man selbst auf dem Wasserbade erwärmen kann, bis schweflige Säure sich ziemlich stark zu entwickeln beginnt; man läßt hierauf erkalten, verdünnt vorsichtig mit vielem Wasser, wirft auf Filtra und wäscht endlich mit kochendem Wasser so lange aus, bis jede Spur Säure völlig verschwunden ist.

Dieses Auswaschen ist eine langwierige, zeitraubende, aber unentbehrliche Operation.

Das so erhaltene Schwarz ist sehr deckend und liefert sehr schöne Grau auf den Geweben. Zu seiner Befestigung kann man sowohl Fühner- als Bluteiweiß anwenden. Durch Zusatz von etwas Ultramarin wird der leicht gelbliche Ton des Graues aufgehoben.

Als natürliche graue Kohlenfarbe kann der Graphit angesehen werden, dessen Anwendung zur Bleistiftfabrikation bekannt genug ist. Obgleich derselbe besonders in seiner schuppigen metallglänzenden Varietät sehr leicht an den Gespinnstfasern haftet und ohne Schwierigkeit darauf gut befestigt werden könnte, hat er doch bis jetzt in dieser Richtung noch keine Anwendung gefunden.

## VIII. Eigentliche Metallfarben.

Die eigentlichen Metallfarben, das heißt die zum feinsten, unfühlbaren Pulver zerriebenen Metalle und ihre Legirungen, finden nicht nur in der Malerei und in der Typographie und Lithographie, aber auch im Zeugdruck einige hübsche Verwendungen.

Wie bekannt, wird das echte Maler- oder Muschelgold mit den Abfällen der zum Vergolden dienenden Goldblättchen bereitet, indem dieselben mit Honig zerrieben, dann mit Wasser ausgewaschen, endlich sorgfältig getrocknet werden.

Auf dieselbe Art bereitet man das echte Muschelsilber, sowie die unechten rothen (aus Kupferblättchen), gelben (aus Tombak, Similor oder Messingblättchen) und weißen (aus mit etwas Zink versetzten Zinnblättchen oder aus Argentanblättchen) sogenannten Bronzefarben.

In England wird aus Messing, Tombak und verschiedenen anderen Legirungen, welche man zu höchst dünnen Blättchen geschlagen hat, das Bronzepulver dadurch bereitet, daß man dieselben auf ein feines Drahtsieb bringt, mit Olivenöl benetzt und mit einer Bürste von feinem Eisendraht durchbürstet. Das durchgefallene Pulver kommt dann in eine Maschine, wo es auf einer gleich einem Mühlstein gefurchten Stahlfläche von einer Anzahl rundspiziger, rechtwinkelig darauf stehender und bewegter Stahlnadeln ferner feingerieben wird. Schließlich preßt man das Del unter einer hydraulischen Presse so viel als möglich heraus, trocknet und pulvert die gepreßten Kuchen.

Je nachdem die Kupferlegirungen weniger oder mehr Zink (5 bis 30 Proc.) enthalten, sind die Bronzepulver weniger oder mehr hoch- oder hellgelb.

Ihre Farbe wird übrigens noch durch vorsichtiges Erhitzen in einer eisernen Pfanne modificirt, wodurch sie carmoisiröth, violettroth (in Folge von Kupferoxydbildung), orangeröth, hochgelb bis grünlichgelb anlaufen können.

Diese Metallfarben werden meistens mittelst eigentlichem Firnissen, wie z. B. Copal- und Leinölfirniß, Lösung von Kautschuk in leichtem Theerölen oder Petroleum u. s. w. auf den Geweben befestigt.

Eine specielle Erwähnung verdient das Zinnpulver, auch Argentine genannt,

welches auf den Geweben durch Albumin, Casein (Käsestoff) oder Lactarin aufgetragen und durch Dämpfen befestigt wird.

Um gutes Argentine darzustellen, muß das Zinnpulver so fein zertheilt, so specifisch leicht und so wenig krystallinisch oder metallisch glänzend als möglich dargestellt werden.

Um diese Bedingungen zu erfüllen, wird ein irdener Topf von ungefähr 12 Liter Inhalt mit 8 bis 10 Liter einer Lösung von Chlorzinn von 10 bis 15° B<sub>e</sub>, in welcher 40 bis 70 Gramm Zinn Salz, Cl<sup>2</sup> Sn, aufgelöst worden waren, gefüllt, und hierauf eine Zinktafel vertical hineingestellt. Die Präcipitation des Zinnes aus dem Zinn Salz geht nur sehr langsam vor sich, ohne daß eine Temperaturerhöhung eintritt.

Sobald alles Zinn niedergeschlagen ist, gießt man das Ganze auf ein feines Sieb; die durchlaufende Flüssigkeit, welche aus Chlorzinn besteht, dient zu einer neuen Operation, nachdem man darin wieder dieselbe Quantität Zinn Salz wie vorher gelöst hat.

Das ausgeschiedene pulverige Zinn wird nun sorgfältig durch Decantation ausgewaschen, hierauf auf ein Filter geworfen und bei gelinder Wärme getrocknet. Es wird endlich durch ein feines Seidengewebe gesiebt. Dies so erhaltene Argentine soll gelblich grau, leicht und beinahe ohne glänzende Glimmer sein.

In diesem Zustand wird es in einer ziemlich dicken ammoniakalischen Lösung von Casein zertheilt (360 Gr. Argentine pro Liter Verdünnung) und mittelst Walzen- oder Handdruck auf dem leicht appetirten Gewebe aufgetragen. Diese vorhergehende Appretur hat zum Zweck, das Eindringen der Farbe in das Innere des Gewebes zu vermeiden. Die so aufgedruckten Muster sehen grau aus. Wird nun aber nach dem Trocknen das Gewebe mehrmals heiß calandriert und dadurch geplättet, so nimmt zu gleicher Zeit das stark gedrückte Zinnpulver einen überraschend schönen Glanz an. Bei gut gewählten Mustern kann man Baumwollstoffen beinahe das Ansehen von Seide geben.

Das Auftragen des Argentines durch Walzendruck ist übrigens eine ziemlich schwierige Operation, welche viele Aufmerksamkeit und Vorsicht erfordert.

In neuester Zeit ist auch versucht worden, Muster mittelst fein zertheilten aber immer noch glänzenden Glimmerblättchen auf den Geweben darzustellen, wodurch neue und hübsch aussehende Effecte hervorgebracht werden, besonders wenn man sich der in verschiedenen Farben gefärbten Mica- oder Glimmerblättchen bedient.

Wird auf einem gefärbten oder ungefärbten Gewebe ein Bleisalz, z. B. essigsaures Blei, aufgedruckt und das Ganze nachher in eine Schwefelwasserstoffatmosphäre gebracht, so erzeugt sich an der Oberfläche Schwefelblei, welches einen silberartigen, metallischen Glanz zeigt. Dieser ist aber durch Reibung und durch Waschen so leicht zerstörbar, daß eine industrielle Anwendung dieses Verfahrens nicht wohl stattfinden kann. Dasselbe gilt von der vorgeschlagenen Reduction von Goldsalzen (Goldchlorid) mittelst Phosphorwasserstoff, oder von Silbersalzen (salpetersaurem Silber) mittelst hochgravrter Kupfer- oder Zinkplatten, wobei das Muster durch die an den erhöhten Stellen erfolgte Ausscheidung von metallischem Silber auf dem Gewebe hervorgebracht werden sollte.

## Die Fabrikation künstlicher, organischer Farbstoffe neuester Zeit.

---

Die Wiener Weltausstellung, auf welcher die künstlichen Farbstoffe unter den Producten der chemischen Industrie eine hervorragende Stelle einnahmen, hat einen tiefern Einblick in die großen und wichtigen Fortschritte, welche in diesem Industriezweige seit der Pariser Ausstellung im Jahre 1867 gemacht worden sind, wesentlich erleichtert und ermöglicht. Es hat sich herausgestellt, daß das Bestreben, sich von sehr theuren Reagentien, wie das Jod, oder von gefährlichen und giftigen Stoffen, wie Arsenik und Phosphor, unabhängig zu machen, beinahe überall zum Ziele geführt hat und von Erfolg gekrönt worden ist. Neue und sehr interessante Apparate sind in die Fabrikation eingeführt worden, mittelst deren Operationen und Reactionen in größerem Maßstabe möglich wurden, welche man früher als beinahe unausführbar anzusehen berechtigt war. Wir erinnern hier nur an die gußeisernen und eisernen emailirten Digestoren, in welchen unter einem Drucke von 30 bis 40 Atmosphären operirt werden kann; an die Apparate, in welchen in geschlossenen Räumen und unter Druck abdestillirt, filtrirt und ausgewaschen wird, was den Gebrauch von ziemlich flüchtigen und leicht entzündbaren Auf Lösungsmitteln wesentlich erleichtert hat.

Dabei sind die Produkte nicht nur wohlfeiler, aber auch schöner und reiner geworden; ihre Anwendungen haben sich vervielfältigt und in sehr vielen Fällen vereinfacht. Dies bezeugten die massenhaft ausgestellten und in den prächtigsten Farben glänzenden gefärbten und bedruckten Seiden-, Woll- und Baumwollstoffe.

Aber auch die künstlichen Farbstoffe waren prachtvoll vertreten, meistens in reinem, schön krystallisirtem Zustande und in bedeutenden Quantitäten waren die zu ihrer Bereitung dienenden chemischen Verbindungen, wie Anilin, Methyl- und Dimethylanilin, Benzylanilin, Chlorbenzyl, Diphenylamin, Methylbiphenylamin, Anthracen, Anthrachinon u. s. w. ebenfalls im Zustand größter Reinheit ausgestellt.

Wir wollen hier nur die Hauptpunkte der zwei wichtigsten Fabrikationen künstlicher Farbstoffe, der Anilin- und Alizarin Farben, berühren.



## A. Die Anilinfarbenfabrikation.

Im Jahre 1867 war das Fuchsin, ausschließlich nur mit Arsen Säure dargestellt, noch der Ausnahmepunkt beinahe aller anderen Anilinfarben (mit Ausnahme des Anilinschwarz und des Pariser Violett von Poirrier). Es wurde also auch massenhaft dargestellt und massenhaft war auch der Verbrauch von Arsen Säure, welche in den Rückständen verblieb, deren sich der Fabrikant auf die eine oder die andere Art zu entledigen suchte.

Obgleich heut zu Tage das Methylviolett und das Methylgrün, welche nicht vom Rosanilin abstammen, das aus demselben bereitete Hofmann'sche Violett und Jodgrün beinahe verdrängt haben, wird doch noch Fuchsin in bedeutenden Quantitäten verlangt und dargestellt. Die sanitärischen Uebelstände, welche durch die arsenhaltigen Fuchsinrückstände hervorgerufen wurden, haben sich aber so fühlbar gemacht, daß strenge polizeiliche Maßregeln dagegen ergriffen wurden (bis zum gänzlichen Verbote der Fabrikation des Fuchsin mittelst Arsen Säure), und in allen größeren Fabriken sind Versuche gemacht worden, um andere Darstellungsmethoden auszufinden, welche, was Ausbeute und Schönheit des Products betrifft, mit der Arsen Säuremethode den Vergleich aushalten können.

Man ist also auf die von Professor Volley (Bd. V, 2te Lieferung, S. 304 bis 306) schon beschriebenen Verfahrsarten zurückgekommen. Es ist in dieser Hinsicht besonders die von Coupiere angegebene Methode, Nitrobenzol auf käufliches Anilin, unter dem Einfluß von Eisen und Salzsäure einwirken zu lassen, wieder aufgenommen worden.

Es scheint, daß die Schwierigkeiten und Nachteile, welche die allgemeinere Einführung dieses Verfahrens seither verhindert hatten, durch die Herren Meister, Lucius und Brünning überwunden worden sind; wenigstens wird (ihrer Angabe nach) seit November 1872 alles in ihrer großen Fabrik bereitete Fuchsin nach einem sehr ähnlichen, durch sie verbesserten Verfahren, ohne Arsen Säure hervorgebracht.

In England hat vor Kurzem Nicholson ein Patent für die Bereitung von Fuchsin mittelst Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure und Salzsäure auf einen Exceß von Anilin bei einer Temperatur von circa 186 bis 200° genommen. Er wendet auf 3 Theile Anilin 1 Theil Salpetersäure von circa 1.42 specifisches Gewicht und 1 Theil Salzsäure von circa 1.16 specifisches Gewicht an. Da augenscheinlich das Anilin sich mit den Säuren zu Salzen verbindet, so ist in diesem Falle das Fuchsin das Product der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf salpetersaures Anilin.

Aus dem auf die eine oder andere Art erhaltenen Rohproducte werden die reinen Rosanilinsalze nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestellt.

Die Fuchsinrückstände, welche früher häufig in Massen weggeworfen wurden, werden jetzt sorgfältiger ausgenutzt, um aus ihnen die verschiedenen wohlfeileren rothen, gelben, braunen, schon früher bekannten Farbstoffe, aber im reineren Zustande zu bereiten. Natürlich haben diese neue Namen erhalten, wie z. B. das

Grenadin, welches auf Seide, Wolle und gallirter Baumwolle ein reines Granatbraun liefert, das Georgine, welches dieselben Gewebe gelb oder orange färbt, das Orseille (Anilingranat), das Xanthin, das Wienerbraun u. s. w.

Das zur Darstellung von Methylviolet und Methylgrün nöthige Dimethylanilin wird nun in großartigem Maßstabe nach der Band V. 2te Lieferung, S. 327 schon angezeigten Methode durch die Reaction von wasserfreiem, salzsaurem Anilin auf reinen Holzgeist bereitet.

Das Gemenge von Chlorammonium, Anilin und Holzgeist wird nicht mehr angewendet, weil dabei der Druck auf den Digestor manchmal bis auf 100 Atmosphären stieg.

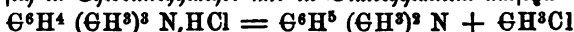
Bei der ersten genannten Mischung von 100 salzsaurem Anilin mit 60 bis 80 Holzgeist kann die Reaction schon bei 200° bewerkstelligt werden und dabei übersteigt der Druck selten 30 Atmosphären.

Bei der Operation muß die Erwärmung sorgfältig geleitet und dabei stets das Manometer beobachtet werden, denn bei einem gewissen Zeitpunkt, im Augenblick, wo die Methylierung stattfindet, steigt der Druck sehr rasch. Man muß dann das Feuer sogleich entfernen und manchmal selbst den Digestor von außen abkühlen.

Wenn der Druck sich vermindert hat, wird wieder gefeuert, um die Temperatur von 200° zu erreichen.

Nach 4 bis 5 Stunden ist die Operation beendigt.

Das so erhaltene Product enthält nun kein freies Anilin mehr, wenig Monomethylanilin (welches ein viel zu röthliches Violet liefert), sehr viel Dimethylanilin und eine beträchtliche Quantität von salzsaurem Trimethylanilin, welches bei der Destillation sich in Chlormethyläther und in Dimethylanilin umsetzt.



Salzsaures Trimethylanilin    Dimethylanilin    Methylchlorür

Bei der Rectification des Dimethylanilins wird alles benutzt, was zwischen 190 bis 210° übergeht.

Um das Dimethylanilin in Methylviolet zu verwandeln, verfährt man ungefähr auf folgende Art:

Man versetzt es mit einem Kupfersalz (Sulfat, Nitrat oder Chlorid), welchem man eine gewisse Quantität chlorsaures Kali (was aber nicht unumgänglich nothwendig ist) zumischen kann.

Um die Oxydation zu befördern, wird die Mischung in einem reinen quarzigen, nicht kalkhaltigem Sande zerrührt, und dann auf Porcellan- oder Steinguttellern (man kann auch emaillirte oder kupferne flache Gefäße anwenden) in wenig dichten Schichten ausgebreitet. Die Gefäße werden in einem mit feuchter Atmosphäre gefüllten und auf 40 bis 70° erwärmten Heizkasten auf Füchern aufgestellt und deren Inhalt von Zeit zu Zeit umgerührt.

Man kann z. B. folgende Proportionen annehmen:

100 Theile Dimethylanilin

300    „    Sand

30    „    chlorsaures Kali

40    „    Kupfervitriol

} in möglichst wenigem Wasser gelöst.

Das Kupferchlorid wirkt von allen Kupfersalzen am energischsten; wird Kali-

Chlorat angewendet, muß die Temperatur so niedrig als möglich gehalten werden und soll 50° nicht übersteigen.

Nach und nach verliert sich das ölige, von Dimethylanilin herrührende Ansehen der Mischung und der Sand nimmt eine immer tiefere, bronzedehnliche, metallisch glänzende Farbe an.

Nach Beendigung der Operation wird der Sand 2 bis 3 mal mit lauwarmem Wasser ausgewaschen, um die löslichen Salze zu entfernen. Durch Behandlung mit wässrigem Ammonial können die in Wasser unlöslichen Kupferverbindungen ausgezogen werden. Man kann auch mit Schwefelnatrium behandeln, wodurch die Kupfersalze zersetzt und in unlösliches Schwefelkupfer verwandelt werden.

Um nun den Farbstoff vom Sande zu trennen, erschöpft man diesen kochend, entweder mit Salzsäure oder mit Weingeist.

In diesem letztern Falle werden die alkoholischen Lösungen abdestillirt, um den Weingeist wieder aufzufangen. Die salzsaure Lösung wird mit kohlensaurem Natron oder Natronhydrat gesättigt, wodurch der violette Farbstoff gefällt und auf einem Filtrum gesammelt wird. Der alkoholische Rückstand oder der Inhalt der Filtra werden jedenfalls mit Natronhydrat behandelt, um die farbige Base in Freiheit zu setzen. Nachdem sie gut mit Wasser ausgewaschen wurde, behandelt man sie nun mit einer Säure (Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure), um das Methylviolett im Zustande eines wasserlöslichen Salzes zu erhalten.

Das so bereitete Methyl- oder vielmehr Dimethylviolett hat, ungeachtet seiner prachtvollen, reinen Nuance, für manche Anwendungen noch einen zu röthlichen Schein; es ist nicht bläulich genug.

Trotz vieler Versuche, die weilschenblaue Nuance durch Abänderungen in den Drydationsmethoden des Methyl- und Dimethylanilins zu erhalten, gelangte man nicht zum Ziele.

Die gewünschte blaue Schattirung konnte zwar leicht erhalten werden, indem man im Methylviolett 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff durch alkoholische Radicale (Methyl, Aethyl) ersetzte, was durch Behandlung mit Methyl oder Aethyljodür gar nicht schwer zu bewerkstelligen war. Es war dies aber eine durchaus nicht wohlfeile Operation, da das Jodmethyl in 1872 über 100 Frs. das Kilogramm kostete.

Die Herren Ch. Lauth und Grimaux hatten im Jahre 1867 die Einwirkung des Chlorbenzyls auf das Rosanilin studirt und dabei gefunden, daß sich dasselbe in ein in Alkohol lösliches, aber in Wasser ganz unlösliches Violett von schöner Nuance verwandelt.

Sich auf diesen Versuch stützend, hatte Hr. Barbé, Chemiker des Hauses Poirrier in Paris, die Idee, das Chlorbenzyl auf das Methylaminviolett einwirken zu lassen.

Aber statt wie mit dem Rosanilin ein in Wasser unlösliches Violett zu erhalten, gelangt man auf diese Weise zu einem Weilschenblau, welches nicht nur wasserlöslich ist, aber außerdem eine Pracht, Reinheit und Glanz besitzt, die bis jetzt unübertroffen geblieben sind.

Diese Benzylmethylaminviolette sind neue violette Farbstoffe, deren Schattirung auf der in ihnen enthaltenen Quantität Benzyl beruht und welche die von den Färbern sehr geschätzte Eigenschaft besitzen, sich bei Gegenwart einer gewissen

Menge Säure auf den animalischen Fasern zu befestigen, ohne daß ihr Glanz dadurch leidet.

Besonders bei dem Färben der Wolle ist dieser Umstand von großem Vortheil, weil der Zusatz von Säure zum Färbebad der Wolle ein weiches Anfühlen giebt und zu gleicher Zeit eine viel gleichförmigere Fixation des Farbstoffes erlaubt.

Da der Preis des Chlorbenzyls nur 4 Frs. per Kilogramm ist, hat seine Einführung in die Industrie der künstlichen Farbstoffe es möglich gemacht, die weichenblauen Farben zu verhältnißmäßig niederen Preisen zu erzeugen und in den Handel zu bringen.

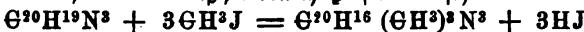
Die Beseitigung der Jodverbindungen in der Bereitung des Violett's führte natürlich auf den Gedanken, denselben Fortschritt auf die Fabrikation des Grün's auszudehnen, um so mehr, da das Jodgrün eine beträchtliche Quantität Jod verbraucht. Wie A. W. Hofmann und Girard gezeigt, ist das Jod ein constituirender Bestandtheil des Farbstoffes und geht bei dessen industrieller Anwendung zum Färben beinahe gänzlich verloren.

Der erste Fortschritt bestand darin, das Jodgrün durch Einwirkung des Jodmethyls auf das Methylanilinviolett und nicht auf das Rosanilin zu bereiten. In der That braucht das Rosanilin mehr Jod, um in Grün verwandelt zu werden als das Methylviolett, weil dieses schon eine gewisse Quantität der alkoholischen Radicale, die man durch die Wirkung der Jodide einführen will, enthält.

Dies erhellt aus folgenden Reaktionsformeln:

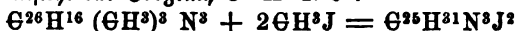
Das Jodgrün (Volley, Vb. V, 2te Lieferung, S. 339) ist:  $C^{25}H^{31}N^3J^2$ .

Es wird gebildet, indem man auf Rosanilin,  $C^{20}H^{19}N^3$ , zuerst 3 Aeq. Jodmethyl,  $GH^3J$ , einwirken läßt, wodurch Hofmann'sches Violett entsteht:



Rosanilin      Jodmethyl      Trimethylrosanilin      Jodwasserstoff-  
(Hofmann'sches Violett)      säure.

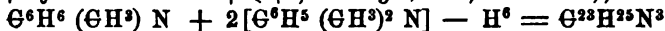
Werden zu  $C^{20}H^{16}(GH^3)^3N^3 = C^{23}H^{25}N^3$  noch 2 Jodmethyl  $GH^3J$  verbunden, so entsteht das Jodgrün,  $C^{25}H^{31}N^3J^2$ :



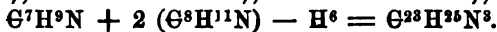
Hofmann's Violett      Jodmethyl      Jodgrün

Zur Verwandlung von Rosanilin in Jodgrün sind also 5 Aeq. Jodmethyl,  $GH^3J$ , erforderlich.

Auf der andern Seite kann man sich die Bildung von Methylanilinviolett so vorstellen, daß aus einem Gemisch von 1 Aeq. Monomethylanilin =  $C^6H^6(GH^3)N$  mit 2 Aeq. Dimethylanilin =  $C^6H^5(GH^3)^2N$  durch oxydirende oder Wasserstoff entziehende Reagentien 6 Wasserstoffatome entzogen werden und dadurch die Reste zu einem Atomcomplex sich vereinigen, welcher das Methylviolett ist:

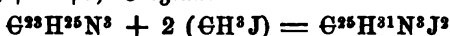


Monomethylanilin      Dimethylanilin      Methylanilinviolett



Das Methylanilinviolett ist also identisch, oder wenigstens isomer mit dem

Sofmann'schen Violetts. Werden nun zum Methylvioletts,  $\text{C}^{22}\text{H}^{26}\text{N}^2$ , noch 2 Aeq. Jodmethyl addirt, so entsteht Jodgrün:



Methylviolett      Jodmethyl      Jodgrün

Wie man sieht, erfordert die Darstellung von Jodgrün aus Methylanilinviolett statt 5 nur 2 Aeq. Jodmethyl.

Nachdem das Chlorbenzyl,  $\text{C}^7\text{H}^7\text{Cl}$ , in der Fabrikation der veilchenblauen Anilinviolette eine so nützliche und überraschend schöne Anwendung gefunden, wurden von verschiedenen Seiten, besonders aber von Ch. Lauth, viele Versuche gemacht, um dasselbe ebenfalls in der Bereitung des Anilingrüns zu benutzen.

Es wurden durch die Einwirkung von Chlorbenzyl auf Anilin sowohl Monobenzylanilin,  $\text{C}^{13}\text{H}^{13}\text{N} = \text{C}^6\text{H}^6(\text{C}^7\text{H}^7)\text{N}$ , als Dibenzylanilin,  $\text{C}^{20}\text{H}^{19}\text{N} = \text{C}^6\text{H}^5(\text{C}^7\text{H}^7)^2\text{N}$ , dargestellt.

Auf ähnliche Art erhielt man auch das Benzyltoluidin:  $\text{C}^{14}\text{H}^{15}\text{N} = \text{C}^7\text{H}^8(\text{C}^7\text{H}^7)\text{N}$ , und das Dibenzyltoluidin,  $\text{C}^{21}\text{H}^{21}\text{N} = \text{C}^7\text{H}^7(\text{C}^7\text{H}^7)^2\text{N}$ .

Indem man auf diese Verbindungen oder deren Mischungen, besonders aber auf Dibenzylanilin, oxydirende oder Wasserstoff entziehende Körper, wie z. B. verdünnte Salpetersäure, Chlorjod, Kupferchlorid u. s. w., einwirken ließ, erhielten die Herren Poirrier, Barbé und Lauth unter gleichzeitiger Abscheidung von Benzoylhydrat (eigentliches Bittermandelöl) einen schönen, grünen Farbstoff, das von ihnen so benannte „Pariser Grün“. Da dieses Grün aber nicht wasserlöslich ist und zu seiner Lösung behufs Anwendung in der Färberei eine bedeutende Menge Alkohol erfordert, was seinen Gebrauch sehr vertheuert, so konnte es die Concurrenz mit den anderen Anilingrünen nicht aushalten, und seine Fabrikation wurde wieder aufgegeben.

Ganz anders verhielt es sich aber mit der Entdeckung des W. Baubigny (Chemiker des Hauses Poirrier), daß man bei der Umwandlung des Methylanilinvioletts in Grün das so kostspielige Jodmethyl durch das verhältnißmäßig wohlfeile Methylnitrat (salpetersauren Methyldäther), dessen Preis nur 4 Frs. das Kilogramm ist, vortheilhaft ersetzen könne.

In der That liefert das Methylnitrat bei seiner Reaction auf Methylanilinviolett eine sehr bedeutende Ausbeute an prachtvollem, wasserlöslichem Methylanilingrün (einfach als Methylgrün bezeichnet), während dasselbe Methylnitrat, wenn man es auf Rosanilin einwirken läßt, wenig oder gar kein Grün erzeugt.

Obgleich das Methylnitrat, der salpetersaure Methyldäther,  $\text{CH}^3\text{NO}^2$ , durch kein ungefährlicher Körper ist und mit großer Vorsicht bereitet und gehandhabt sein will (er siedet bei  $66^\circ$  und sein Dampf explodirt schon bei  $150^\circ$  mit der größten Festigkeit; man hat die furchtbare Explosion noch nicht vergessen, deren Ursachen das Methylnitrat vor noch nicht langer Zeit in einer bedeutenden Deutschen chemischen Fabrik gewesen ist) so ist sein Verbrauch doch in kurzer Zeit ein sehr bedeutender geworden.

In der Poirrier'schen Fabrik allein hat ein Herr Morel seit Ende des Jahres 1871 mehr als 20 000 Kilogramm salpetersauren Methyldäther ohne irgend

einen Unglücksfall producirt, und diese ganze Quantität ist zur Bereitung von Methyhlgrün verwendet worden.

Bei der Einwirkung von Methylnitrat auf Methylanilinviolett wird selten oder nie alles Violett in Grün umgewandelt, und doch schadet die geringste Beimengung von Violett außerordentlich der Reinheit und Schönheit des Methyhlgrüns. Um das Violett vom Grün abzusondern, bedient man sich eines Zinksalzes, besonders des Chlorzinks.

In die, beide Farbstoffe in Lösung haltende Flüssigkeit schüttet man die nöthige Quantität der Chlorzinklösung und sättigt hierauf nach und nach durch Zugießen einer alkalischen Flüssigkeit, z. B. von Natronhydrat oder kohlensaurem Natron.

Es schlägt sich hierbei Zinkoxydhydrat nieder, welches aber sich vorzugsweise mit dem Methylanilinviolett verbindet, einen unlöslichen violetten Lack bildend.

Von Zeit zu Zeit färbt man kleine Stücke Seide in der Flüssigkeit. Ist die Färbung der Seide noch nicht eine rein grüne, so setzt man wieder ein wenig Alkali hinzu, um eine neue Quantität Zinklack niederzuschlagen, macht dann wieder eine Probefärbung und fährt so fort, bis das Seidenmuster rein grün gefärbt erscheint.

Nun wird die Flüssigkeit, welche nur noch das Methyhlgrün in Lösung hält, abgegossen oder filtrirt und nachher bei gelinder Wärme eingedampft.

Wenn sie concentrirt genug ist, so liefert sie beim Erkalten eine prachtvolle Krystallisation, welche ein Doppelsalz von Chlorzink mit chlorwasserstoffsaurem Methyhlgrün ist.

Die Krystalle sind goldgrüne Blättchen von außerordentlichem Glanze, welche sich natürlich im Wasser mit der größten Leichtigkeit lösen. Die Farbe der Lösung ist bläulichgrün.

Um mehr gelbgrüne Nuancen zu erhalten, braucht man nur dem Bade mehr oder weniger Pikrinsäure zuzusetzen.

Um Seide mit Methyhlgrün zu färben, gebraucht man ein leichtes, lauwarmes Seifenbad, in welchem man den grünen Farbstoff, mit oder ohne Zusatz von Picrinsäure, auflöst.

Um Wolle zu färben, verfährt man nach Herrn Ch. Lauth auf folgende Art:

Die Wolle wird in ein angesäuertes Bad von unterschwefligsaurem Natron getränkt. Der Schwefel in Emulsion im Wasser wird von der Faser aufgenommen und giebt ihr die Eigenschaft, das Methyhlgrün anzuziehen und zu fixiren. Auf diese Art kann man Nuancen von großer Intensität und außerordentlicher Schönheit erzielen, welche dieselbe auch bei künstlichem Lichte bewahren. Um mit Methyhlgrün die Baumwolle zu färben, muß dieselbe vorher gallirt und gebeizt werden.

Es ist schon früher erwähnt worden, daß das phenylirte Anilin oder Diphenylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) N, theils allein, theils mit Toluolin oder mit Ditoluylamin vermischt, unter dem Einfluß oxydirender oder wasserstoffziehender Reagentien, besonders von Kohlenstoffchlorid,  $\text{CCl}_4$ , blaue Farbstoffe liefern kann. Diese sind aber meistens nur weingeistlöslich und so schwierig und kostspielig zu reinigen, daß deren Anwendung in der Färberei nie eine sehr bedeutende geworden ist.

Die Ausbeute ließ ebenfalls zu wünschen, was nicht auffallend erscheinen wird, wenn man bedenkt, daß, um Fuchsin in das gewöhnliche Blau (Triphenylrosanilin) zu verwandeln, man 3 Atome Wasserstoff des Rosanilins durch 3 Atome Phenyl, ( $C^6H^5$ ), ersetzen muß, während im Diphenylamin nur das eine Atom Wasserstoff des Anilins durch 1 Atom Phenyl ersetzt ist.

Es war zu erwarten, daß bessere Resultate erzielt würden, wenn man im Diphenylamin ein weiteres Atom Wasserstoff durch ein alkoholisches oder aromatisches Radical ersetzte und also Methyl oder Aethyl oder Benzylbiphenylamin darstellte, auf welches man dann die oxydirenden Reagentien einwirken ließe.

Das Resultat hat den gehegten Erwartungen entsprochen. Barbé stellte durch Einwirkung von Methylalkohol (Holzgeist) auf saures Diphenylamin bei 250 bis 300°, also unter sehr starkem Drucke, das Methylbiphenylamin,  $C^{13}H^{13}N = C^6H^5(C^6H^5)N$ , dar.

Das reine Methylbiphenylamin ist eine noch bei 0° flüchtige Flüssigkeit, welche bei 310 bis 315° siedet und mit Salpetersäure sich prachtvoll purpuroth (wie übermangansaures Kali) färbt, während, wie bekannt, das Diphenylamin mit Salpetersäure eine tiefblaue Färbung annimmt.

Aus Methylbiphenylamin hat nun Barbé durch Oxydation oder Wasserstoffentziehung blaue, violette und braune Farbstoffe dargestellt. Ein nach diesem Verfahren erzeugtes, prachtvolles Methylbiphenylaminblau war durch Geigy in Basel ausgestellt. Dieses Blau, welches wirklich das Methylradical in seinen Molekülen enthält, zeichnet sich durch seine Reinheit und seinen schönen Glanz aus. Da seine saure Verbindung in Alkohol sehr löslich ist (was mit dem Diphenylrosanilinblau nicht in selbem Maße der Fall ist), so können damit im Zeugdruck außerordentlich reiche blaue Muster hervorgebracht werden. Durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure erhält man mit dem Methylbiphenylaminblau verschiedene Sulfosäuren, welche wasserlöslich sind und auch ohne Weizen die Seide und Wolle mit Leichtigkeit blau färben. Leider haben diese wasserlöslichen Sulfosäureverbindungen keine so schöne Nuance, wie das ursprüngliche, nur alkohollösliche Methylbiphenylaminblau.

Da es für den technischen Chemiker oft von Wichtigkeit ist, die zur Erzeugung von Anilinfarben benutzten mehr oder weniger zusammengesetzten Basen charakterisiren zu können, geben wir noch hier eine Uebersicht der von Ch. Pauth zu diesem Zwecke zusammengestellten Reactionen. Die benutzten Reagentien sind folgende:

Eine noch Schwefelsäure enthaltende ziemlich concentrirte Lösung von Chromsäure: Man löst in einem Uhrglase die zu untersuchende Base in einem Exceß von mit ihrem Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure (diese verdünnte Säure zeigt 50 bis 51° Beaumé) und setzt nachher 1 oder 2 Tropfen Chromsäurelösung hinzu; nach kurzer Zeit färbt sich die Mischung; sollte die Färbung nicht stark genug hervortreten, so setzt man noch etwas Chromsäure hinzu.

Eine wässerige concentrirte Lösung von Jodsäure: bei Zusatz der Base gefehlt oft die Mischung zu einer festen Masse, in Folge von Bildung einer unlöslichen oder schwerlöslichen Verbindung.

Eine wässrige Lösung von Chlorkalk: der nachherige Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Essigsäure bewirkt oft eine Veränderung der Farbe.

Rauchende Salpetersäure: Die Base wird in der verdünnten Schwefelsäure von 51° B<sub>e</sub>. gelöst und hierauf 1 oder 2 Tropfen rauchende Salpetersäure zugefetzt.

Mit diesen Reagentien sind die nachstehenden Basen untersucht worden:

Anilin, $C^6H^7N$	{	mit Chromsäure: Keines Blau.
		„ Jodsäure: Blau, wird fest, die Farbe geht in Violet, dann in Braunschwarz über.
		„ Chlorkalk: Nach und nach Gelb, Grün, Blau (bei Zusatz von Essigsäure), Roth, dann Entfärbung.
		„ rauchende Salpetersäure: Blau.

Toluidin, $C^7H^9N$	{	mit Chromsäure: Fuchsinroth, später Violet.
		„ Jodsäure: Wird fest. Fuchsinrothfärbung.
		„ Chlorkalk: Wenig intensives Drangeroth.
		„ Chlorkalk und Essigsäure: Röthliche Färbung.
		„ Salpetersäure: Fuchsinroth, dann Violet, endlich mahagonifarbig.

Pseudotoluidin, $C^7H^9N$	{	mit Chromsäure: Zuerst Braun, dann rein Blau.
		„ Jodsäure: Wird fest, dann Blau, Grün, endlich schwarzer Niederschlag.
		„ Chlorkalk: Orangebraun.
		„ Chlorkalk und Essigsäure: Schönes Violet.
		„ Salpetersäure: Successiv Orange, Braun, Violet, endlich mahagonifarbig.

Methylanilin, $C^6H^6(C^2H^5)N$ = $C^7H^9N$	{	mit Chromsäure: Gelbbraun.
		„ Jodsäure: Bleibt flüchtig, Violet in Mahagonibraun übergehend.
		„ Chlorkalk: Gelb, Braun, Braungelb.
		„ Chlorkalk und Essigsäure: Keines Blau.
		„ Salpetersäure: Lebhaftes Orange.

Methylanilin, $C^6H^6(C^2H^5)N$ = $C^8H^{11}N$	{	mit Chromsäure: Gelb, Grün, dann rein Blau.
		„ Jodsäure: Wird fest, violette Färbung mit grünen Rändern.
		„ Chlorkalk. Schmutzig Violet.
		„ Chlorkalk und Essigsäure: Violet.
		„ Salpetersäure: Orange, schmutzig Grün, endlich Grün



- Dimethylanilin,  
 $C^6H^5(C^2H^3)^2N$   
 $= C^8H^{11}N$
- { mit Chromsäure: Drangeroth, nach und nach ins Orange-  
 braun übergehend.  
 „ Jodsäure: Schmutzig Violett, ins Rothbraunviolett über-  
 gehend.  
 „ Chlorkalk: Zuerst keine Reaction, dann gelbliche Färbung.  
 „ Chlorkalk und Essigsäure: Schmutzig Orange gelb mit grün-  
 blauen Rändern.  
 „ Salpetersäure: Fuchsinroth, ins Feurigorange ziehend.
- 
- Diäthylanilin,  
 $C^6H^5(C^2H^5)^2N$   
 $= C^{10}H^{15}N$
- { mit Chromsäure: Schmutzig grünlich.  
 „ Jodsäure: Blauviolett.  
 „ Chlorkalk: Schmutzig Violett.  
 „ Chlorkalk und Essigsäure: Blauviolett.  
 „ Salpetersäure: Lebhaftes Orange.
- 
- Amylanilin,  
 $C^6H^6(C^5H^{11})N$   
 $= C^{11}H^{17}N$
- { mit Chromsäure. Keine Färbung.  
 „ Jodsäure: Blauviolett.  
 „ Chlorkalk: Keine Färbung.  
 „ Chlorkalk und Essigsäure: Keines Orange.  
 „ Salpetersäure: Lebhaftes Orange, dann Braun.
- 
- Methyldiäthylanilin,  
 $C^6H^5(C^2H^3)$   
 $(C^2H^5)N$   
 $= C^9H^{13}N$
- { mit Chromsäure. Keine Färbung.  
 „ Jodsäure: Schmutzig Violett, dann Braun.  
 „ Chlorkalk: Keine Färbung.  
 „ Chlorkalk und Essigsäure: Lebhaftes Gelb.  
 „ Salpetersäure: Lebhaftes Orange.
- 
- Dibenzylanilin,  
 $C^6H^5(C^7H^7)^2N$   
 $= C^{20}H^{19}N$
- { mit Chromsäure: Mit Aceton um Lösung zu bewirken, leb-  
 haftes Roth.  
 „ Jodsäure: Schmutziges Grauviolett.  
 „ Chlorkalk: Keine Färbung.  
 „ Chlorkalk und Essigsäure: Gelb.  
 „ Salpetersäure: Mit Aceton, gelb.
- 
- Diphenylamin,  
 $C^6H^6(C^6H^5)^2N$   
 $= C^{12}H^{11}N$
- { mit Chromsäure: Blau mit leicht röthlichem Schein.  
 „ Jodsäure: Schönes Dunkelgrün.  
 „ Chlorkalk: Schwaches Orangebraun.  
 „ Chlorkalk und Essigsäure: Lebhaftes Gelb.  
 „ Salpetersäure: Blau, welches sich nach und nach ent-  
 wickelt.

Um in einer Mischung von Anilin, Pseudotoluidin und Toluidin (welche äußerst häufig im Handel vorkommt) die Gegenwart der einen oder andern dieser Basen charakterisiren zu können, muß man meistentheils dieselben vorher einigermaßen trennen. Dazu dient eine ätherische Lösung von Oxalsäure. Der Aether braucht nicht wasserfrei zu sein, darf aber keinen Alkohol enthalten. Man löst die Basen in demselben Aether auf und setzt nur wenig ätherische Oxalsäurelösung zu; hierbei schlägt sich vorzugsweise oxalsaures Toluidin nieder; setzt man nun einen Ueberschuß von Oxalsäure hinzu, so präcipitirt sich oxalsaures Anilin; das oxalsaure Pseudotoluidin bleibt im Aether gelöst.

Man scheidet nun die Basen mittelst Natronhydrat ab, verdunstet den Aether und prüft mit den angegebenen Reagentien.

Man kann auch den Umstand benutzen, daß Wasser 3 Proc. Anilin und nur 1 Proc. Pseudotoluidin auflöst.

Das Pseudotoluidin wird am leichtesten durch Chlorkalklösung, das Toluidin durch Salpetersäure charakterisirt.

## B. Die Fabrikation des künstlichen Alizarins.

Zum ersten Male im Jahre 1873 war das künstliche Alizarin in Wien auf einer Weltausstellung aufgetreten, aber in solcher Weise, daß die hohe Entwicklung dieses neuesten Industriezweiges daraus auf das Augenfälligste hervorging.

Die Hauptvertreter für Deutschland waren die Gebrüder Gessert in Elberfeld und Meister, Lucius und Brünning in Höchst a/M. Die Schweiz war vertreten durch Geigy, und selbst Frankreich hatte künstliches Alizarin ausgestellt, merkwürdigerweise in Avignon fabricirt, das heißt in der Localität, welche bis jetzt der Centralpunkt des Krappbaues und der Fabrikation seiner Derivate Garancine und Krappblume (flour de garance) gewesen ist. England war leider nicht vertreten.

Nicht nur waren Anthracen, Anthrachinon, Alizarinpaste, mit Gelb- und Blauschwarz, prachtvoll sublimirtes Alizarin, Fopurpurin, Purpurinpaste u. s. w. in zahlreichen durch Reinheit und Schönheit ausgezeichneten Exemplaren ausgestellt, aber auch in den mannigfaltigsten gefärbten (besonders türkisroth) und gedruckten Zeugen konnte man sich von der Wichtigkeit der neueren Anwendungen dieses künstlichen Farbstoffes auf den ersten Blick überzeugen.

Um einen Begriff von der außerordentlich raschen Steigerung der Production von künstlichem Alizarin zu geben, führen wir nur beispielweise an, daß eine einzige deutsche Fabrik, die von Meister, Lucius und Brünning, im Jahre 1871 9300 Kilogramm 10 proc. Paste, im Jahre 1872 180 000 Kilogramm producirte. In den ersten fünf Monaten des Jahres 1873 stieg die Menge des erzeugten und versandten Alizarins auf 210 000 Kilogramm 10 proc. Paste, und es wurden die Einrichtungen der Fabrik der Art verbessert und vergrößert, daß für die ferneren sieben Monate des Jahres 1873 eine Production von 500 000 Kilogramm Alizarinpaste möglich ist.

700 000 Kilogramm 10 proc. PASTE sind das Aequivalent von 8 bis 9 Millionen Kilogramm guten Krapps.

In Elberfeld allein sind neben Gessert (dessen Alizarinfabrikation mit der vorhergehenden ungefähr gleichen Schritt gehalten hat) in Zeit von einigen Monaten nicht weniger als fünf andere Fabriken künstlichen Alizarins gebaut worden.

Natürlich hat auch die Darstellung von Kohanthracen eben so rasch und proportional zum Anthracenverbrauch zugenommen.

Kohanthracen wird nun nicht allein aus den schweren Oelen, aus der Green grease, aber auch durch die bis zur Verkohlung getriebene Destillation des weichen oder harten Theerpechs erzeugt.

Dadurch ist aber auch der Uebelstand eingetreten, auf den schon früher aufmerksam gemacht wurde, daß in dem Kohanthracen sich nun häufiger sehr hoch siedende Kohlenwasserstoffe, wie Chrysen, Pyren, Benzerythren, Keten u. s. w., auch Carbazol sich befinden, welche sich zu den leichten Petroleumölen oder Essenzen wie das Anthracen verhalten, und durch dieselben nicht vom Anthracen getrennt werden können.

Genauere Untersuchungen haben überdies gezeigt, daß im Kohanthracen sich Hydrocarbüre befinden, welche dem Anthracen isomer sind (wie z. B. das Phenantren,  $C^{14}H^{10}$ ), auch ein mehr oder weniger ähnliches chemisches Verhalten zeigen, und nichtsbestoweniger zur Alizarinbildung völlig untauglich sind.

Dadurch ist die Werthbestimmung eines Kohanthracens viel schwieriger geworden, als früher und in vielen Fällen hat sich das von Dr. Gessert angegebene, sehr einfache Verfahren als ungenügend erwiesen.

Seit zu Lage wird wohl das sicherste, obgleich umständlichere Verfahren, zur Werthbestimmung eines Kohanthracens darin bestehen, aus demselben Anthrachinon zu bereiten, und aus der Menge des erhaltenen reinen Anthrachinons auf den Procentgehalt des untersuchten Rohstoffes an wirklichem Anthracen zu schließen.

Von den verschiedenen Methoden, Anthracen in Alizarin überzuführen, hat sich die Praxis im Allgemeinen an dasjenige gehalten, welches in der Drydation des Anthracens zu Anthrachinon, dem Behandeln des Anthrachinons mit concentrirter am besten rauchender Schwefelsäure, um es in Bisulfanthrachinonsäure zu verwandeln, und im Schmelzen des bisulfanthrachinonsauren Natrons mit Natronhydrat zur Alizarinbildung besteht.

Das Verfahren, Anthracen durch Schwefelsäure in Bisulfanthracensäure überzuführen, dieses durch Braunstein in Bisulfanthrachinonsäure zu verwandeln u. s. w., ist wegen der Schwierigkeit der Ausführung, den Verlusten und der geringeren Ausbeute an Alizarin, beinahe überall aufgegeben worden.

Die Drydation des Anthracens zu Anthrachinon wird in der Regel durch Einwirkung von doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure bewirkt; einige Fabrikanten scheinen hierbei auch etwas Salpetersäure, besonders gegen das Ende der Operation, mit einwirken zu lassen.

Hierbei werden als Nebenproduct große Quantitäten von schwefelsauren Chrom- und Kalisalzen erhalten, welche man entweder zur Darstellung von

krySTALLISIRTES Chromalaun, oder zweckmäßiger noch, zur Regeneration von chromsaurem Kali nach bekannten Methoden benutzen kann.

Das unreine Anthrachinon kann durch Auflösen bei gelinder Wärme in Schwefelsäure und Niederschlagen aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser gereinigt werden.

Bei der Behandlung des Anthrachinons mit concentrirter Schwefelsäure bei ziemlich hoher Temperatur, um es in Bisulfanthrachinonsäure zu verwandeln, muß man sich vor Verlusten durch Verflüchtigung eines Theiles des Anthrachinons, ehe es mit der Schwefelsäure eine Verbindung eingegangen hat, sehr in Acht nehmen.

Gerade zur Vermeidung einer zu hohen Temperatur hat sich die Anwendung von stark rauchender Schwefelsäure (Nordhäuser Vitriolöl) sehr vortheilhaft herausgestellt, weil eine solche Schwefelsäure die Bildung von Sulfosäure viel rascher und leichter bewirkt.

Durch Zusatz von sehr wenig concentrirter Salpetersäure, 1 bis 2 Proc., zur Schwefelsäure wird dieser Sublimation des Anthrachinons beinahe vollständig vorgebeugt, aber das Alizarin, welches mit solcher Bisulfanthrachinonsäure bereitet wird, scheint nachher stets ein Alizarin mit starkem gelben Stiche zu sein.

Die Eigenschaften des künstlich dargestellten Alizarins hängen übrigens sehr bedeutend von folgenden Umständen ab:

Die mehr oder mindere Reinheit des in Arbeit genommenen Anthrachinons;  
die Quantität und Concentration der Schwefelsäure, welche man auf Anthrachinon einwirken läßt;

die Temperatur, auf welche dabei die Mischung erhitzt wird;

die Quantität und Concentration des Natronhydrats, welches man zur Alizarinschmelze anwendet;

die mehr oder weniger rasche Steigerung der Temperatur, bei welcher die Schmelzung stattfindet, und die Zeit, während welcher die Schmelze einer höheren Temperatur ausgesetzt bleibt.

Es wäre übrigens nicht unmöglich, daß auch die Zersetzungsproducte von Mononitroanthrachinon oder einer Trisulfoanthrachinonsäure auf die Natur des erzeugten Alizarins einigen Einfluß haben könnten.

Daß im künstlichen Alizarin eine größere Anzahl von Verbindungen sich befinden können als man früher anzunehmen geneigt war, beweist die Gegenwart des von Perkin darin aufgefundenen Anthrapurpurins, neben Oryanthrachinon, Anthraflavin, Hypurpurin u. s. w.

Das Anthrapurpurin,  $C^{14}H^8O^5$ , welches mit Hypurpurin gleich zusammengefaßt ist, ist ein zweites Isomer des eigentlichen Krappurpurins.

Um es darzustellen, löst man die Alizarinpaste in verdünntem kohlen-saurem Natron, filtrirt und schüttelt die rothe Lösung mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Thonerdehydrat. Das Alizarin verbindet sich mit demselben zu einem unlöslichen Lacke, während das Anthrapurpurin in Lösung bleibt.

Die Lösung wird abfiltrirt und mit Salzsäure übersättigt, wodurch sehr unreines Anthrapurpurin in Flocken niederschlägt, welche auf einem Filtrum gesammelt, gewaschen und getrocknet werden.

Der so erhaltene Farbstoff wird von Anthraflavin und von einer andern Substanz, welche Thonerdebeize orange färbt, durch Kochen mit Alkohol, in welchem das Anthrapurpurin nur schwer löslich ist, größtentheils befreit.

Der Rückstand wird nun mit einer kochenden alkoholischen Lösung von Natronhydrat behandelt, wobei eine in solcher Lösung schwer lösliche Verbindung von Anthrapurpurin mit Natron erzeugt wird. Diese mit alkoholischer Sodablösung einige mal gewaschen, wird nun in heißem Wasser gelöst und mit Chlorbaryum niedergeschlagen.

Die purpurrothe Barytverbindung abfiltrirt und mit kochendem Wasser ausgewaschen wird durch kochende, wässrige Lösung von kohlensaurem Natron zerlegt. Die wieder abfiltrirte rothe Natronlösung mit Salzsäure überfättigt, läßt endlich reines Anthrapurpurin niedersinken, welches abfiltrirt, gewaschen und getrocknet, in kochendem Eisessig gelöst, durch Erkalten daraus in orangerothern Nadeln kristallisirt.

Das so dargestellte reine Anthrapurpurin, in einem Tiegel erhitzt, schmilzt zuerst, entwickelt dann orangerothe Dämpfe, die sich zu gelbröthlichen Blättchen oder Nadeln sublimiren, währenddem der größte Theil der Substanz verkohlt wird.

Das Anthrapurpurin ist in Alkohol und Aether sehr schwer, in kochendem Eisessig leichter löslich; es kristallisirt daraus in Warzen, welche unter dem Mikroskop betrachtet als ein Aggregat von concentrischen Nadeln erscheinen. Es ist ein wenig löslich in Wasser und wird daraus durch Zusatz von Aether niedergeschlagen.

Kaustische Alkalien lösen es mit schön violetter Farbe, welche beim Erhitzen in Blau übergeht. Die Lösung in kohlensauren Alkalien ist aber purpurroth.

Das Anthrapurpurin löst sich in kochender Alaun- oder schwefelsaurer Thonerdelösung; diese färben sich schön roth, ohne aber wie die ähnlichen Purpurinlösungen Fluorescenz zu zeigen. Mit Zinkstaub erhitzt sublimirt in geringer Menge ein Kohlenwasserstoff, welcher den Schmelzpunkt und die Eigenschaften des Anthracens besitzt.

Wird eine ammoniakalische Lösung von Anthrapurpurin einige Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf  $100^{\circ}$  erhitzt, so verwandelt sich die violette Färbung in Blau. Salzsäure bewirkt nun einen dunkelpurpurrothen Niederschlag, welcher sich purpurroth in Alkalien löst, die Thonerdebeizen purpurfarbig, die schwachen Eisenbeizen aber Indigoblau färbt. Diese Verbindung entspricht vermuthlich dem Purpuramid.

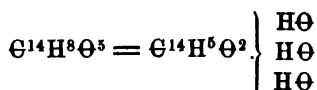
Das Anthrapurpurin färbt die verschiedenen Beizen in denselben Farben und eben so leicht und seifenächtig, wie das Alizarin. Die Nuancen sind jedoch verschieden, die Roth sind feuriger und reiner, weniger ins Bläuliche spielend; die Lilas sind mehr blau, und die Schwarz viel tiefer und intensiv.

Auf zum Türkischrothfärben präparirtem Zeuge liefert das Anthrapurpurin ein prachtvolles, sehr solides Scharlachroth.

Mit Essigsäureanhydrit während 4 bis 5 Stunden auf  $150$  bis  $160^{\circ}$  erhitzt, erhält man Triacetylanthrapurpurin,  $C^{14}H^6 (C^2H^3O)^3 O^3$ , welches bei  $220$  bis  $222^{\circ}$  schmilzt, in hellgelben Blättchen kristallisirt und in Alkohol leicht löslich ist.

Mit Chlorbenzoyl erhält man Tribenzoylanthrapurpurin,  $C^{14}H^5 (C^7H^5O)^3 O^3$ , bei 183 bis 185° schmelzend.

Die Bildung dieser zwei Verbindungen beweist, daß das Anthrapurpurin als ein Anthrachinon angesehen werden kann, in welchem 3 Aeq. H durch 3 Aeq.  $H O$  ersetzt sind:



Das Anthrapurpurin unterscheidet sich hauptsächlich vom Isopurpurin durch die Eigenschaft in Alkohol schwer löslich zu sein.

## Anhang.

Nachweisung der bedeutenderen literarischen Hilfsquellen.

### Erster Abschnitt.

### Die Spinnfasern.

#### Allgemeines.

- 1) Die Prüfung der im Handel vorkommenden Gewebe durch das Mikroskop und durch chemische Reagentien von Dr. G. Schacht, mit 8 Tafeln lithogr. Abbildungen. Berlin bei G. W. F. Müller.
- 2) Corda, Ueber den Bau der Baumwollfaser, der Wolle u. Mittheilungen für Gewerbe und Handel, herausgegeben vom Verein zur Ermunterung des Gewerbsgeistes in Böhmen. II. Bd. — Dingler's polyt. Journal Bd. LXXIII.
- 3) K. Karmarsch, Handbuch der mechanischen Technologie, 3. Aufl. II. Bd. Hannover bei Helwing.
- 4) A. Dschay, Ueber den Bau der wichtigsten, in der Technik Anwendung findenden Faserstoffe. Dingler's polyt. Journal Bd. CX. S. 342.
- 5) Dr. C. Cramer, Ueber das Verhalten des Kupferoxydammoniaks zur Pflanzenzellmembran. Vierteljahresschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich.

#### Flachs und Hanf.

- 1) Flax, its cultivation and management, with instructions in the various belgian methods etc.; by E. F. Deman. London 1851. Jam. Ridgway.
- 2) Flax: its manufacture on Schenk's patent System with Directions respecting the erection of Retteries or Steeping establishments; by A. Bernard and Koch. Dublin 1851.
- 3) Flandörfer, Ueber Schenk's Warmwasserröste des Flachses. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbseißes in Preußen. 1851. 3. Lief. S. 89 bis 104. — Polyt. Centralblatt 1851 S. 1381, 1852 S. 754.
- 4) K. Karmarsch, Ueber Rottung des Flachses in erwärmtem Wasser u. s. w. Polyt. Centralblatt 1853 S. 612.
- 5) Heingelmann, Ueber die Methode von Schenk und Watt. Kunst- und Gewerbeblatt für Bayern 1854.
- 6) Hodges in Velfast, Ueber den Vorgang beim Rösten des Flachses und über die Zusammensetzung desselben. Chemical Gazette Dec. 1854 und Polyt. Centralblatt 1855 S. 432.

einen Unglücksfall producirt, und diese ganze Quantität ist zur Bereitung von Methylgrün verwendet worden.

Bei der Einwirkung von Methylnitrat auf Methylanilinviolett wird selten oder nie alles Violett in Grün umgewandelt, und doch schadet die geringste Beimengung von Violett außerordentlich der Reinheit und Schönheit des Methylgrüns. Um das Violett vom Grün abzusondern, bedient man sich eines Zinksalzes, besonders des Chlorzinks.

In die, beide Farbstoffe in Lösung haltende Flüssigkeit schüttet man die nöthige Quantität der Chlorzinklösung und sättigt hierauf nach und nach durch Zugießen einer alkalischen Flüssigkeit, z. B. von Natronhydrat oder kohlensaurem Natron.

Es schlägt sich hierbei Zinkoxydhydrat nieder, welches aber sich vorzugsweise mit dem Methylanilinviolett verbindet, einen unlöslichen violetten Lack bildend.

Von Zeit zu Zeit färbt man kleine Stücke Seide in der Flüssigkeit. Ist die Färbung der Seide noch nicht eine rein grüne, so setzt man wieder ein wenig Alkali hinzu, um eine neue Quantität Zinlack niederzuschlagen, macht dann wieder eine Probefärbung und fährt so fort, bis das Seidemuster rein grün gefärbt erscheint.

Nun wird die Flüssigkeit, welche nur noch das Methylgrün in Lösung hält, abgesehen oder filtrirt und nachher bei gelinder Wärme eingedampft.

Wenn sie concentrirt genug ist, so liefert sie beim Erkalten eine prachtvolle Krystallisation, welche ein Doppelsalz von Chlorzink mit chlorwasserstoffsaurem Methylgrün ist.

Die Krystalle sind goldgrüne Blättchen von außerordentlichem Glanze, welche sich natürlich im Wasser mit der größten Leichtigkeit lösen. Die Farbe der Lösung ist bläulichgrün.

Um mehr gelbgrüne Nuancen zu erhalten, braucht man nur dem Bade mehr oder weniger Pikrinsäure zuzusetzen.

Um Seide mit Methylgrün zu färben, gebraucht man ein leichtes, lauwarmes Seifenbad, in welchem man den grünen Farbstoff, mit oder ohne Zusatz von Picrinsäure, auflöst.

Um Wolle zu färben, verfährt man nach Herrn Ch. Lauth auf folgende Art:

Die Wolle wird in ein angesäuertes Bad von unterschwefligsaurem Natron getränkt. Der Schwefel in Emulsion im Wasser wird von der Faser aufgenommen und giebt ihr die Eigenschaft, das Methylgrün anzuziehen und zu fixiren. Auf diese Art kann man Nuancen von großer Intensität und außerordentlicher Schönheit erzielen, welche dieselbe auch bei künstlichem Lichte bewahren. Um mit Methylgrün die Baumwolle zu färben, muß dieselbe vorher gallirt und gebeizt werden.

Es ist schon früher erwähnt worden, daß das phenylirte Anilin oder Diphenylamin,  $C^{12}H^{11}N = C^6H^6 (C^6H^5) N$ , theils allein, theils mit Colubidin oder mit Ditoluyllamin vermischt, unter dem Einfluß oxydirender oder wasserstoffentziehender Reagentien, besonders von Kohlenstoffchlorid,  $CCl_4$ , blaue Farbstoffe liefern kann. Diese sind aber meistens nur weingeistlöslich und so schwierig und kostspielig zu reinigen, daß deren Anwendung in der Färberei nie eine sehr bedeutende geworden ist.



Die Ausbeute ließ ebenfalls zu wünschen, was nicht auffallend erscheinen wird, wenn man bedenkt, daß, um Fuchsin in das gewöhnliche Blau (Triphenylrosanilin) zu verwandeln, man 3 Atome Wasserstoff des Rosanilins durch 3 Atome Phenyl, ( $C^6H^5$ ), ersetzen muß, während im Diphenylamin nur das eine Atom Wasserstoff des Anilins durch 1 Atom Phenyl ersetzt ist.

Es war zu erwarten, daß bessere Resultate erzielt würden, wenn man im Diphenylamin ein weiteres Atom Wasserstoff durch ein alkoholisches oder aromatisches Radical ersetzte und also Methyl oder Aethyl oder Benzylbiphenylamin darstellte, auf welches man dann die oxydirenden Reagentien einwirken ließe.

Das Resultat hat den gehegten Erwartungen entsprochen. Barbé stellte durch Einwirkung von Methylalkohol (Holzgeist) auf salzsaures Diphenylamin bei 250 bis 300°, also unter sehr starkem Drucke, das Methylbiphenylamin,  $C^{13}H^{13}N = C^6H^5(GH^3)(C^6H^5)N$ , dar.

Das reine Methylbiphenylamin ist eine noch bei 0° flüchtige Flüssigkeit, welche bei 310 bis 315° siedet und mit Salpetersäure sich prachtvoll purpurroth (wie übermangansaures Kali) färbt, während, wie bekannt, das Diphenylamin mit Salpetersäure eine tiefblaue Färbung annimmt.

Aus Methylbiphenylamin hat nun Barbé durch Oxydation oder Wasserstoffentziehung blaue, violette und braune Farbstoffe dargestellt. Ein nach diesem Verfahren erzeugtes, prachtvolles Methylbiphenylaminblau war durch Geigy in Basel ausgestellt. Dieses Blau, welches wirklich das Methylradical in seinen Molekülen enthält, zeichnet sich durch seine Reinheit und seinen schönen Glanz aus. Da seine salzsaure Verbindung in Alkohol sehr löslich ist (was mit dem Diphenylrosanilinblau nicht in selbem Maße der Fall ist), so können damit im Zeugdruck außerordentlich reiche blaue Muster hervorgebracht werden. Durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure erhält man mit dem Methylbiphenylaminblau verschiedene Sulfosäuren, welche wasserlöslich sind und auch ohne Beizen die Seide und Wolle mit Leichtigkeit blau färben. Leider haben diese wasserlöslichen Sulfosäuren keine so schöne Nuance, wie das ursprüngliche, nur alkohollösliche Methylbiphenylaminblau.

Da es für den technischen Chemiker oft von Wichtigkeit ist, die zur Erzeugung von Anilinfarben benutzten mehr oder weniger zusammengesetzten Basen charakterisiren zu können, geben wir noch hier eine Uebersicht der von Ch. Lauth zu diesem Zwecke zusammengestellten Reactionen. Die benutzten Reagentien sind folgende:

Eine noch Schwefelsäure enthaltende ziemlich concentrirte Lösung von Chromsäure: Man löst in einem Uhrglase die zu untersuchende Base in einem Excess von mit ihrem Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure (diese verdünnte Säure zeigt 50 bis 51° Beaumé) und setzt nachher 1 oder 2 Tropfen Chromsäurelösung hinzu; nach kurzer Zeit färbt sich die Mischung; sollte die Färbung nicht stark genug hervortreten, so setzt man noch etwas Chromsäure hinzu.

Eine wässrige concentrirte Lösung von Jodsäure: bei Zusatz der Base gesteht oft die Mischung zu einer festen Masse, in Folge von Bildung einer unlöslichen oder schwerlöslichen Verbindung.

Eine wässrige Lösung von Chloralkali: der nachherige Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Essigsäure bewirkt oft eine Veränderung der Farbe.

Rauchende Salpetersäure: Die Base wird in der verdünnten Schwefelsäure von 51° B $\acute{e}$ . gelöst und hierauf 1 oder 2 Tropfen rauchende Salpetersäure zugefetzt.

Mit diesen Reagentien sind die nachstehenden Basen untersucht worden:

Anilin, $C^6H^7N$	}	mit Chromsäure: Keines Blau.
		" Jodsäure: Blau, wird fest, die Farbe geht in Violett, dann in Braunschwarz über.
		" Chloralkali: Nach und nach Gelb, Grün, Blau (bei Zusatz von Essigsäure), Roth, dann Entfärbung.
		" rauchende Salpetersäure: Blau.

Toluidin, $C^7H^9N$	}	mit Chromsäure: Fuchsinroth, später Violett.
		" Jodsäure: Wird fest. Fuchsinrothfärbung.
		" Chloralkali: Wenig intensives Drangeroth.
		" Chloralkali und Essigsäure: Röthliche Färbung.
		" Salpetersäure: Fuchsinroth, dann Violett, endlich mahagonifarbig.

Pseudotoluidin, $C^7H^9N$	}	mit Chromsäure: Zuerst Braun, dann rein Blau.
		" Jodsäure: Wird fest, dann Blau, Grün, endlich schwarzer Niederschlag.
		" Chloralkali: Orangebraun.
		" Chloralkali und Essigsäure: Schönes Violett.
		" Salpetersäure: Successiv Orange, Braun, Violett, endlich mahagonifarbig.

Methylanilin, $C^6H^6(C^2H^5)N$ = $C^7H^8N$	}	mit Chromsäure: Gelbbraun.
		" Jodsäure: Bleibt flüssig, Violett in Mahagonibraun übergehend.
		" Chloralkali: Gelb, Braun, Braungelb.
		" Chloralkali und Essigsäure: Keines Blau.
		" Salpetersäure: Lebhaftes Orange.

Methylanilin, $C^6H^6(C^2H^5)N$ = $C^8H^{11}N$	}	mit Chromsäure: Gelb, Grün, dann rein Blau.
		" Jodsäure: Wird fest, violette Färbung mit grünen Rändern.
		" Chloralkali. Schmutzig Violett.
		" Chloralkali und Essigsäure: Violett.
		" Salpetersäure: Orange, schmutzig Grün, endlich Grün.

- Dimethylanilin,  
 $C^6H^5(C^2H^3)^2N$   
 $= C^8H^{11}N$
- mit Chromsäure: Drangeroth, nach und nach ins Orangebraun übergehend.
  - „ Jodsäure: Schmutzig Violett, ins Rothbraunviolett übergehend.
  - „ Chlorkalk: Zuerst keine Reaction, dann gelbliche Färbung.
  - „ Chlorkalk und Essigsäure: Schmutzig Orange gelb mit grünblauen Rändern.
  - „ Salpetersäure: Fuchsinroth, ins Feurigorange ziehend.
- 
- Diäthylanilin,  
 $C^6H^5(C^2H^5)^2N$   
 $= C^{10}H^{15}N$
- mit Chromsäure: Schmutzig grünlich.
  - „ Jodsäure: Blauviolett.
  - „ Chlorkalk: Schmutzig Violett.
  - „ Chlorkalk und Essigsäure: Blauviolett.
  - „ Salpetersäure: Lebhaftes Orange.
- 
- Amylanilin,  
 $C^6H^6(C^5H^{11})N$   
 $= C^{11}H^{17}N$
- mit Chromsäure. Keine Färbung.
  - „ Jodsäure: Blauviolett.
  - „ Chlorkalk: Keine Färbung.
  - „ Chlorkalk und Essigsäure: Keines Orange.
  - „ Salpetersäure: Lebhaftes Orange, dann Braun.
- 
- Methyläthylanilin,  
 $C^6H^5(C^2H^3)(C^2H^5)N$   
 $= C^9H^{13}N$
- mit Chromsäure. Keine Färbung.
  - „ Jodsäure: Schmutzig Violett, dann Braun.
  - „ Chlorkalk: Keine Färbung.
  - „ Chlorkalk und Essigsäure: Lebhaftes Gelb.
  - „ Salpetersäure: Lebhaftes Orange.
- 
- Dibenzylanilin,  
 $C^6H^5(C^7H^7)^2N$   
 $= C^{20}H^{19}N$
- mit Chromsäure: Mit Aceton um Lösung zu bewirken, lebhaftes Roth.
  - „ Jodsäure: Schmutziges Grauviolett.
  - „ Chlorkalk: Keine Färbung.
  - „ Chlorkalk und Essigsäure: Gelb.
  - „ Salpetersäure: Mit Aceton, gelb.
- 
- Diphtylamin,  
 $C^6H^6(C^8H^8)^2N$   
 $= C^{12}H^{11}N$
- mit Chromsäure: Blau mit leicht röthlichem Schein.
  - „ Jodsäure: Schönes Dunkelgrün.
  - „ Chlorkalk: Schwaches Orangebraun.
  - „ Chlorkalk und Essigsäure: Lebhaftes Gelb.
  - „ Salpetersäure: Blau, welches sich nach und nach entwickelt.

Um in einer Mischung von Anilin, Pseudotoluidin und Toluidin (welche äußerst häufig im Handel vorkommt) die Gegenwart der einen oder andern dieser Basen charakterisiren zu können, muß man meistens dieselben vorher einigermaßen trennen. Dazu dient eine ätherische Lösung von Oxalsäure. Der Aether braucht nicht wasserfrei zu sein, darf aber keinen Alkohol enthalten. Man löst die Basen in demselben Aether auf und setzt nur wenig ätherische Oxalsäurelösung zu; hierbei schlägt sich vorzugsweise oxalsaures Toluidin nieder; setzt man nun einen Ueberschuß von Oxalsäure hinzu, so präcipitirt sich oxalsaures Anilin; das oxalsaure Pseudotoluidin bleibt im Aether gelöst.

Man scheidet nun die Basen mittelst Natronhydrat ab, verdunstet den Aether und prüft mit den angegebenen Reagentien.

Man kann auch den Umstand benutzen, daß Wasser 3 Proc. Anilin und nur 1 Proc. Pseudotoluidin auflöst.

Das Pseudotoluidin wird am leichtesten durch Chlorkalklösung, das Toluidin durch Salpetersäure charakterisirt.

## B. Die Fabrikation des künstlichen Alizarins.

Zum ersten Male im Jahre 1873 war das künstliche Alizarin in Wien auf einer Weltausstellung aufgetreten, aber in solcher Weise, daß die hohe Entwicklung dieses neuesten Industriezweiges daraus auf das Augenfälligste hervorging.

Die Hauptvertreter für Deutschland waren die Gebrüder Gessert in Elberfeld und Meister, Lucius und Brüning in Höchst a/M. Die Schweiz war vertreten durch Geigy, und selbst Frankreich hatte künstliches Alizarin ausgestellt, merkwürdigerweise in Avignon fabricirt, das heißt in der Localität, welche bis jetzt der Centralpunkt des Krappbaues und der Fabrikation seiner Derivate Garancine und Krappblume (fleur de gerance) gewesen ist. England war leider nicht vertreten.

Nicht nur waren Anthracen, Anthrachinon, Alizarinpaste, mit Gelb- und Blausch, prachtvoll sublimirtes Alizarin, Isopurpurin, Purpurinpaste u. s. w. in zahlreichen durch Reinheit und Schönheit ausgezeichneten Exemplaren ausgestellt, aber auch in den mannigfaltigsten gefärbten (besonders türkischroth) und gedruckten Zeugen konnte man sich von der Wichtigkeit der neueren Anwendungen dieses künstlichen Farbstoffes auf den ersten Blick überzeugen.

Um einen Begriff von der außerordentlich raschen Steigerung der Production von künstlichem Alizarin zu geben, führen wir nur beispielsweise an, daß eine einzige deutsche Fabrik, die von Meister, Lucius und Brüning, im Jahre 1871 9300 Kilogramm 10 proc. Paste, im Jahre 1872 180 000 Kilogramm producirte. In den ersten fünf Monaten des Jahres 1873 stieg die Menge des erzeugten und versandten Alizarins auf 210 000 Kilogramm 10 proc. Paste, und es wurden die Einrichtungen der Fabrik der Art verbessert und vergrößert, daß für die ferneren sieben Monate des Jahres 1873 eine Production von 500 000 Kilogramm Alizarinpaste möglich ist.

700 000 Kilogramm 10 proc. Paste sind das Aequivalent von 8 bis 9 Millionen Kilogramm guten Krapps.

In Elberfeld allein sind neben Gessert (dessen Alizarinfabrikation mit der vorhergehenden ungefähr gleichen Schritt gehalten hat) in Zeit von einigen Monaten nicht weniger als fünf andere Fabriken künstlichen Alizarins gebaut worden.

Natürlich hat auch die Darstellung von Kohanthracen eben so rasch und proportional zum Anthracenverbrauch zugenommen.

Kohanthracen wird nun nicht allein aus den schweren Oelen, aus der Green grease, aber auch durch die bis zur Verkohlung getriebene Destillation des weichen oder harten Theerpechs erzeugt.

Dadurch ist aber auch der Uebelstand eingetreten, auf den schon früher aufmerksam gemacht wurde, daß in dem Kohanthracen sich nun häufiger sehr hoch siedende Kohlenwasserstoffe, wie Chrysen, Pyren, Benzerythren, Keten u. s. w., auch Carbazol sich befinden, welche sich zu den leichten Petroleumölen oder Essenzen wie das Anthracen verhalten, und durch dieselben nicht vom Anthracen getrennt werden können.

Genauere Untersuchungen haben überdies gezeigt, daß im Kohanthracen sich Hydrocarbüre befinden, welche dem Anthracen isomer sind (wie z. B. das Phenantren,  $C^{14}H^{10}$ ), auch ein mehr oder weniger ähnliches chemisches Verhalten zeigen, und nichtsdestoweniger zur Alizarinbildung völlig untauglich sind.

Dadurch ist die Werthbestimmung eines Kohanthracens viel schwieriger geworden, als früher und in vielen Fällen hat sich das von Dr. Gessert angegebene, sehr einfache Verfahren als ungenügend erwiesen.

Seit zu Tage wird wohl das sicherste, obgleich umständlichere Verfahren, zur Werthbestimmung eines Kohanthracens darin bestehen, aus demselben Anthrachinon zu bereiten, und aus der Menge des erhaltenen reinen Anthrachinons auf den Procentgehalt des untersuchten Rohstoffes an wirklichem Anthracen zu schließen.

Von den verschiedenen Methoden, Anthracen in Alizarin überzuführen, hat sich die Praxis im Allgemeinen an dasjenige gehalten, welches in der Drydation des Anthracens zu Anthrachinon, dem Behandeln des Anthrachinons mit concentrirter am besten rauchender Schwefelsäure, um es in Bisulfanthrachinonsäure zu verwandeln, und im Schmelzen des bisulfanthrachinonsauren Natrons mit Natronhydrat zur Alizarinbildung besteht.

Das Verfahren, Anthracen durch Schwefelsäure in Bisulfanthracensäure überzuführen, dieses durch Braunstein in Bisulfanthrachinonsäure zu verwandeln u. s. w., ist wegen der Schwierigkeit der Ausführung, den Verlusten und der geringeren Ausbeute an Alizarin, beinahe überall aufgegeben worden.

Die Drydation des Anthracens zu Anthrachinon wird in der Regel durch Einwirkung von doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure bewirkt; einige Fabrikanten scheinen hierbei auch etwas Salpetersäure, besonders gegen das Ende der Operation, mit einwirken zu lassen.

Hierbei werden als Nebenproduct große Quantitäten von schwefelsauren Chrom- und Kalisalzen erhalten, welche man entweder zur Darstellung von

krySTALLISIRTEN Chromalaun, oder zweckmäßiger noch, zur Regeneration von chromsaurem Kali nach bekannten Methoden benutzen kann.

Das unreine Anthrachinon kann durch Auflösen bei gelinder Wärme in Schwefelsäure und Niederschlagen aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser gereinigt werden.

Bei der Behandlung des Anthrachinons mit concentrirter Schwefelsäure bei ziemlich hoher Temperatur, um es in Bisulfanthrachinonsäure zu verwandeln, muß man sich vor Verlusten durch Verflüchtigung eines Theiles des Anthrachinons, ehe es mit der Schwefelsäure eine Verbindung eingegangen hat, sehr in Acht nehmen.

Gerade zur Vermeidung einer zu hohen Temperatur hat sich die Anwendung von stark rauchender Schwefelsäure (Nordhäuser Vitriöl) sehr vortheilhaft herausgestellt, weil eine solche Schwefelsäure die Bildung von Sulfosäure viel rascher und leichter bewirkt.

Durch Zusatz von sehr wenig concentrirter Salpetersäure, 1 bis 2 Proc., zur Schwefelsäure wird dieser Sublimation des Anthrachinons beinahe vollständig vorgebeugt, aber das Alizarin, welches mit solcher Bisulfanthrachinonsäure bereitet wird, scheint nachher stets ein Alizarin mit starkem gelben Stiche zu sein.

Die Eigenschaften des künstlich dargestellten Alizarins hängen übrigens sehr bedeutend von folgenden Umständen ab:

Die mehr oder mindere Reinheit des in Arbeit genommenen Anthrachinons;  
die Quantität und Concentration der Schwefelsäure, welche man auf Anthrachinon einwirken läßt;

die Temperatur, auf welche dabei die Mischung erhitzt wird;  
die Quantität und Concentration des Natronhydrats, welches man zur Alizarinschmelze anwendet;

die mehr oder weniger rasche Steigerung der Temperatur, bei welcher die Schmelzung stattfindet, und die Zeit, während welcher die Schmelze einer höheren Temperatur ausgesetzt bleibt.

Es wäre übrigens nicht unmöglich, daß auch die Zersetzungproducte von Mononitroanthrachinon oder einer Trisulfoanthrachinonsäure auf die Natur des erzeugten Alizarins einigen Einfluß haben könnten.

Daß im künstlichen Alizarin eine größere Anzahl von Verbindungen sich befinden können als man früher anzunehmen geneigt war, beweist die Gegenwart des von Perkin darin aufgefundenen Anthrapurpurins, neben Orphanthrachinon, Anthraflavin, Fjopurpurin u. s. w.

Das Anthrapurpurin,  $C^{14}H^8O^5$ , welches mit Fjopurpurin gleich zusammengesetzt ist, ist ein zweites Isomer des eigentlichen Krapppurpurins.

Um es darzustellen, löst man die Alizarinpaste in verdünntem kohlen-sauren Natron, filtrirt und schüttelt die rothe Lösung mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Thonerdehydrat. Das Alizarin verbindet sich mit demselben zu einem unlöslichen Lacke, während das Anthrapurpurin in Lösung bleibt.

Die Lösung wird abfiltrirt und mit Salzsäure übersättigt, wodurch sehr unreines Anthrapurpurin in Flocken niedersfällt, welche auf einem Filtrum gesammelt, gewaschen und getrocknet werden.

Der so erhaltene Farbstoff wird von Anthraflavin und von einer andern Substanz, welche Thonerdebeize orange färbt, durch Kochen mit Alkohol, in welchem das Anthrapurpurin nur schwer löslich ist, größtentheils befreit.

Der Rückstand wird nun mit einer kochenden alkoholischen Lösung von Natronhydrat behandelt, wobei eine in solcher Lösung schwer lösliche Verbindung von Anthrapurpurin mit Natron erzeugt wird. Diese mit alkoholischer Sodalösung einige mal gewaschen, wird nun in heißem Wasser gelöst und mit Chlorbaryum niedergeschlagen.

Die purpurrothe Barytverbindung abfiltrirt und mit kochendem Wasser ausgewaschen wird durch kochende, wässrige Lösung von kohlensaurem Natron zerlegt. Die wieder abfiltrirte rothe Natronlösung mit Salzsäure übersättigt, läßt endlich reines Anthrapurpurin niederfallen, welches abfiltrirt, gewaschen und getrocknet, in kochendem Eisessig gelöst, durch Erkalten daraus in orangerothern Nadelchen krystallisirt.

Das so dargestellte reine Anthrapurpurin, in einem Tiegel erhitzt, schmilzt zuerst, entwickelt dann orangerothe Dämpfe, die sich zu gelbröthlichen Blättchen oder Nadeln sublimiren, währenddem der größte Theil der Substanz verkohlt wird.

Das Anthrapurpurin ist in Alkohol und Aether sehr schwer, in kochendem Eisessig leichter löslich; es krystallisirt daraus in Warzen, welche unter dem Mikroskop betrachtet als ein Aggregat von concentrischen Nadeln erscheinen. Es ist ein wenig löslich in Wasser und wird daraus durch Zusatz von Aether niedergeschlagen.

Kaustische Alkalien lösen es mit schön violetter Farbe, welche beim Erhitzen in Blau übergeht. Die Lösung in kohlensauren Alkalien ist aber purpurroth.

Das Anthrapurpurin löst sich in kochender Alaun- oder schwefelsaurer Thonerdelösung; diese färben sich schön roth, ohne aber wie die ähnlichen Purpurinlösungen Fluorescenz zu zeigen. Mit Zinkstaub erhitzt sublimirt in geringer Menge ein Kohlenwasserstoff, welcher den Schmelzpunkt und die Eigenschaften des Anthracens besitzt.

Wird eine ammoniakalische Lösung von Anthrapurpurin einige Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf  $100^{\circ}$  erhitzt, so verwandelt sich die violette Färbung in Blau. Salzsäure bewirkt nun einen dunkelpurpurrothen Niederschlag, welcher sich purpurroth in Alkalien löst, die Thonerdebeizen purpurfarbig, die schwachen Eisenbeizen aber Indigoblau färbt. Diese Verbindung entspricht vermuthlich dem Purpuramid.

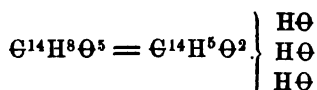
Das Anthrapurpurin färbt die verschiedenen Beizen in denselben Farben und eben so leicht und seifenächt, wie das Alizarin. Die Nuancen sind jedoch verschieden, die Roth sind feuriger und reiner, weniger ins Bläuliche spielend; die Lilas sind mehr blau, und die Schwarz viel tiefer und intensiv.

Auf zum Türkisrothfärben präparirtem Zeuge liefert das Anthrapurpurin ein prachtvolles, sehr solides Scharlachroth.

Mit Essigsäureanhydrit während 4 bis 5 Stunden auf  $150$  bis  $160^{\circ}$  erhitzt, erhält man Triacetylanthrapurpurin,  $C^{14}H^5$  ( $C^2H^3O$ )<sup>3</sup>  $O^3$ , welches bei  $220$  bis  $222^{\circ}$  schmilzt, in hellgelben Blättchen krystallisirt und in Alkohol leicht löslich ist.

Mit Chlorbenzoyl erhält man Tribenzoylanthrapurpurin,  $C^{14}H^5 (C^7H^5O)^3 O^3$ , bei 183 bis 185° schmelzend.

Die Bildung dieser zwei Verbindungen beweist, daß das Anthrapurpurin als ein Anthrachinon angesehen werden kann, in welchem 3 Aeq. H durch 3 Aeq. H O ersetzt sind:



Das Anthrapurpurin unterscheidet sich hauptsächlich vom Isopurpurin durch die Eigenschaft in Alkohol schwer löslich zu sein.



## Anhang.

Nachweisung der bedeutenderen literarischen Hilfsquellen.

### Erster Abschnitt.

### Die Spinnfasern.

#### Allgemeines.

- 1) Die Prüfung der im Handel vorkommenden Gewebe durch das Mikroskop und durch chemische Reagentien von Dr. G. Schacht, mit 8 Tafeln lithogr. Abbildungen. Berlin bei G. W. F. Müller.
- 2) Corda, Ueber den Bau der Baumwollfaser, der Wolle etc. Mittheilungen für Gewerbe und Handel, herausgegeben vom Verein zur Ermunterung des Gewerbes in Böhmen. II. Bd. — Dingler's polyt. Journal Bd. LXXIII.
- 3) K. Karmarsch, Handbuch der mechanischen Technologie, 3. Aufl. II. Bd. Hannover bei Helwing.
- 4) A. Dschay, Ueber den Bau der wichtigsten, in der Technik Anwendung findenden Faserstoffe. Dingler's polyt. Journal Bd. CX. S. 342.
- 5) Dr. G. Cramer, Ueber das Verhalten des Kupferoxydammoniaks zur Pflanzenzellmembran. Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich.

#### Flachs und Hanf.

- 1) Flax, its cultivation and management, with instructions in the various belgian methods etc.; by E. F. Deman. London 1851. Jam. Ridgway.
- 2) Flax: its manufacture on Schenk's patent System with Directions respecting the erection of Retteries or Steeping establishments; by A. Bernard and Koch. Dublin 1851.
- 3) Flandörfer, Ueber Schenk's Warmwasserröste des Flachses. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbes in Preußen. 1851. 3. Liefte. S. 89 bis 104. — Polyt. Centralblatt 1851 S. 1381, 1852 S. 754.
- 4) K. Karmarsch, Ueber Rottung des Flachses in erwärmtem Wasser u. s. w. Polyt. Centralblatt 1853 S. 612.
- 5) Heinzelmann, Ueber die Methode von Schenk und Watt. Kunst- und Gewerbeblatt für Bayern 1854.
- 6) Hobges in Belfast, Ueber den Vorgang beim Rösten des Flachses und über die Zusammensetzung desselben. Chemical Gazette Dec. 1854 und Polyt. Centralblatt 1855 S. 432.

## S o l l e .

- 1) Hierl, Ueber Wolle und Wollefabrikation. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses in Preußen. 1856.
- 2) J. Scherer, Chemisch-physiologische Untersuchungen über die Wolle. Annalen der Chemie und Pharmacie von Liebig und Wöhler Bd. XL. S. 1 und 58.
- 3) Chevreul, Ueber die Fette der Wolle. Journal für praktische Chemie Bd. XXVII. Dingler's polyt. Journal Bd. LXXIII.
- 4) Chevreul, Ueber die Bestandtheile des Schweißes der Schafwolle. Compt. rend. Vol. XLIII. Polyt. Centralblatt 1857.
- 5) Raumenó, Ueber die hygroskopischen Eigenschaften der Wolle. Monit. industriel. 1849. Dingler's polyt. Journal Bd. CXV. S. 222.

## S e i d e .

- 1) Mulder, Ueber die Zusammensetzung der Seide. Poggendorff's Annalen der Physik Bd. XXXVII. S. 594.
- 2) Staebeler, Fibroin. Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. CXI. S. 12.
- 3) C. Gramer, Untersuchung der Seide und des thierischen Schleims. Inaugural-dissertation Zürich 1863. Journal für praktische Chemie 1866.
- 4) Volley, Sur Genèse der Seide. Schweiz. polyt. Zeitschrift 1864 S. 130. — Journal für praktische Chemie Bd. CLXXXVI.
- 5) Kestner, Ueber die Samamah oder den Seidenfadenspinner aus Japan. Bulletin de la soc. industr. de Mulhouse. May 1866.
- 6) A. Ott, Die Fagara-Seidenraupe aus China, ihre Geschichte, ihre Zucht und ihre Futterpflanze. Zürich 1861.
- 7) Ch. G. Brügger, Die Futterpflanzen der Fagararaupe u. Zürich 1861.

## Zweiter Abschnitt.

## Die im Pflanzen- und Thierkörper vorkommenden Farbstoffe.

## A. Gelbe Pflanzenfarbstoffe.

## Gelbholz.

- 1) R. Wagner, Journal für praktische Chemie Bd. LI. S. 82 und Bd. LII. S. 449.
- 2) Delffs, Denkschrift zur Jubelfeier von Dr. Gmelin. — Chemisches Centralblatt 1862 S. 284. Neues Jahrbuch der Pharmacie Bd. XIV. S. 166 Jahresbericht von Liebig und Kopp. 1860. S. 278.
- 3) S. Flasiweh, Ueber Morin und Quercetin. Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. CXXIV. S. 358.
- 4) S. Flasiweh und E. Pfaunder, Ueber das Morin und die Moringerbsäure. Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. CXXVII. S. 351.
- 5) Stein, Morin und einige andere im Gelbholz enthaltene Stoffe. Journal für praktische Chemie Bd. LXXXIX. S. 493.

## Fisettholz.

Volley, Der gelbe Farbstoff des Fisettholzes. Schweiz. polyt. Zeitschrift. 1864. S. 21.

## Gelbbeeren.

- 1) R. Kane, Ueber die Farbstoffe der persischen Beeren. Journal für prakt. Chemie Bd. XXIX. S. 481.
- 2) Cellatly, Chemisches Centralblatt. 1858. S. 477.

- 3) Ortlieb, Bulletin de la soc. industrielle de Mulhouse. 1859. Nr. 150.
- 4) Solley, Sur Kenntniss der Kreuzbeerenpigmente und einiger Beziehungen gelber Pflanzenfarbstoffe unter einander. Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. CXV. S. 54.
- 5) Glasiweß, Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. CXII. S. 96.
- 6) Schützenberger und Bertéche, Sur la matière colorante de la graine de Perse. Bullet. de la soc. industr. de Mulhouse. 1865. p. 433.

## Quercitronrinde.

- 1) Solley, Ueber den Farbstoff der Quercitronrinde. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVII. S. 101.
- 2) Rigaud, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC. S. 283.
- 3) Kochleder, Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften Bd. XXXIII. S. 565. Journal für praktische Chemie Bd. LXXVII. S. 34. Chemisches Centralblatt 1859, S. 166.
- 4) G. Glasiweß, Ueber das Quercitrin. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII. S. 96.
- 5) G. Glasiweß und Pfaunder, Ueber das Morin, Naclurin und Quercitrin. Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften Bd. L., Sitzung vom 9. Juni 1864.
- 6) G. Glasiweß und Pfaunder, Ueber den Quercitronzucker. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXVII. S. 362.
- 7) Stein, Ueber das Pflanzengelb (Melin, Phytomelin, Rutinsäure). Journal für praktische Chemie Bd. LXXXV. S. 351.
- 8) Stein, Weitere Notizen über das Melin und seine Umwandlung in Meletin. Journal für prakt. Chemie Bd. LXXXVIII. S. 280.
- 9) Stein, Das Paracarthamin. Journal für prakt. Chemie Bd. LXXXIX. S. 491.

## Ba u.

- 1) Moldenhauer, Ueber das Luteolin. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C. S. 180.
- 2) P. Schützenberger und A. Paraf, Compt. rend. LII. 92. Journal für prakt. Chem. Bd. LXXXIII. S. 368. Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. I. S. 256.

## Berberiswurzel.

- 1) Buchner, Ueber Berberin. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIV. S. 228.
- 2) Fleitmann, Ueber Berberin. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX. S. 160.
- 3) Dyson Perrins, Ueber Berberin. Annal. d. Chem. u. Pharm. II. Supplembd. 2. Heft S. 171.
- 4) G. Glasiweß und G. v. Giln, Ueber das Hydroberberin. Annal. d. Chem. u. Pharm. II. Suppl. S. 191. Zeitschrift für Chem. u. Pharm. von Erlennmeyer, VII. Jahrg. S. 194.

## Purée.

- 1) D. E. Erdmann, Journal f. prakt. Chem. Bd. XXXIII. S. 190 u. Bd. XXXVII. S. 395.
- 2) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI. S. 423.
- 3) Laurent, Compt. rend. des trav. de chim. par Laurent et Gerhard 1849, p. 377.

## Curcuma.

- 1) Pelletier und Vogel, Journ. de Pharm. Juill. 1815. S. 259.
- 2) Vogel jun., Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV. S. 297.

## Chinesische Gelbbeeren.

- 1) Stein, Ueber ein neues Farbmateriale aus China. Journal für prakt. Chemie Bd. LVIII. S. 399. Dingler's polyt. Journal Bd. CXXVIII. S. 362.

- 2) v. Kurrer, Ueber zwei, angeblich aus China stammende gelbfärbende Pflanzenfarbstoffe. Dingler's polyt. Journal Bd. CXXIX. S. 219. Polyt. Centralblatt 1853, S. 1452.
- 3) Martius, Neues Jahrbuch für Pharmacie Bd. I. S. 241.

#### Chinesische Gelbschoten.

- 1) v. Kurrer, Dingler's polyt. Journal Bd. CXXIX. S. 219. Polyt. Centralblatt 1853. S. 1452.
- 2) Orth, Pharm. Centralblatt 1854. S. 897.
- 3) Kochleder, Journal für prakt. Chemie von Erdmann Bd. LXXII. S. 394.

### B. Grüne Farbstoffe.

#### Blattgrün, Chlorophyll.

- 1) Berzelius, Handbuch der Chemie. 3. Aufl. Bd. VII. S. 173.
- 2) Mulder, Ueber das Chlorophyll. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII. S. 421.
- 3) Verbeil, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV. S. 187 u. Bd. LXVII. S. 254.
- 4) Fremy, Compt. rend. T. L. p. 405.
- 5) Pfaundler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV. S. 37.
- 6) Ludwig, Archiv f. Pharm. Bd. CVI. S. 164. Chem. Centralblatt 1861. S. 393.
- 7) J. A. Hartmann, Matière colorante verte des plantes bullet. de la soc. indust. de Mulhouse. Ser. I. Vol. XXVI. p. 283.
- 8) Fremy, Compt. rend. T. LXI. p. 188. Journal für prakt. Chemie Bd. XCVIII. S. 246.

#### Chinesisch-Grün. So-Kao.

- 1) N. Rondot, J. Persoz et A. F. Michel, Notice du vert de Chine et de la teinture en vert chez les Chinois. Paris. Lahure 1858.
- 2) E. Köppler, Das Chinagrün. Weimar. Voigt (wesentl. Auszug des vorigen).

### C. Rother Farbstoffe.

#### Rottholz.

- 1) Preißer, Ueber organische Farbstoffe. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII. S. 369.
- 2) Volley, Ueber den rothen Farbstoff des Sapanholzes. Schweiz. polyt. Zeitschrift 1864. S. 132.

#### Safflor.

- 1) Salvetat, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXV. p. 337. — Journal für prakt. Chemie Bd. XLIV. S. 475.
- 2) Schlieper, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII. S. 362.
- 3) Malin, Carthamin. Sitzungsberichte der Wiener Akademie vom 29. Juni 1865.

#### Orlean.

- 1) Girardin, Ueber die Verfälschungen des Orlean. Journ. de Pharm. Mars 1836.
- 2) Kerndt, Dissertatio de fructibus asparagi et bixae orellanae. Lipsiae 1849. Jahresber. d. Chem. von Liebig u. Kopp. 1849. S. 457.
- 3) Girardin, Journ. de Pharm. 3me Ser. Vol. XXI. p. 174.
- 4) J. Piccard, Notiz über den Farbstoff des Orlean. Schweiz. polyt. Zeitschrift 1861. S. 94.
- 5) Volley und Mylius, Der Farbstoff des Orlean. Schweiz. polyt. Zeitschrift 1864. S. 134.

## Cochenille.

- 1) A. Faber, Ueber die Cochenilleforten. *Chemic. gazette* 1846. Nr. 78. *Dingler's polyt. Journ.* Bd. C. S. 408.
- 2) Warren de la Rue, Ueber den Farbstoff der Cochenille. *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. LXIV. S. 1.
- 3) Schützenberger, Ueber die Carminsäure. *Annal. de chim. et de phys.* [3.] T. LIV. p. 52.
- 4) Pelletier et Caventon, *Journ. de Chim.* T. VII. p. 90.
- 5) S. Glasiewicz und v. Grabowsky, *Sitzungsberichte der Wiener Akademie vom Juni 1866.* (Schriftliche Mittheilung des Verfassers.)

## Santelholz.

- 1) Pelletier, Ueber den Farbstoff des Santelholzes. *Annal. de Pharm.* T. VI. p. 80.
- 2) Volley, Ueber den Farbstoff des Santelholzes. *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. LXII. S. 150.
- 3) E. Meyer, Untersuchung des Santelholzes. *Archiv d. Pharm.* Bd. LV. S. 285 und Bd. LVI. S. 41. *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. LXXII. S. 320.
- 4) A. Weyeremann und G. Saefely, Ueber den Farbstoff des Santelholzes. *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. LXXIV. S. 226.

## Krapp.

- 1) J. Girardin, *Technologie de la garance. Mémoire présenté à l'Académie royale des sciences de Rouen.* Paris 1844. Imprimerie de Fain et Thunot.
- 2) L. de Konink et J. T. Chandelon *examen comparatif des garances de Belgique et des garances étrangères.* Liège. Imprimerie de F. Oudrat.
- 3) E. Kopp, *Recherches sur la garance d'Alsace.* Paris. Impr. de Pillet fils aîné.
- 4) Sacco, *Essai sur la garance.* 1861. Paris. Vict. Mason.
- 5) Schützenberger, *Bulletin de la soc. industr. de Mulhouse.* Nr. 132.
- 6) Kochleber, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. LXXX. S. 321 u. Bd. LXXXIII. S. 205.
- 7) G. Schunf, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. LXVI. S. 174 u. Bd. LXXXI. S. 336.
- 8) Kuhlmann, *Bullet. de la soc. indust. de Mulhouse.* T. I. p. 182.
- 9) Robiquet et Colin, *Annal. de chim. et de phys.* Ser. II. T. XXXIV. p. 225 et T. LXIII. p. 306.
- 10) Runge, *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. V. S. 362.
- 11) Gaultier de Claubry et Persoz, *Annal. de chim. et de phys.* Vol. XLVIII. S. 69.
- 12) Debus, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. LXVI. S. 356.
- 13) Wolff und Strecker, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. LXXV. S. 1.
- 14) Schiel, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. LX. S. 79.
- 15) Higgin, *Phil. Magaz.* Vol. XXXIII. p. 282.
- 16) Decaisne, *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. XV. S. 893.
- 17) G. Schwarz, *Bullet. de la soc. de Mulhouse.* T. X. p. 329.
- 18) Roussin, *Compt. rend. T. LII. p. 967.* — *Dingler's polyt. Journ.* Bd. CLX. S. 448.
- 19) Roussin, *Compt. rend. T. LII. p. 1033.* — *Dingler's polyt. Journ.* Bd. CLX. S. 450.
- 20) Jacquemin, *Compt. rend. T. LII. p. 1180.* — *Dingler's polyt. Journ.* Bd. CLXI. S. 71.
- 21) Jeanjean, Ueber das Krappfuselöl. *Compt. rend. T. LII. p. 857.* *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. C. S. 94.
- 22) Gunning, Ueber Krappfuselöl. *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. LXXXI. S. 250.

- 23) Volley, Ueber die Zusammensetzung der beiden rothen Krapppigmente. Schweiz. polyt. Zeitschrift 1864. S. 18. Journ. f. prakt. Chem. Bd. XCI. S. 192.
- 24) Schützenberger et Schiffert, Sur les matières colorantes contenues dans la garance d'Alsace. Bullet. de la soc. ind. de Mulhouse 1864. p. 70.
- 25) Schützenberger, Sur les matières colorantes dans la garance. Bullet. de la soc. chim. Juill. 1866. p. 12. Journ. f. prakt. Chem. Bd. XCVI. S. 268.
- 26) Martius u. Griefß, Ueber eine dem Alizarin isomere Verbindung aus Naphthalin. Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXXIV. S. 375.
- 27) Bolley und Rosa, Zur Kenntniß der Krappfarbstoffe. Schweiz. polyt. Zeitschrift Jahrgang 1866.

#### D. Violette Farbstoffe.

##### Orseille und Flechtenfarbstoffe.

- 1) Robiquet, Annal. de chim. et de phys. II. Ser. T. XLVII. p. 238.
- 2) Heeren, Schweigger's Journal f. Chem. Bd. LIX. S. 818.
- 3) Dumas, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVII. S. 145.
- 4) Rob. Kane, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX. S. 25.
- 5) G. Schunk, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI. S. 157, Bd. XLV. S. 250, Bd. LIV. S. 261 und Bd. LXI. S. 72.
- 6) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII. S. 61 und Bd. LXX. S. 218.
- 7) Rochleder und Feldt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII. S. 1.
- 8) Strecker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII. S. 113.
- 9) Laurent et Gerhardt, Annal. de chim. et de phys. III. Ser. Vol. XXIV. p. 315. Pharmac. Centralblatt 1848. S. 716.
- 10) Camparter, Annal. d. Chem. u. Phys. Bd. CXXXIV. S. 248.
- 11) de Luynes, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXXVI. S. 72.
- 12) D. Hesse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVII. S. 297 u. Bd. CXXXIX. S. 22.
- 13) Grimaux, Bullet. de la soc. chim. 1865 Juin p. 410.
- 14) Peterzen, Ueber Fabrication von Orseilleextract. Génie industriel Sept. 1859. p. 151.
- 15) Helaine, Verschiedene Orseillesfarben. Technologiste Dec. 1859. p. 126.
- 16) Gaultier de Claubry, Ueber die Bereitung der Orseille. Compt. rend. T. LII. p. 1252. Polyt. Centralblatt Jahrg. 1861. S. 1083 u. 1811.
- 17) Thillaye, Fabrication von Perflo und Cubbear. Polyt. Centralblatt 1854. S. 493.
- 18) Martin, Bereitung der Orseille in Extractform. Polyt. Centralblatt 1854. S. 1826.
- 19) Gaultier de Claubry, Ueber sogenannte echte Orseille. Polyt. Centralblatt 1859. S. 1875.
- 20) Spence, Darstellung des pourpre français. Polyt. Centralblatt 1859. S. 411, 974 u. 1094.

##### Alfanna.

- 1) John's chemische Schriften über Alfanna. Bd. IV. S. 84.
- 2) Pellétier, Journ. de physique. T. LXXIX. p. 278; auch Annal. de chim. et phys. (II. Ser.) T. LI. p. 182.
- 3) Lazage, Echo médical. Archiv d. Pharm. Bd. CXLVII.
- 4) Volley und Wybler, Ueber den Farbstoff der Anchusa tinctoria. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXII. S. 141.

#### E. Blaue Farbstoffe.

##### Blauholz. Campecheholz.

- 1) D. L. Erdmann, Ueber Hamatorylin. Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVI. S. 193.
- 2) Derselbe, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV. S. 218.

- 3) D. Hesse, Ueber das Hämatorphin. *Annalen d. Chem. u. Pharm.* **Bd. CIX.** S. 332.

## Indigo.

- 1) Berzelius, Lehrbuch der Chemie, deutsch von Wöhler. 3. Aufl. **Bd. VII.** S. 187.
- 2) Derselbe, Jahresbericht 1841.
- 3) Dumas, Quatrième mémoire sur les types chimiques. *Annal. de Chim. et de Phys.* 3<sup>me</sup> Ser. T. II. p. 204.
- 4) A. Laurent, Recherches sur l'Indigo. *Annal. de Chim. et de Phys.* 3<sup>me</sup> Ser. T. III. p. 371 et 462.
- 5) D. L. Erdmann, Untersuchungen über den Indigo. *Journal für prakt. Chemie* **Bd. XIX.** S. 321, **Bd. XXII.** S. 257 und **Bd. XXIV.** S. 1.
- 6) Fritzsche, Darstellung des krystallisirten Indigblaus auf nassem Wege. *Annal. d. Chem.* **Bd. XLIV.** S. 290.
- 7) E. Schunk, *Memoirs of the Lit. and Phil. soc. of Manchester XII*; auch *Philos. Magaz.* [4.] **Bd. X.** S. 73, im Auszug *Journ. f. prakt. Chem.* **Bd. LXVI.** S. 321.
- 8) Derselbe, *Phil. Magaz.* [4.] **Bd. XV.** S. 29, 117 u. 183, im Auszug *Journ. f. prakt. Chem.* **Bd. LXXXIII.** S. 268 u. **Bd. LXXXIV.** S. 99 u. 174.

## F. Gerbstoffe.

- 1) Humphry Davy, Galläpfel. *Handwörterbuch* **Bd. III.** S. 287.
- 2) Guibourt, Analyse des noix de galle. *Revue scientifique* T. XIII. p. 62.
- 3) Stein, Ueber chineßische Galläpfel. *Polyt. Centralblatt* 1849. S. 1345.
- 4) E. F. Bley, Ueber chineßische Galläpfel. *Archiv f. Pharm.* **Bd. III.** S. 297 u. *Polyt. Centralblatt* 1850. S. 1151.
- 5) Schenk, Ueber chineßische Galläpfel. *Buchner's Repert.* III. Reihe. **Bd. V.** S. 26.
- 6) Martius, Ueber chineßische Galläpfel. *Jahrb. f. prakt. Pharm.* **Bd. XXI.** S. 131.
- 7) E. A. Buchner, Ueber chineßische Galläpfel. *Bayer. Kunst- und Gewerbeblatt* 1851. S. 366. *Polyt. Centralblatt* 1851. S. 999.
- 8) W. Tob, Ueber Gerbstoffgehalt mehrerer Galläpfel. *Archiv d. Pharm.* **Bd. LXXXIV.** S. 9.

## Gallusgerbstoffe.

- 1) Berzelius' Lehrbuch. 3. Aufl. **Bd. VI.** S. 213.
- 2) Pelouze, *Journ. f. prakt. Chem.* **Bd. II.** S. 301 u. 320.
- 3) Stenhouse, *Annal. d. Pharm.* **Bd. XLV.** S. 1.
- 4) Buchner, *Annal. d. Pharm.* **Bd. LIII.** S. 357.
- 5) Robiquet, *Annal. d. Pharm.* **Bd. XXV.** S. 151. *Journ. f. prakt. Chem.* von Erdmann **Bd. XI.** S. 481 u. **Bd. LXII.** S. 419.
- 6) Liebig, *Annal. d. Pharm.* **Bd. X.** S. 172, **Bd. XXVI.** S. 126 u. 162 u. **Bd. XXXIX.** S. 97.
- 7) Wetherill, *Journ. f. prakt. Chem.* **Bd. XLII.** S. 247.
- 8) Strecker, *Annal. d. Pharm.* **Bd. LXXXI.** S. 248 u. **Bd. XC.** S. 328.
- 9) Nothleder und Kawalier, *Journ. f. prakt. Chem.* **Bd. LXXIV.** S. 28 u. 399.

## Gallusäure und Pyrogallusäure.

- 1) Pelouze, *Pharm. Centralblatt* 1834. S. 336.
- 2) Robiquet, *Journ. f. prakt. Chem.* **Bd. VIII.** S. 125. *Pharm. Centralblatt* 1836. S. 634 u. 1837. S. 514.
- 3) Liebig, *Annal. d. Pharm.* **Bd. X.** S. 176 u. **XXVI.** S. 126 u. 162.
- 4) Karocque, *Journ. f. prakt. Chem.* **Bd. XXIV.** S. 34. *Annal. d. Pharm.* von Liebig **Bd. XXXIX.** S. 97.
- 5) Stenhouse, *Pharm. Centralblatt* **Bd. CXLIII.** S. 225.
- 6) Wetherill, f. Gerbstoffe.

- 7) Strecker, f. Gallusgerbsäure.
- 8) Rochleder und Kawaller, f. Gallusgerbsäure.
- 9) D. Luynes und Gesperandieu, Annal. d. Chem. u. Pharm. von Liebig. Bd. CXXXVIII. S. 601.

#### Catechugerbsäure.

- 1) Berzelius' Lehrbuch. 3. Aufl. Bd. VI. S. 250.
- 2) Pelouze, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. X. S. 385.
- 3) Neubauer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI. S. 335.

#### Catechusäure.

- 1) Rees v. Esenbeck, Annal. d. Pharm. Bd. I. S. 343.
  - 2) Svanberg, Annal. d. Pharm. Bd. XXIV. S. 215.
  - 3) Buchner, Annal. d. Pharm. Bd. XLVI. S. 323.
  - 4) Wafenroder, Annal. d. Pharm. von Liebig. Bd. XXXI. S. 72 u. Bd. XXXVIII. S. 306.
  - 5) Hagen, Annal. d. Pharm. von Liebig, Bd. XXXVII. S. 336.
  - 6) Delffs, Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XII. S. 162.
  - 7) Zwenger, Annal. d. Pharm. Bd. XXXVII. S. 320.
  - 8) Neubauer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI. S. 337.
  - 9) Kraut und van Delben, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXVIII. S. 285.
  - 10) Glasiweß, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXXIV. S. 118.
-



# L i t e r a t u r .

## Dritter Abschnitt.

### Künstlich erzeugte organische Farbstoffe.

#### A. Theerfarben.

Der Theer und die daraus gewonnenen Producte.

Bücher, Schriften und Abhandlungen über Theer oder das Ganze der Theerfarbenindustrie.

- 1) Examen des matières colorantes artificielles dérivées du goudron de Houille par Em. Kopp, première partie (Extrait du moniteur scientifique du Dr. Quesneville).
- 2) Id., seconde partie.
- 3) International Exhibition 1862. Reports by the juries. Classe II. Section A. Chemical Products and Processes reporter A. W. Hofmann.
- 4) Gaultier de Claubry, Rapport sur les établissements de la Société de la carbonisation de la Loire. Bulletin de la société d'encouragement. October 1862.
- 5) F. Zimmermann. Die Mineralöl- und Paraffinfabrikation in der Provinz Sachsen. Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen in dem preussischen Staate. Bd. XIII, S. 62 (1865).
- 6) G. Lunge. Die Destillation des Steinkohlentheers und die Verarbeitung der damit zusammenhängenden Nebenproducte, mit 29 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn (1867).
- 7) Depouilly, frères. Bulletin de la société industrielle de Mulhouse 1865, p. 217 et p. 299.
- 8) W. H. Perkin, Journal of the society of arts. Moniteur scientifique 1869, p. 145, 209 et 257.
- 9) Th. Chateau, Couleurs d'aniline d'acide phenique et de naphtaline. Paris. Roret 1868.
- 10) A. Kekulé, Chemie der Benzolderivate oder der aromatischen Substanzen. Erlangen. Gntz 1867.
- 11) Exposition universelle de 1867. Rapports du jury international etc. Vol. 7, p. 223.
- 12) Dr. Max Vogel, Die Entwicklung der Anilin-Industrie. Die Anilinfarben, ihre Entstehung, Herstellung und technische Verwendung. Leipzig 1866.
- 13) Reimann, Technologie des Anilins u. Berlin 1866.
- 14) A. Jordan, Das Anilin und die Anilinfarben. Weimar 1866. Nachtrag 1870.
- 15) Theob. Doppler, Theorie und praktische Anwendung von Anilin. Berlin 1866.

## Phenol oder Phenylsäure, Homologe und Derivate.

## Phenol.

- 1) Runge, Poggendorff's Annal. Bd. XXXI, S. 69; Bd. XXXII, S. 308.
- 2) Laurent, Annal. de Chim. et de Phys. 3<sup>me</sup> ser. T. 3, p. 195; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 200.
- 3) Gerhard, Rev. scientifique. T. X, S. 210. Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XLV, S. 25.
- 4) Boboeuf, De l'acide phenique, de ses solutions aqueuses et du phenol sodique. 2<sup>de</sup> edit. Paris.
- 5) E. Kopp, Moniteur scientifique. T. II, p. 823.
- 6) Calvert, Zeitschrift für Chemie. Jahrgang 1865, Seite 530.
- 7) Kefulé, Zeitschrift f. Chemie 1867, S. 197.
- 8) — Chemie der Benzolderivate. S. 479 ff.
- 9) Berthelot, Compt. rend. T. LXVIII, p. 539.

## Pikrinsäure und andere Nitroproducte.

- 1) Balard, Rapport sur la fabrication de l'acide picrique etc. Bulletin de la société d'encouragement pour l'industrie nationale. May 1862.
- 2) Welter, Annales de chimie. T. XXIX, p. 301.
- 3) Chevreul, " " " T. LXXII, p. 113.
- 4) Dumas, Annales de chim. et de phys. T. LIII, p. 178. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. IX, S. 80.
- 5) Dumas, Annales de chim. et de phys. 3<sup>me</sup> Ser. T. II, p. 228. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 350.
- 6) Laurent, Annales de chim. et de phys. 3<sup>me</sup> Ser. T. III, p. 221. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 219. u. Bd. III, S. 338.
- 7) Hofmann, Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. III, S. 72.
- 8) Stenhouse, " " " Bd. LVII, S. 87; Bd. 66. S. 243.
- 9) Hofmann, Report on chemical products and processes, p. 135.
- 10) Guinon, Dictionnaire des arts et manufactures. Supplément p. 608.
- 11) Carey Lea, Sillim. Americ. Journ. 2<sup>e</sup> Serie. T. XXVI, p. 279; T. XXII, p. 180. Repertoire de chimie pure T. I, p. 227. — Jahresbericht d. Chem. u. Physik von Will u. Jahrg. 1861, S. 635.
- 12) Müller, Zeitschrift für Chemie 1865. 189.
- 13) Glasiweß, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 289.
- 14) Bayer, Jahresbericht d. Chem. von Will u. Jahrg. 1859. 458.
- 15) Friszsche, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 247.
- 16) Sulkowesky (isopurpursäure Salze), Anwendung. Dingler's polytechn. Journal. Bd. CXC, S. 49.
- 17) S. Gruner, Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. Bd. CII, S. 222.

## Rosolsäure.

- 1) Runge, Annalen der Physik von Poggendorff u. Bd. XXXI, S. 65 u. 512; Bd. XXXII, S. 308 u. 323.
- 2) Eschschütz, Dingl. polytechn. Journ. Bd. CL, S. 467.
- 3) A. Smith, Chemical gazette 1858, p. 20. Repertoire de chim. appliquée 1859. Vol. I, p. 163.
- 4) Hugo Müller, Quart. Journ. of the chemical Soc. Vol. II, p. 1. Repertoire de chimie appliquée. T. II, p. 66. — Jahresbericht der Chemie 1858. S. 458.
- 5) Dusart, Repertoire de chimie appliquée. T. I, p. 207. — Jahresbericht d. Chemie von Will u. 1858, S. 460.
- 6) Jourdin, Repertoire de chimie appliquée. T. II. (1861. Juin), p. 216.

- 7) Kolbe u. Schmidt, Annalen d. Chemie u. Pharm. Bb. CXIX, S. 169.
- 8) Guinon, Marnas et Bonnet, Repertoire de chimie appliquée. 1862, p. 450.
- 9) Schützenberger u. Sengenwald, Jahresbericht d. Chemie von Bill u. 1862, S. 413.
- 10) Schützenberger u. Paraf, Comptes rendus de l'Academie 1862, T. LIV, p. 197.
- 11) Körner, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bb. CXXXVII, S. 203.
- 12) Banklyn u. Caro, Zeitschrift für Chemie 1866, S. 511.
- 13) Caro, Zeitschrift für Chemie 1866, S. 563.
- 14) Binder, Repertoire de chimie appliquée 1863, p. 54.
- 15) Perkin u. Duppa, Chemical news. Jun. 1861, p. 351.
- 16) Pelouze et Fremy, Traité de chimie 3<sup>e</sup> edit. T. VI, p. 295.

## Phenizienne und andere Phenylbraun.

- 1) Roth, Bulletin de la société industrielle de Mulhouse 1864. T. XXXIV, p. 439.
- 2) E. Dolfuss, Rapport sur etc. ib. T. XXXIV, p. 500.
- 3) Alfraise, Brevet Nr. 60,358, du 8. Octobre 1863.
- 4) Monnet, Bulletin de la société industr. de Mulhouse 1861, Octobre.
- 5) Dullo, Deutsche Industriezeitung 1865, S. 193.
- 6) Volley, Schweiz. polytechn. Zeitschrift 1869, S. 140.

## Kressol.

- 1) Williamson u. Fairlie, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bb. XCII, S. 319.
- 2) Duclos, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bb. CIX, S. 135.

## Dinitrokressol.

- 1) Martius u. Griesß, Zeitschrift d. deutsch. chemisch. Gesellschaft 1869, S. 206.

## Trinitrokressol.

- 1) Kellner u. Bellstein, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bb. CXXVIII, S. 164.

## Benzol, Homologe und Derivate.

## Benzol.

- 1) Faraday, Philos. Transactions. 1825 p. 440. — Poggend. Annal. Bb. V, S. 306.
- 2) Mitscherlich, Poggend. Annal. Bb. XXI, S. 231. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bb. IX, S. 39. Bb. XXXI, S. 625. Bb. XXXII, S. 224. Bb. XXXV, S. 370.
- 3) Hofmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bb. LV, S. 200.
- 4) Warren de la Rue u. Müller, Journ. f. prakt. Chem. Bb. XXII, S. 300. Jahresbericht d. Chem. u. Jahrg. 1856, S. 606.
- 5) Freund, Annal. der Chem. und Pharm. Bb. CXV, S. 19.
- 6) Böbler, " " " " " Bb. CII, S. 125.
- 7) Mansfield, " " " " " Bb. LXIX, S. 162.
- 8) Thurch, " " " " " Bb. CIV, S. 111.
- 9) H. Kopp, " " " " " Bb. XCVIII, S. 369.
- 10) Thurch u. Perkin, Journ. f. prakt. Chem. Bb. XXXVI, S. 93; Bb. LVII, S. 177.
- 11) Coupier, Bullet. de la soc. industr. de Mulhouse 1866, p. 259.

## Toluol.

- 1) Pelletier u. Walter, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bb. XXII, S. 150. Bb. XXVIII, S. 297.

- 2) Cahours, Pharm. Centralblatt 1850, S. 344. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bb. LXXVI, S. 286.
- 3) Deville, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bb. XXXIV, S. 305.
- 4) Böffel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bb. LXXXVI, S. 335.
- 5) E. Kopp, Compt. chim. 1849, p. 149. — Smelin, Handb. Bb. VI, S. 174.
- 6) Mansfield, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bb. LXIX, S. 179.
- 7) Canizaro, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bb. XC, S. 252. Bb. XCVI, S. 246.
- 8) Warren de la Rue u. Müller, Journ. f. prakt. Chem. Bb. LXX, S. 300.
- 9) G. M. Warren, Zeitschrift f. Chemie 1865, S. 666. Journ. f. prakt. Chemie. Bb. XCVII, S. 50.
- 10) Fittig u. Tollens, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bb. CXXXI, S. 304.
- 11) Coupier, Bullet. de la soc. industr. de Mulhouse 1866, p. 259.
- 12) Rosenstiehl, Bullet. de la soc. industr. de Mulhouse 1869, p. 194.
- 13) Berthelot, Bullet. de la soc. industr. de Mulhouse 1869, p. 194.

## X y l o l.

- 1) Cahours } siehe bei Toluol.
- 2) Böffel } siehe bei Toluol.
- 3) Warren de la Rue u. G. Müller, Journ. f. prakt. Chem. Bb. LXX, S. 300. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bb. CXX, S. 339.
- 4) G. Müller, Zeitschrift f. Chem. 1864, S. 161.
- 5) Weisstein, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bb. CXXXIII, S. 32.
- 6) Fittig, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bb. CXXXIII, S. 47; Bb. CXXXVI, S. 303.
- 7) Béchamp, Compt. rend. T. LIX, p. 47.

## C u m o l.

- 1) Gerhard u. Cahours, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bb. XXXVIII, S. 88.
- 2) Abel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bb. LXIII, S. 308.
- 3) Mansfield, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bb. LXIX, S. 179.
- 4) Ritthausen, Journ. f. prakt. Chem. Bb. LXI, S. 79.
- 5) Gurch, Journ. f. prakt. Chem. Bb. LXV, S. 383.
- 6) Warren de la Rue u. Müller, siehe Xylol.

## Nitrobenzol.

- 1) Mitscherlich, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bb. XII, S. 305.
- 2) Mulder, Journ. f. prakt. Chem. Bb. XIX, S. 375.

## Dinitrobenzol.

- 1) Deville, Journ. f. prakt. Chem. Bb. XXV, S. 353.
- 2) Muspratt u. Hofmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bb. LVII, S. 214.

## Nitrotoluole.

- 1) Deville, Journ. f. prakt. Chem. Bb. XXV, S. 353.
- 2) Menard u. Boubault, Journ. f. prakt. Chem. Bb. XXXIII, S. 459.
- 3) Jaworsky, Zeitschrift f. Chem. Bb. VIII, S. 222.
- 4) Kekulé, Zeitschrift f. Chem. Bb. X, S. 225.
- 5) F. Weisstein u. A. Kuhlberg, Zeitschr. f. Chem. Bb. XII, S. 521.

## Dinitrotoluol.

- 1) Deville, siehe Nitrotoluol.
- 2) Cahours, Compt. rend. T. XXIV, p. 555.

## Trinitrotoluol.

- 1) Willbrand, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. CXXVIII, S. 178.

## Nitroxytol.

- 1) Deumelandt, *Zeitschrift f. Chem.* 1866, S. 21.

## Nitrobenzol, fabrikmäßige Darstellung.

- 1) Mansfield, *Le Technologiste*. T. X, 1848.
- 2) Collas, *Secret des Arts par Dr. Quesneville* 1851. Nr. 5 et 6.
- 3) Depouilly frères, *Bulletin de la société industrielle de Mulhouse* 1865, p. 217.
- 4) W. H. Perkin, *Moniteur scientifique* 1869, p. 145. 209. 257.

## Anilin und Derivate.

- 1) Unverdorben, *Annal. d. Physik.* Bd. VIII, S. 397.
- 2) Fritsche, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. XXXIX, S. 76 u. 91.
- 3) Runge, *Annal. d. Physik.* Bd. XXVI, S. 67 u. 513.
- 4) Zinin, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. XLIV, S. 283.
- 5) Hofmann, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. XLVII, S. 37. Bd. LII, S. 56. Bd. LIII, S. 1 u. 57. Bd. LXVII, S. 61, 129 u. 205. Bd. LXX, S. 129. Bd. LXXIX, S. 11.
- 6) Muspratt u. Hofmann, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. LIII, S. 221. Bd. LIV, S. 27. Bd. LXII, S. 200.
- 7) Béchamp, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. XCII, S. 401; Bd. XLII, S. 186.
- 8) Gottlieb, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. LXXXV, S. 17 u. 265.
- 9) Wöhler, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. CII, S. 127.
- 10) F. Schiff, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. CI, S. 302. Auch besondere Schrift: „Untersuchungen über metallhaltige Anilinderivate.“ Berlin 1864.
- 11) Scheurer-Kestner, *Repert. de chim. appliq.* T. IV, p. 121.
- 12) Beilstein, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. CIII, S. 242.
- 13) Greville-Williams, *Repertory of patent inventions.* January 1860. — *Zeitschrift f. Chem.* 1864, S. 315.
- 14) Riche u. Berard, *Jahresbericht* 1863, S. 428.
- 15) Girard et De Laire, *Monit. scientif.* T. IX, p. 245.
- 16) Berthelot, *Annal. de chim. et de phys.* 3<sup>e</sup> serie. Vol. XXXVIII, p. 63; Vol. LVIII, p. 446.
- 17) Zuncabella, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. CX, S. 254.

## Toluidin und Derivate.

- 1) Muspratt u. Hofmann, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. LIV, S. 1.
- 2) A. W. Hofmann, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. LXVI, S. 144. Bd. LXXIV, S. 172.
- 3) Wilton, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. LXXVII, S. 216.
- 4) F. Müller, *Jahresbericht* 1864, S. 423.
- 5) Brimmeyr, *Dingl. polytechn. Journ.* Bd. CLXXIV, S. 461. *Zeitschrift f. Chem.* 1865, S. 513.
- 6) Gräffinghoff, *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. XCV, S. 221. *Zeitschrift f. Chem.* 1865, S. 599.
- 7) Stäbeler u. Arndt, *Chem. Centralblatt* 1864, S. 705.

- 8) Abel u. Morley, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bb. XCIII, S. 311.
- 9) Girard et De Laire, *Moniteur scientif.* T. IX, p. 245.

## Pseudotoluidin.

- 1) Rosenstiehl, *Bullet. de la societ. industr. de Mulhouse* 1868, p. 543.
- 2) W. Körner, *Compt. rend.* Vol. LXVIII, p. 824.

## Xylidin.

- 1) Gburck, *Journ. f. prakt. Chem.* Bb. LXVII, S. 44.
- 2) Deumelandt, *Zeitschrift f. Chem.* 1866, S. 21.
- 3) C. A. Martius, *Monatsbericht der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin* vom 15. Juli 1869.

## Fabrikmäßige Darstellung des Anilins.

- 1) Depouilly frères, *Bulletin de la soc. industr. de Mulhouse* 1865, p. 299.
- 2) Perkin, *Moniteur scientifique* 1869, p. 145.
- 3) Béchamp, s. oben Anilin.
- 4) Kremer, *Dingl. polytechn. Journ.* Bb. CLXIX, S. 377.
- 5) Bohl, *Dingl. polytechn. Journ.* Bb. CLXVII, S. 437.
- 6) Brimmeyr, *Dingl. polytechn. Journ.* Bb. CLXXVI, S. 462; Bb. CLXXIX, S. 388.

## Anilinfarben.

## Rotz.

- 1) Runge, *Annal. d. Physik v. Poggendorf.* Bb. XXVI, S. 67 u. S. 513.
- 2) A. W. Hofmann, *Bergl. bei Literatur des Anilins*; ferner *Compt. rend. de l'acad.* T. XLVII, p. 492. Octob. 1858. *Proceedings of the Royal society.* T. IX, p. 284.
- 3) Ratanfon, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bb. XLVIII, S. 297.
- 4) Grace Calvert, *Journ. of the Society of arts* 1858. Juin 17.
- 5) Renard frères et Franc, (Verguin) *brevet d'invention* 8<sup>me</sup> Avril 1859. Nr. 40, p. 635. Cinq additions du 1. Oct., 19. Nov., 26. Nov., 17. Dec. 1859 et du 14. Fevr. 1860.
- 6) A. W. Hofmann, *Compt. rend.* T. LIV, p. 428. *Journ. f. prakt. Chem.* Bb. LXXXVII, S. 226. Ferner *Compt. rend.* Bb. LVI, S. 1033. *Zeitschrift f. Chem.* 1863, S. 393. Ferner *Compt. rend.* Bb. LVIII, S. 1131. *Journ. f. prakt. Chem.* Bb. XCIII, S. 208. *Compt. rend.* Bb. LVI, S. 945. *Zeitschrift b. Chem. u. Pharm.* 1863, S. 369. Ferner *Compt. rend.* Bb. LV, S. 817. *Zeitschrift b. Chem. u. Pharm.* 1863, S. 33.
- 7) E. Kopp, *Repert. de chim. appliq.* T. VI, p. 257. *Dingl. polytechn. Journ.* Bb. CLXV, S. 382. Ferner *Compt. rend.* Bb. LII, S. 363.
- 8) Sopp, *Brevet d'invent.* 19. Fevr. 1866.
- 9) Girard et De Laire, *Brevet d'invent.* fevr. 1867.
- 10) Girard, De Laire et Chapotaut, *Compt. rend.* Vol. LXIII, p. 964; Vol. LXIV, p. 416.
- 11) Luthringer, *franzöf. Brevet v. 7. Aug.* 1867.
- 12) Bolley, *Schweiz. polytechn. Zeitschrift* 1863.
- 13) E. C. P. Ulrich, *Brevet d'invention* 1869. *Moniteur scientifique* 1869, p. 674.
- 14) Coupier, *Bulletin de la soc. industr. de Mulhouse* 1866, p. 259.
- 15) Schützenberger, *Rapport sur les procédés Coupier.* *Bulletin de la soc. industr. de Mulhouse* 1868, p. 925.
- 16) Rosenstiehl, *Bulletin de la soc. industr. de Mulhouse* 1866, p. 264.

- 17) A. B. Hofmann, *Zylindroth. Monatsbericht d. Königl. Academie d. Wissenschaften zu Berlin.* 15. Juli 1869.

## Anilinblau.

- 1) Girard et De Laire, Brevet d'invention 6. Jul. 1860. Additions 2. Janv. 1861. Brevet 2. Janv. 1861. *Moniteur scientifique* T. VII, p. 4.
- 2) Reußenhirz, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bb. LXXXVII, S. 376.
- 3) Kritische, *Journ. f. pract. Chem.* Bb. XXVIII, S. 202.
- 4) E. Kopp, *Moniteur scientifique.* T. III, p. 75. Brevet d'invent. 13. Juin 1861.
- 5) Béchamp, Brevet d'invention 22. Juin 1860. *Compt. rendus* 1861, T. LII, p. 538.
- 6) G. Calvert, G. Howe u. S. Clift, *Großbritann. Patent.* 11. Juni 1860. Brevet d'invention 12. Dec. 1860.
- 7) G. Schäffer u. Gros-Renaud, *Moniteur scientif.* T. III, p. 293.
- 8) Ch. Lauth, *Moniteur scientif.* T. III, p. 79.
- 9) Persoz de Luynes et Salvétat, *Compt. rend.* 1861. Nr. 14, p. 100. *Repertoire de chim. appliq.* T. III, p. 131 et 170.
- 10) Bécourt, *Monit. scientif.* T. IV, 1. Janv. 1862.
- 11) Monnet et Dury, Brevet d'invention 30. May 1862. Addition 7. Août 1862. Addit. 21. Oct. 1862.
- 12) Nicholson, *Monit. scientif.* T. VII, p. 5. Brevet. d'invent. 10. Juillet 1862.
- 13) Williams, *Repertory of pat. Invent.* Mars 1864.
- 14) Hofmann, *Compt. rend.* 1864. T. LIX, p. 793.
- 15) Collin, Brevet d'invention. 16. May 1862.
- 16) Girard, De Laire (et Chapotant), Brevet d'invention (Girard et De Laire) 21. Mars 1866. Certificat d'addition 16. Mars 1867.
- 17) Solley, *Schweiz. polytechn. Zeitschrift* 1863, S. 32.
- 18) Blumer-Zweifel, *Moniteur scientifique* 1869, p. 301.
- 19) E. Willm, *Bullet. de la soc. industr. de Mulhouse.* Nov. 1861.
- 20) J. Persoz, Brevet au nom de MM. Guinon, Marnas et Bonnet, Juillet 1862.
- 21) Richard, *Moniteur scientif.* 1862, p. 463.

## Anilinviolett.

- 1) Girard et De Laire, Brevet d'invention. 2. Janv. 1861.
- 2) " " " " " 21. Fevr. 1867.
- 3) " " " " " 25. " 1867.
- 4) E. C. Nicholson, *Großbritann. Patent.* 20. Janv. 1862.
- 5) Delvaux, Brevet d'invention. 28. mars 1862. Certificat d'addition. 10. Oct. 1862.
- 6) Wise, *Le Technologiste*, Août 1865.
- 7) Poirier et Chappat, Brevet d'invention du 16. juin 1866. Certificat d'addition du 11. Août 1866.
- 8) Ch. Lauth, *Moniteur scientif.* 1861, p. 336. Brevet d'invention. 1. Dec. 1866.
- 9) Wanklyn, Brevet d'invention. 6. Nov. 1865.
- 10) Berlin, *Englisches provisor. Patent* v. 26. Aug. 1856; besiegelt 2. Febr. 1857. *Französisches Patent* 20. Febr. 1858. *Großbritann. Patent* vom 10. Sept. 1864.
- 11) Scheurer-Kestner, *Bulletin de la société industr. de Mulhouse.* Juin 1860.
- 12) A. Schlumberger, *Bulletin de la société de Mulhouse.* Mars 1862.

- 13) Tabourin et Franc, Brevet d'invention, 6. Août 1858.
- 14) Greville-Williams, Grossbritann. Patent. 30. Avril 1859.
- 15) Kay, Grossbritann. Patent. 9. May 1859.
- 16) D. Price, Grossbritann. Patent. 25. May 1859. Brevet d'invention 12. Nov. 1859.
- 17) Guigon, Brevet d'invention. 30. May 1861.
- 18) C. Lauth, Technologiste, Nov. 1861.
- 19) Levinstein, Brevet d'invention. 2. Sept. 1864.
- 20) Bolley, Schweiz. polytechn. Zeitschrift 1858.
- 21) Beale et Kirkham, Grossbritann. Patent. 13. May 1859.
- 22) Depouilly et Lauth, Brevet d'invention. 19. Janv. 1860.
- 23) R. Smith, Provisional protection. 15. Mars 1860. Patent 17. Aug. 1860.
- 24) Coblentz, Brevet d'invention 23. Mars 1860.
- 25) J. Dale et H. Caro, Grossbritann. Patent. 26. May 1860.
- 26) G. Philipps, Brevet d'invention. 28. Janv. 1864.
- 27) Perkin, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXXI, S. 201. Brevet d'invention 1864.

## Aniligrün.

- 1) Usèbe, Brevet d'invention. 28. Oct. 1862. Note d'un manufacturier. Moniteur scientifique. Vol. VI, p. 361.
- 2) Lucius, Polytechn. Centralblatt 1864, S. 1596 u. 1659.
- 3) Lauth, Brevet d'invention. 28. Dec. 1865.
- 4) Banflyn u. Paraf, Großbritannien. Patent. 14. Aug. 1866.
- 5) Keisser, Brevet d'invention. 18. Avril 1866.
- 6) A. W. Hofmann, Monatsbericht der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin. 15. Juli 1869.

## Anilinsgelb und Braun.

- 1) H. Koechlin, Bulletin de la société industrielle de Mulhouse. Août 1865.
- 2) J. Fayolle, Brevet d'invention du 15. nov. 1864. Moniteur scientifique. Vol. VII, p. 419.
- 3) Girard et De Laire, Brevet d'invention du 23. mars 1863.
- 4) Hunt, Sillim. Amer. Journ. Nr. 1849.
- 5) A. W. Hofmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXV, S. 356.
- 6) A. Mathiessen, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 212.
- 7) Luthringer, Brevet d'invention. 30. Août 1861.
- 8) Mene, Compt. rend. l'acad. des sciences. Vol. LII, p. 311.
- 9) A. Schultz, Technologiste. Janv. 1866.
- 10) F. Caro u. P. Griess, Zeitschrift für Chemie. Bd. X, S. 278.
- 11) G. A. Martius u. P. Griess, Zeitschrift für Chemie. Bd. IX, S. 132.
- 12) F. Schiff, Journ. d. Chem. u. Physik. 1864, S. 110. Le Technologiste, Oct. 1863.

## Anilinschwarz und Grau.

- 1) Lightfoot, Brevet d'invention du 28. Janv. 1863. Nr. 57,192. Patent für Großbritannien vom 17. Jan. 1863.
- 2) Cordillot, Moniteur scientifique. Vol. VI, p. 569 (1864).
- 3) Ch. Lauth, Bulletin de la société chimique de Paris. Dec. 1864 et Fevr 1866.
- 4) C. Koechlin, Moniteur scientifique. Vol. VII, p. 772.
- 5) Rosenstiehl, Bulletin de la société industrielle de Mulhouse 1865. Nov. et Dec. p. 436.
- 6) J. Persoz, Deutsche Industriezeitung 1868.
- 7) Coupier, Brevet d'invention. 17. Sept. 1867.
- 8) Casthelaz, Brevet d'invention du 19. Octobre 1865. Nr. 69,083.



# L i t e r a t u r .

## Dritter Abschnitt.

### Künstlich erzeugte Farbstoffe.

#### Viertes Capitel.

#### N a p h t a l i n .

- 1) Examen des matières colorantes artificielles dérivées du goudron de Houille par Em. Kopp, seconde partie. Couleurs de Naphtaline (Extrait du moniteur scientifique du Dr. Quesnesville).
- 2) Ballo. Das Naphtalin und seine Derivate in Beziehung auf Technik und Wissenschaft. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn. 1870.
- 3) Th. Chateau, Couleurs d'aniline, d'acide phenique et de naphtaline. Paris, Roret 1868.
- 4) Berthelot (Naphtalinbildung), Will's Jahrb. 1866, S. 516. 1867 u. 1868.
- 5) Bohl (Naphtalindarstellung), Dingl. Journ. Bd. CLXXXVI, S. 138.
- 6) Kolbe (Constitution), Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 40.
- 7) Erlenmeyer (Constitution), Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXXVII, S. 346.
- 8) Gräbe (Constitution), Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXLIX, S. 25.
- 9) Faust u. Saame (Naphtalinchlorüre), Zeitschr. f. prakt. Chem. 1869, S. 705.
- 10) Glaser (Bromderivate), Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXXV, S. 40.
- 11) Roussin (Nitronaphtalin), Dingl. Journ. Bd. CLXI, S. 69.
- 12) Newton (Naphtalingelb), Patent. Dingl. Journ. Bd. CLXXI, S. 72.
- 13) Dufart (Nitrogynaphtalinsäure), Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIV, S. 188. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 138.
- 14) E. Kopp (ib.), Repert. de chim. appliq. 1861, p. 262, 308, 405.
- 15) Darmstädter u. Michelhaus (Binitronaphtalin), Berl. Ber. 1869, S. 274.
- 16) Laurent (ib.), Annal. Chim. Phys. Bd. LIX, S. 381.
- 17) Troost (ib.), Dingl. Journ. Bd. CLXIII, S. 238.
- 18) Roussin (Naphtazarin), Dingl. Journ. Bd. CLX, S. 449.
- 19) Liebermann (ib.), Berl. Ber. 1870, S. 905.
- 20) Aguiar u. Baeyer (ib.), Berl. Ber. 1871, S. 251, 301, 438.
- 21) Carey Lea (Reduction von Binitronaphtalin), Dingl. Journ. Bd. CLXVI, S. 317, 237.
- 22) Troost (ib.), Dingl. Journ. Bd. CLXIII, S. 238.
- 23) Müllhäuser (ib.), Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXI, S. 240. Will's Jahrb. 1865, S. 528, u. 1866, S. 619.

- 24) Zinin (Naphthylamin), *Annal. d. Chem. und Pharm.* Bd. XLIV, S. 283.
- 25) Carey Lea (ib.), *Dingl. Journ.* Bd. CLXVI, S. 237; Bd. CLXXIII, S. 480. Bd. CXC, S. 428.
- 26) Piria (Naphthamein), *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. LXXVIII, S. 62; Bd. CI, S. 92.
- 27) Scheurer-Kestner u. Richard (Naphthylaminviolett), *Dingl. Journ.* Bd. CLXII, S. 295 u. 193.
- 28) Clavel (Naphthylaminroth), *Dingl. Journ.* Bd. CXL, S. 428.
- 29) Thurch u. Perkin (Nitrosonaphthylin), *Chem. Centralbl.* 1856, S. 604; 1863, S. 913.
- 30) Martius (Martiusgelb), *Dingl. Journ.* Bd. CLXXXVII, S. 165.
- 31) Wischelhaus u. Darmstädter (ib.), *Berl. Ber.* 1869, S. 113.
- 32) Hofmann (Naphthalinroth), *Berl. Ber.* 1869, S. 374 u. 412. *Dingl. Journ.* Bd. CXLII, S. 513.
- 33) Zinin (Seinenaphthalidam), *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. XXXVII, S. 29; Bd. LVII, S. 173.
- 34) d'Aguiar (ib.), *Berl. Ber.* 1870, S. 27.
- 35) Gräbe (Naphthochinone), *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. CIL, S. 1. — *Berl. Ber.* 1869, S. 612.
- 36) Depouilly (Chlorogynaphthalinsäure), *Bulletin Soc. Chim.* 1865, p. 10. *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. CXXXVII, S. 373.
- 37) Merz (Sulfonaphthalinsäure), *Zeitschr. f. Chem.* 1868, S. 393 u. 34.
- 38) Merz u. Mühlhauser (Cyannaphthalin), *Zeitschr. f. Chem.* 1869, S. 70 u. 614.
- 39) Wischelhaus u. Darmstädter (ib.), *Berl. Ber.* 1869, S. 356.
- 40) Griess (Naphthol), *Chem. Centralbl.* 1863, S. 125.
- 41) Schäffer (ib.), *Berl. Ber.* 1869, S. 90. *Zeitschr. f. Chem.* 1869, S. 215.
- 42) Laurent (Phthalsäure), *Dingl. Journ.* Bd. CLXXV, S. 455; Bd. CLXXXV, S. 480.
- 43) Bohl (ib.), *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. CXLIV, S. 71.

## Fünftes Capitel.

## A n t h r a c e n .

- 1) E. Kopp (Anthracen und seine Derivate), *Moniteur scientifique* 1869, T. XI, p. 465, 851, 873, 1065, 1138; 1870 T. XII, p. 753; 1871, T. XIII, p. 531, 691; 1872, T. XIV, p. 33, 252, 319 et 681.
- 2) Dumas et Laurent (Paranaphthalin), *Annal. de chim. et de phys.* (3), T. L, p. 187.
- 3) Laurent (Anthracen), *Annal. de chim. et de phys.* (3), T. LX, p. 230; T. LXVI, p. 148; T. LXXII, p. 415.
- 4) Frigijche (ib.), *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. LXXIII, S. 282; Bd. CV, S. 129. — *Rep. Chim. prat.* 1862, T. IV, p. 269. *Bulletin Soc. Chim.* T. VI, p. 474; T. VIII, p. 191; T. XII, p. 414.
- 5) Anderson (Anthracen und Derivate), *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. CXXII, S. 294.
- 6) Berthelot (Anthracenbildung), *Bulletin Soc. Chim.* T. VI, p. 268, 272, 280; T. VII, p. 43, 222, 274, 279, 288; T. VIII, p. 195, 225, 231; T. IX, p. 295; T. X, p. 483.
- 7) Gräbe u. Liebermann (Anthracen u. Derivate), *Annal. d. Chem. u. Pharm.* 1870, Bd. VII. *Suppl.* S. 257; *Berl. Ber.* 1870, S. 634, 637; *Bulletin Soc. Chim.* T. XI, p. 178, 271, 516.
- 8) Liebermann (Anthrachinon), *Berl. Ber.* 1871, S. 109, 230.

- 9) Greiff (Anthracenbereitung), Dingl. Journ. Bd. CXCI, S. 511; CXCIV, S. 351.
- 10) Geffert (ib.), Polyt. Notizbl. 1870, S. 211.
- 11) Schuller (ib.), Berl. Ber. 1870, S. 548.
- 12) Wartha (Anthrachinon), Berl. Ber. 1870, S. 547.
- 13) Volley (Nitroanthracen), Berl. Ber. 1870, S. 671.
- 14) Volley (Alizarin), Schweiz. polytechn. Zeitschr. 1869, S. 145, 189; 1870, S. 31, 51.
- 15) Berlin (Anthracenderivate u. Anthraflavin), Chem. News, Vol. XXI, p. 116, 139; Vol. XXII, p. 37, 283; Vol. XXIV, p. 226. Journ. of the Chem. Soc. (3), Vol. VIII, p. 133; Vol. IX, p. 15.
- 16) Böttger u. Peterjen (Anthrachinonderivate), Berl. Ber. 1871, S. 226, 301.
- 17) Böttger (Anthracen Orange), Polytechn. Notizbl. 1870, S. 225.
- 18) Roscoe (Alizarin), Chem. News 1870, Vol. XXI, p. 185.
- 19) Dale u. Schorlemmer (Alizarin), Berl. Ber. 1870, S. 838.
- 20) Schund (Anthraflavin), Berl. Ber. 1871, S. 359.
- 21) Strecker (Nitroalizarin), Zeitschr. f. Chem. Bd. IV, 1868, S. 263.
- 22) Limpricht (Anthracenbildung), Bulletin Soc. Chim. T. VI, p. 467.

## Sechstes Capitel.

## Cyanin.

- 1) Runge (Leucolin), Poggend. Annal. d. Phys. Bd. XXXI, S. 68.
- 2) Hofmann (ib.), Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII, S. 37.
- 3) Gerhardt (Chinolin), Quesnesville, Revue scientifique, T. X, p. 186.
- 4) Greville-Williams (Chinolinblau), Chem. News, Vol. II. 1860, p. 219.
- 5) Hofmann (Cyanin), Dingl. Journ. 168, S. 135, u. Compt. rend. T. LV, p. 849.
- 6) Schniger (ib.), Chem. Centralbl. 1861, S. 636.
- 7) Rabler u. Merg (ib.), Journ. f. prakt. Chem. Bd. C, S. 129.
- 8) Schönbein (ib.), Journ. f. prakt. Chem. Bd. VC, S. 385, 449.
- 9) Horace Köchlin (Cinchonin), Rep. Chim. appl. 1861, T. III, p. 381.  
(Dalleiochin), Bulletin de la société industrielle de Mulhouse 1860, T. XXX, p. 458.

## Siebentes Capitel.

## Murexyd.

- 1) Prout (Purpursäure), Annal. of Philos. Vol. XIV, p. 363.
- 2) Liebig u. Wöhler (Murexyd), Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVI, S. 319.
- 3) Braun (Harnsäuredarstellung), Dingl. Journ. Bd. CLII, S. 191.
- 4) Brooman (ib. u. Murexyd), Dingl. Journ. Bd. CXLIV, S. 68; Bd. CXLV, S. 137; Bd. CIVL, S. 236.
- 5) Schlumberger u. Dollfuss (Färben mit Murexyd), Bulletin de la société de Mulhouse 1854, Nr. 123, p. 242, 280.
- 6) Depouilly et Ch. Lauth (ib.), Moniteur scientifique 1859, p. 968.
- 7) E. Kopp (Murexyd), Repert. Chim. appl. 1859, T. I, p. 79.
- 8) Clarf (ib.), Dingl. polytechn. Journ. Bd. CIL, S. 141, 203.
- 9) Th. Wurg (Färberei), Dingl. Journ. Bd. CLIII, S. 212.

## Achstes Capitel.

## Azofarbstoffe.

- 1) Schund (Chrysaminsäure), *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. XXXIX, S. 1; Bd. LXV, S. 235.
- 2) Mulder (ib.), *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. LXVIII, S. 339; Bd. LXXII, S. 285.
- 3) Laurent (ib.), *Compt. rend. des trav. de Chim.* 1850, p. 163.
- 4) E. Robiquet (Aloë u. Derivate), *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. LX, S. 295.
- 5) Sacc (Färberei mit Aloëderivaten), *Dingl. Journ.* Bd. CXXXIV, S. 289.
- 6) Boutin (ib.), *Dingl. Journ.* Bd. LXXVII, S. 136. — *Le teinturier. Roret*, p. 355.
- 7) Lindner (ib.), *Dingl. Journ.* Bd. CXXXV, S. 312.
- 8) Löwe (ib.), *Dingl. Journ.* Bd. CXXXVII, S. 238.
- 9) Stenhouse u. Müller (Chrysaminsäure), *Zeitschr. f. Chemie* 1866, S. 565.
- 10) Fındy (Chrysochaminsäure), *Zeitschr. f. Chemie* 1865, S. 519.
- 11) Tilden (Chrysaminsäure u. Aloin), *Chem. News* 1872, T. XXV, p. 229, 244.

## Neuntes Capitel.

## Austigallussäure und Phenolfarbstoffe.

- 1) Löwe (Austigallussäure), *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. CVII, S. 296.
  - 2) Malin (ib.), *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. CXXXI, S. 345.
  - 3) Jaffe (ib.), *Berl. Ber.* 1870, S. 694.
  - 4) Hugo Schiff (ib. u. Gerbsäure), *Berl. Ber.* 1871, S. 231, 963.
  - 5) Dale u. Schorlemmer (Rosolsäure), *Berl. Ber.* 1871, S. 574, 971.
  - 6) Fresenius (ib.), *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. III, S. 477.
  - 7) Baeyer (Phenolfarbstoffe), *Berl. Ber.* 1871, S. 457, 555, 658.
  - 8) Wefelsky (Resorcin Azofarbstoffe), *Berl. Ber.* 1871, S. 613.
-

4. 154 1868. Leipzig. G. Neumann, Neudamm.  
**Bolley's Technologie. 11. (Bd. V. 1.)**

# **H a n d b u c h** der **Chemischen Technologie.**

In Verbindung  
mit mehreren Gelehrten und Technikern bearbeitet, und herausgegeben von

**Dr. P. J. Bolley,**

Professor der technischen Chemie am Schweizerischen Polytechnikum in Zürich.

**Acht Bände, die meisten in mehre Gruppen zerfallend.**

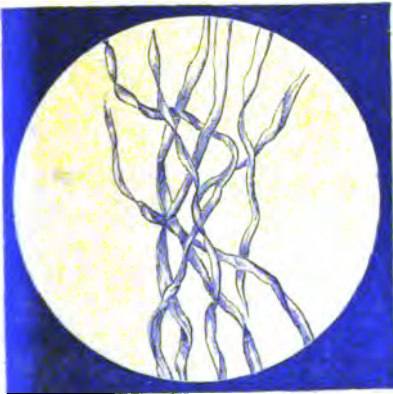
Fünfter Band:

**Chemische Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern.**

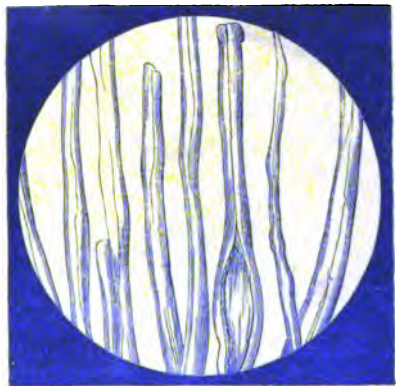
Erste Lieferung:

**Die Spinnfasern und die im Pflanzen- und Thierkörper  
vorkommenden Farbstoffe.**

Von Dr. P. J. Bolley.



Baumwollfasern aus einem Gewebe,  
dreißigfach vergrößert.



Leinenfasern bei einhundertundzwanzigfacher  
Vergrößerung.

**Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen.**

Braunschweig,  
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.  
1867.

# Ankündigung.

Dieses Werk hat seit Jahren die Thätigkeit des Herrn Herausgebers, der Herren Mitarbeiter und des Verlegers lebhaft in Anspruch genommen. Es darf dem technischen Publikum nach Plan, Ausführung der Bearbeitung, Ausstattung und Preis empfohlen werden.

Es ist bei dem raschen Vorschreiten der chemischen Technologie ein entschiedenes Bedürfnis geblieben, das zerstreute reichhaltige Material, welches die technische Literatur in den letzteren Jahren lieferte, zu sammeln, zu sichten und das Brauchbare übersichtlich zu ordnen. Nur der geringere Theil der Thatsachen, durch welche sich der Umschwung in den Gewerben kund giebt, findet sich ohne Entstellung in technischen Zeitschriften, und was verschwiegen, was zu viel gesagt ist, läßt sich nur durch eigene Beobachtung oder persönliche Bekanntschaft zu künftigen Praktikern herausfinden.

Es stellt sich das vorliegende Werk folgende Aufgaben durch die angegebenen Mittel:

1. Klare und vollständige Darlegung des heutigen Zustandes sämtlicher auf Chemie gegründeten Gewerbe;
2. Nur durch Theilung des umfangreichen Stoffes unter verschiedene Bearbeiter kann mit Zuversicht der Aufgabe genügt werden, sich der Praxis so nahe als möglich anzuschließen. Sämtliche Mitarbeiter sehen der Materie der von ihnen übernommenen Abtheilungen des Werkes entweder durch Praxis oder specielle Beobachtung nahe;
3. Das Werk wird in acht Bänden, von denen die Mehrzahl in einzelne Gruppen zerfällt, erscheinen;
4. Diese Gruppen sollen, mindestens die größeren, für sich verkäuflich sein und so dem technischen Publikum das jede einzelne Industrie zunächst interessirende Material thunlichst leicht zugänglich gemacht werden;
5. Der Preis wird, einschließlich der reichsten Illustration durch zahlreiche Abbildungen, durchschnittlich nicht über 2½ Sgr. pro Bogen in groß Octav-Modian betragen;
6. Die rasche Erscheinung ist durch das Zusammenwirken vieler und ausgezeichnete Kräfte gesichert.

Erschienen ist:

1. — Band I. Gruppe 1. Die chemische Technologie des Wassers. Vom Herausgeber. Mit 80 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 24 Sgr.
2. — Band I. Gruppe 2. Das Gesteinswesen. In zwei Abtheilungen. Vom Herausgeber und Dr. G. Wiedemann, Professor am Polytechnicum zu Karlsruhe. Mit Kupfertafeln und 231 in den Text eingedruckten Holzstichen. Erste Abtheilung. Preis 1 Thlr.
3. — — Zweite Abtheilung. Preis 1 Thlr.
4. — Band II. Gruppe 1. Die Technologie der chemischen Producte, welche durch Großbetrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden. Von Dr. Philipp Schwarzenberg. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Erste Lieferung. Preis 1 Thlr.
5. — Band II. Gruppe 2. Die Fabrikation chemischer Producte aus thierischen Abfällen. Von Dr. Hugo Fied, Assistent an der Königl. polytechnischen Schule, Lehrer der Physik und Chemie an der chirurgisch-medizinischen Academie zu Dresden. Mit 46 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr.
6. — Band III. Gruppe 1. Die Glasfabrikation. Von B. Stein, Professor der Chemie an der polytechnischen Schule zu Dresden. Mit 233 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr. 10 Sgr.
7. — Band IV. Gruppe 1. Die Bierbrauerei, Brauntweinfabrikation und Liqueurfabrikation. Von Dr. Fr. Jul. Eder, Medicinalrath und Professor der Chemie am Collegio Carolino zu Braunschweig. Mit 125 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 2 Thlr. 10 Sgr.
8. — Band IV. Gruppe 2. Der Weinbau und die Weinbereitungskunde sowie die Bereitung des Obhweins und Krauts. Von Dr. Fr. Mohr, Königl. Preussischem Medicinalrath und pharmaceutischem Mitgliede des Medicinal-Collegiums zu Coblenz etc. Mit 39 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 25 Sgr.
9. — Band VII. Die Metallurgie. Von Dr. G. St. Uzel, Lehrer der Chemie und Technologie an der Königl. Kreis-Gewerbeschule zu Kürnberg. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Erste Lieferung: Allgemeiner Theil. Preis 1 Thlr. 20 Sgr.
10. — — Zweite Lieferung: Specieeller Theil der Metallgewinnung. Kobelfen und Stabeisen. Preis 1 Thlr.
11. — Band V. Chemische Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern. Erste Lieferung: Die Spinnfasern und die im Pflanzen- und Thierkörper vorkommenden Farbstoffe. Vom Herausgeber. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr.

Braunschweig, im Februar 1867.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

# Lehrbuch der Farbenfabrikation.

Anweisung

zur Darstellung, Untersuchung und Verwendung aller im Handel vorkommenden Malerfarben,

zum Gebrauche für Farbenfabrikanten, Chemiker, Techniker, Kaufleute, Maler und Consumenten dieser Artikel.

Von

J. G. Gentele,

Chemiker in Stockholm und Gustafsberg.

Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten.

gr. 8. Fein Velinpapier. geh. Preis 1 Thlr. 15 Sgr.

Das Werk zerfällt in vier Theile. Der erste Theil umfasst die Gewinnung und Eigenschaften der sogenannten Erdfarben. Der zweite Theil, der von den Mineralfarben handelt, zerfällt in zwei Unterabtheilungen. Die erstere derselben handelt von sämmtlichen Rohstoffen zur Darstellung der Mineralfarben und giebt das Allgemeine über ihre Darstellung, Eigenschaften etc. Die zweite Unterabtheilung lehrt die Darstellung der sämmtlichen Mineralfarben selbst, ihre Eigenschaften, Prüfung etc. Der dritte Theil lehrt die Bereitung und Eigenschaften der Lackfarben. Der vierte Theil endlich handelt von den verschiedenen Arten, die Farben zu verwenden, als Oelfarben, Wasserfarben etc. zum Malen, Anstreichen, zur Herstellung von Tuschen, Pastellfarben etc. Nach allem diesem hat der Verfasser mit Herausgabe dieses Werkes einem längst gefühlten Bedürfnisse abgeholfen, da ein ähnliches Werk noch nicht vorhanden sein möchte, und dasselbe wird gewiss eine schätzbare Gabe für ein zahlreiches Publikum sein.

## Das Bleichen der Leinwand

und der

leinenen Stoffe in den europäischen Ländern,

von dem

Standpunkte der Wissenschaft und der praktischen Erfahrungen beleuchtet,

in

steter Hinweisung auf eigene Beobachtungen, Erfahrungen und Verfahrensarten, und den verschiedenen Appreturen, mit einem Anhang über den gegenwärtigen Standpunkt, und die neuesten Verfahrensarten in der Kunst, baumwollene Stoffe jeder Gattung auf die schnellste, sicherste und unschädlichste Art, sowohl für den Druck, als für den weissen Bedarf, vollkommen weiss zu bleichen und zu appretiren von.

Wilhelm Heinrich von Kurrer,

Doctor der staatswirthschaftlichen Wissenschaften honoris causa, Ehrenmitglied des Vereins für Gewerbeförderung in Preussen, Hannover, Coblenz, Lehr und des Apotheker-Vereins im nördlichen Deutschland, correspondirendes Mitglied der Société industrielle de Mulhouse, des Vereins zur Ermunterung des Gewerbegeistes in Böhmen Mitglied etc.

Mit 5 Kupfer Tafeln.

gr. 8. Fein Velinpapier. geh. Preis 2 Thlr.

In dieser lehrreichen Schrift bietet der im höheren industriellen Gewerbsleben rühmlich bekannte Verfasser dem deutschen Publikum einen umfassenden Abriss des gegenwärtigen Zustandes in der Kunst zu bleichen und dem Appretiren der Stoffe, wie dieses wichtige Geschäft sich seit einigen Decennien durch wissenschaftliches Eingreifen zur jetzigen Höhe emporgehoben hat.

Der reiche, werthvolle Inhalt der Schrift wird nicht bloß den wissenschaftlichen Techniker befriedigen, sondern auch in vielen Bleichanstalten unseres deutschen Vaterlandes den wesentlichsten Nutzen stiften und in dieser für das Wohl des Vaterlandes so wichtigen Industrie Vorschub gewähren.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

# Lehrbuch der chemischen Technologie, zum Unterricht und Selbststudium

von **Dr. Friedrich Knapp,**

Professor der angewandten Chemie am Polytechnicum zu Braunschweig.

**Dritte umgearbeitete und vermehrte Auflage.**

In drei Bänden.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holztischen.

Erschienen ist: **Erster Band. Erste Abtheilung. Preis 3 Thlr.**

**Zweite Abtheilung; erste Lieferung. Preis 1 Thlr.**

gr. 8. Fein Velinpapier. geh.

Der von unserer Zeit vollständig gewürdigte unermessliche Einfluss der Chemie auf die gesamte Gewerbsthätigkeit ist so durchgreifend, dass das Bedürfniss nach entsprechenden, rationell behandelten Lehrbüchern fortwährend ein sehr dringendes ist. Das vorliegende Werk ist kein Lehrbuch der Chemie im Allgemeinen, mit specieller Bezugnahme auf die Technologie, also keine technische Chemie; es stellt sich vielmehr die Aufgabe, als **chemische Technologie**, die vorzugsweise auf chemischen Grundsätzen beruhenden Gewerbe vollständig und unter Entwicklung der theoretischen Grundlagen darzustellen, so dass es dem gebildeten Gewerbetreibenden als Rathgeber dienen, dem studirenden Chemiker, Pharmaceuten, Gewerbetreibenden, Agronomen und Cameralisten aber die Belege, d. i. die Anwendung der Chemie auf die Technik, für ihre Studien, und somit eine Ergänzung jedes Lehrbuches der Chemie bieten könne. — Die Aufnahme, welcher sich die erste Auflage erfreute, hat zur Genüge dargethan, dass Plan, Auffassung und Behandlung dem vorhandenen Bedürfniss entsprach. Eine grosse Zahl vortrefflich ausgeführter und sehr detaillirter Holztische erleichtern das Verständniss ungemein und ersetzen die kostbarsten Kupferwerke. Durch den möglichst wohlfeilen Preis, bei der zweckmässigsten Ausstattung, hat der Verleger die Verbreitung nach Kräften erleichtert.

Das Werk wird in der neuen Auflage in drei Bänden erscheinen, von denen jeder Band in zwei Abtheilungen ausgegeben werden wird.

Die zweite Lieferung der zweiten Abtheilung des ersten Bandes befindet sich unter der Presse.

---

## Die Zubereitung

von

# Flachs, Flachsbaumwolle u. Flachswolle nach dem Claussen'schen Verfahren;

nebst

einer Beschreibung der dabei angewendeten chemischen und mechanischen  
Hilfsmittel,

und

**Claussen's Bleichmethode**

für vegetabilische Fasern, Garne und gewebte Stoffe

von

**Dr. John Ryan,**

Doctor der Medicin, Mitglied des R. College of Surgeons zu Edinburg, früher Professor der Chemie am R. Naval College zu Portsmouth und an der R. Polytechnic Institution zu London, Docent der Materia medica an der medicinischen Schule Charlotte Street, Bloomsbury etc.

Deutsch herausgegeben von

**Theodor Kell,**

praktischem Chemiker

Mit Holztischen. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 20 Sgr.



FEB 27 1888

# Bolley's Technologie. 18. (Bd. V. 2.)

## Handbuch 34. 1874

der

# Chemischen Technologie.

In Verbindung

mit mehreren Gelehrten und Technikern bearbeitet, und herausgegeben von

**Dr. P. A. Bolley,**

Professor der technischen Chemie am Schweizerischen Polytechnikum in Zürich.

Acht Bände, die meisten in mehre Gruppen zerfallend.

Fünfter Band:

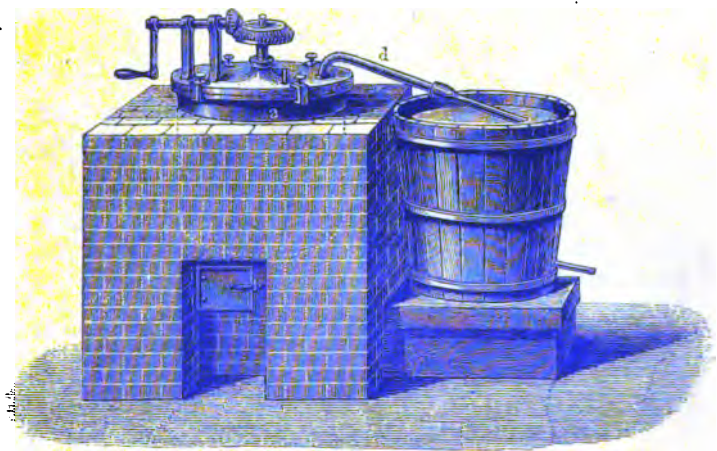
## Chemische Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern.

Zweite Lieferung:

Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe.

Der Theer: die aus Phenol und Benzol hervorgehenden Farbstoffe.

Von Dr. P. A. Bolley.



Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1870.

## A n k ü n d i g u n g.

Dieses Werk hat seit Jahren die Thätigkeit des Herrn Herausgebers, der Herren Mitarbeiter und des Verlegers lebhaft in Anspruch genommen. Es darf dem technischen Publikum nach Plan, Ausführung der Bearbeitung, Ausstattung und Preis empfohlen werden.

Es ist bei dem raschen Vorschreiten der chemischen Technologie ein entschiedenes Bedürfnis geworden, das zerstreute reichhaltige Material, welches die technische Literatur in den letzteren Jahren lieferte, zu sammeln, zu sichten und das Brauchbare übersichtlich zu ordnen. Nur der geringere Theil der Thatsachen, durch welche sich der Umschwung in den Gewerben kund giebt, findet sich ohne Entstellung in technischen Zeitschriften, und was verschwiegen, was zu viel gesagt ist, läßt sich nur durch eigene Beobachtung oder persönliche Beziehung zu kundigen Praktikern herausfinden.

Es stellt sich das vorliegende Werk folgende Aufgaben durch die angegebenen Mittel:

1. Klare und vollständige Darlegung des heutigen Zustandes ~~Sammtlicher~~ auf Chemie gegründeten Gewerbe;
2. Nur durch Theilung des umfangreichen Stoffes unter verschiedene Bearbeiter kann mit Zuversicht der Aufgabe genügt werden, sich der Praxis so nahe als möglich anzuschließen. Sämmtliche Mitarbeiter stehen der Materie der von ihnen übernommenen Abtheilungen des Werkes entweder durch Praxis oder specielle Beobachtung nahe;
3. Das Werk wird in acht Bänden, von denen die Mehrzahl in einzelne Gruppen zerfällt, erscheinen;
4. Diese Gruppen sollen, mindestens die größeren, für sich verkäuflich sein und so dem technischen Publikum das jede einzelne Industrie zunächst interessirende Material thunlichst leicht zugänglich gemacht werden;
5. Der Preis wird, einschließlich der reichsten Illustration durch zahlreiche Abbildungen, durchschnittlich nicht über 2½ Sgr. pro Bogen in groß Octav-Median betragen;
6. Die rasche Erscheinung ist durch das Zusammenwirken vieler und ausgezeichnete Kräfte gesichert.

In Bezug auf das bereits Erschienene verweisen wir auf die auf der vorletzten Seite des Umschlages angeführte Inhalts-Übersicht desselben.

Friedrich Vieweg und Sohn.

## Inhalts=Uebersicht des bereits Erschienenen:

1. Ersten Bandes erste Gruppe: **Die chemische Technologie des Wassers.** Vom Herausgeber. Mit 80 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Preis 24 Sgr.
2. Ersten Bandes zweite Gruppe: **Das Beleuchtungswesen.** In zwei Abtheilungen. Vom Herausgeber und Dr. G. Wiedemann, Professor am Polytechnikum zu Karlsruhe. Mit Kupfertafeln und 231 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Erste Abtheilung Preis 1 Thlr.
3. — Zweite Abtheilung Preis 1 Thlr.
4. Zweiten Bandes erste Gruppe: **Die Technologie der chemischen Producte, welche durch Grossbetrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden.** Von Dr. Philipp Schwarzenberg. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. Erste Lieferung. Preis 1 Thlr.
5. Zweiten Bandes zweite Gruppe: **Die Fabrikation chemischer Producte aus thierischen Abfällen.** Von Dr. Hugo Fied, Assistent an der Königl. polytechnischen Schule, Lehrer der Physik und Chemie an der chirurgisch-medicinischen Academie zu Dresden. Mit 46 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Preis 1 Thlr.
6. Dritten Bandes erste Gruppe: **Die Glasfabrikation.** Von W. Stein, Professor der Chemie an der polytechnischen Schule zu Dresden. Mit 233 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Preis 1 Thlr. 10 Sgr.
7. Vierten Bandes erste Gruppe: **Die Bierbrauerei, Branntweinbrennerei und Liqueurfabrikation.** Von Dr. Fr. Jul. Otto, Medicinalrath und Professor der Chemie am Collegio Carolino zu Braunschweig. Mit 135 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Preis 3 Thlr. 10 Sgr.
8. Vierten Bandes dritte Gruppe: **Der Weinbau und die Weinbereitungskunde sowie die Bereitung des Obstweins und Krauts.** Von Dr. Fr. Rohr, Königl. Preussischem Medicinalrath und pharmaceutischem Mitgliede des Medicinal-Collegiums zu Coblenz u. Mit 39 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Preis 25 Sgr.
9. **Siebenten Band: Die Metallurgie.** Von Dr. C. Stölzel, Lehrer der Chemie und Technologie an der Königl. Kreis-Gewerbeschule zu Nürnberg. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. Erste Lieferung: **Allgemeiner Theil** Preis 1 Thlr. 20 Sgr.
10. — Zweite Lieferung: **Specieller Theil der Metallgewinnung.** Kohleisen und Stabeisen. Preis 1 Thlr.
11. **Fünfter Band: Chemische Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern.** Erste Lieferung: **Die Spinnfasern und die im Pflanzen- und Thierkörper vorkommenden Farbstoffe.** Vom Herausgeber. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. Preis 1 Thlr.
12. Vierten Bandes zweite Gruppe: **Die Essig-, Zucker- und Stärke-Fabrikation, Fabrikation des Stärkegummis, Stärkesyrups und Stärkesuckers, sowie die Butter- und Käse-Bereitung.** Von Dr. Fr. Jul. Otto, Medicinalrath und Professor der Chemie am Collegio Carolino zu Braunschweig. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. Erste Lieferung. Preis 1 Thlr.
13. Sechsten Bandes zweite Gruppe: **Die Darstellung der Seifen, Parfümerien und Cosmetica.** Von Dr. C. Deite, Chemiker und Dirigent der Potsdamer Stearin-Fabrik. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. Preis 1 Thlr.
14. Vierten Bandes zweite Gruppe: **Die Essig-, Zucker- und Stärke-Fabrikation, Fabrikation des Stärkegummis, Stärkesyrups und Stärkesuckers, sowie die Butter- und Käse-Bereitung.** Von Dr. Fr. Jul. Otto, Medicinalrath und Professor der Chemie am Collegio Carolino zu Braunschweig. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. Zweite Lieferung. Preis 1 Thlr.
15. **Siebenter Band: Die Metallurgie.** Von Dr. C. Stölzel, Lehrer der Chemie und Technologie an der Königl. Kreis-Gewerbeschule zu Nürnberg. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. Dritte Lieferung: **Specieller Theil der Metallgewinnung.** Stahl. Preis 20 Sgr.
16. Vierten Bandes zweite Gruppe: **Die Essig-, Zucker- und Stärke-Fabrikation, Fabrikation des Stärkegummis, Stärkesyrups und Stärkesuckers, sowie die Butter- und Käse-Bereitung.**

- Von Dr. Fr. Jul. Otto, Medicinalrath und Professor der Chemie am Collegio Carolino zu Braunschweig. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Dritte Lieferung (Schluß). Preis 1 Thlr. 5 Sgr.
17. Zweiten Bandes, erste Gruppe: Die Technologie der chemischen Producte, welche durch Grossbetrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden. Von Dr. Philipp Schwarzberg. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Zweite Lieferung. Preis 2 Thlr.
18. Fünfter Band: Chemische Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern. Zweite Lieferung: Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe. Der Theer: die aus Phenol und Benzol hervorgehenden Farbstoffe. Vom Herausgeber. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen.

Jede Gruppe erscheint selbständig und ist für sich käuflich. Ein Erscheinen der Gruppen in bestimmter Reihenfolge ist nicht beabsichtigt.

---

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

## Lehrbuch der Farbenfabrikation.

Anweisung

zur Darstellung, Untersuchung und Verwendung aller im Handel vorkommenden Malerfarben,  
zum Gebrauche für Farbenfabrikanten, Chemiker, Techniker, Kaufleute,  
Maler und Consumenten dieser Artikel.

Von

J. G. Gentele,

Chemiker in Stockholm und Gustafsberg.

Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten.

gr. 8. Fein Velinpapier. geh. Preis 1 Thlr. 15 Sgr.

---

## Das Bleichen der Leinwand

und der

leinenen Stoffe in den europäischen Ländern,

von dem

Standpunkte der Wissenschaft und der praktischen.

Erfahrungen beleuchtet,

in

steter Hinweisung auf eigene Beobachtungen, Erfahrungen und Verfahrungsarten, und den verschiedenen Appreturen, mit einem Anhang über den gegenwärtigen Standpunkt und die neuesten Verfahrungsarten in der Kunst, baumwollene Stoffe jeder Gattung auf die schnellste, sicherste und unschädlichste Art, sowohl für den Druck, als für den weissen Bedarf, vollkommen weiss zu bleichen und zu appretiren

von

Wilhelm Heinrich von Kurrer,

Doctor der staatswirthschaftlichen Wissenschaften honoris causa, Ehrenmitglied des Vereins für Gewerbevereine in Preussen, Hannover, Coblenz, Lahr und des Apotheker-Vereins im nördlichen Deutschland, correspondirendem Mitglied der Société industrielle de Mulhouse, des Vereins zur Ermunterung des Gewerbegeistes in Böhmen Mitglied etc.

Mit 5 Kupfertafeln.

gr. 8. Fein Velinpapier. geh. Preis 2 Thlr.

**Bolley's Technologie. 21. (Bd. V. 3.)****H a u d b u c h** 84. 154

der

**Chemischen Technologie.**

In Verbindung

mit mehreren Gelehrten und Technikern bearbeitet, und herausgegeben von

**Dr. H. A. Bolley,**

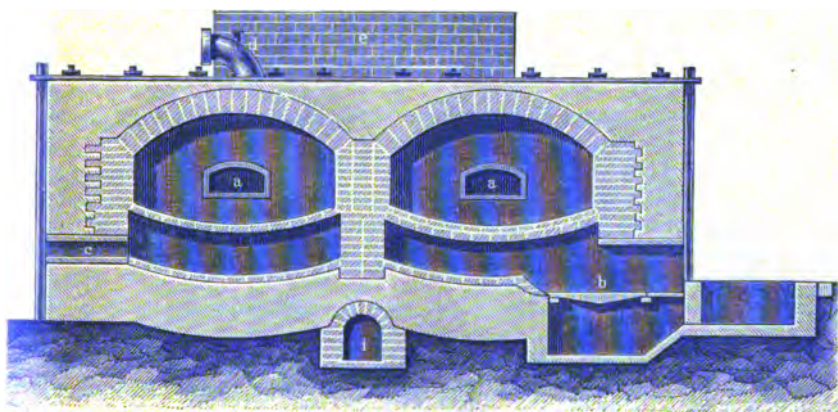
weil. Professor der technischen Chemie am Schweizerischen Polytechnikum in Zürich.

Nach dem Tode des Herausgebers fortgesetzt

von

**Dr. H. Birnbaum,**

Professor der technischen Chemie an der polytechnischen Schule zu Karlsruhe.

**Acht Bände, die meisten in mehre Gruppen zerfallend.**

Fünfter Band:

**Chemische Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern.**

Dritte Lieferung:

**Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe.**

Der Theer: die aus Naphthalin und Anthracen hervorgehenden Farbsubstanzen.

Ferner Cyanin, Murexyd, Moosfarbstoffe, Rufigallussäure und Phenolfarbstoffe.

Von Professor Dr. E. Kopp.

**Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen.**

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1874.

17. Zweiten Bandes erste Gruppe: **Die Technologie der organischen Producte, welche durch Grossbetrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden.** Von Dr. Philipp Schwarzenberg. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Zweite Lieferung. Preis 2 Thlr.
  18. Fünfter Band: **Chemische Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern.** Zweite Lieferung: **Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe. Der Theer: die aus Phenol und Benzol hervorgehenden Farbsubstanzen.** Vom Herausgeber. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr.
  19. Sechsten Bandes dritte Gruppe: **Das Schiesspulver, die Zündhütchen- und Zündwaaren-Fabrikation.** Dritte Abtheilung: **Die Zündwaaren-Fabrikation.** Von Wladimir Jettel. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 20 Sgr.
  20. Sechsten Bandes erste Gruppe: **Die chemische Technologie der Baumaterialien und Wohnungseinrichtungen.** Erste Abtheilung: **Chemische Technologie des Holzes als Baumaterial.** Von Dr. Adolf Mayer, Privatdocent der Agriculturchemie an der Universität Heidelberg. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr. 6 Sgr.
  21. Fünfter Band: **Chemische Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern.** Dritte Lieferung: **Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe. Der Theer: die aus Naphthalin und Anthracen hervorgehenden Farbsubstanzen. Ferner Cyanin, Murexyd, Aloëfarbstoffe, Kufigallussäure und Phenolfarbstoffe.** Von Professor Dr. E. Kopp. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen.
  22. Sechsten Bandes dritte Gruppe: **Das Schiesspulver, die Zündhütchen- und Zündwaaren-Fabrikation.** Erste Abtheilung: **Das Schiesspulver, dessen Geschichte, Fabrikation, Eigenschaften und Proben.** Bearbeitet von Dr. J. Upmann. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen.
  23. Sechsten Bandes dritte Gruppe: **Das Schiesspulver, die Zündhütchen- und Zündwaaren-Fabrikation.** Zweite Abtheilung: **Die Explosivkörper und die Feuerwerkerei.** Von Dr. E. von Meyer. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen.
- Jede Gruppe erscheint selbständig und ist für sich käuflich. Ein Erscheinen der Gruppen in bestimmter Reihenfolge ist nicht beabsichtigt.

## Das Bleichen der Leinwand

und der

leinenen Stoffe in den europäischen Ländern,

von dem

Standpunkte der Wissenschaft und der praktischen

Erfahrungen beleuchtet,

in

steter Hinweisung auf eigene Beobachtungen, Erfahrungen und Verfahrungsarten, und den verschiedenen Appreturen, mit einem Anhang über den gegenwärtigen Standpunkt und die neuesten Verfahrungsarten in der Kunst, baumwollene Stoffe jeder Gattung auf die schnellste, sicherste und unschädlichste Art, sowohl für den Druck, als für den weissen Bedarf, vollkommen weiss zu bleichen und zu appretiren

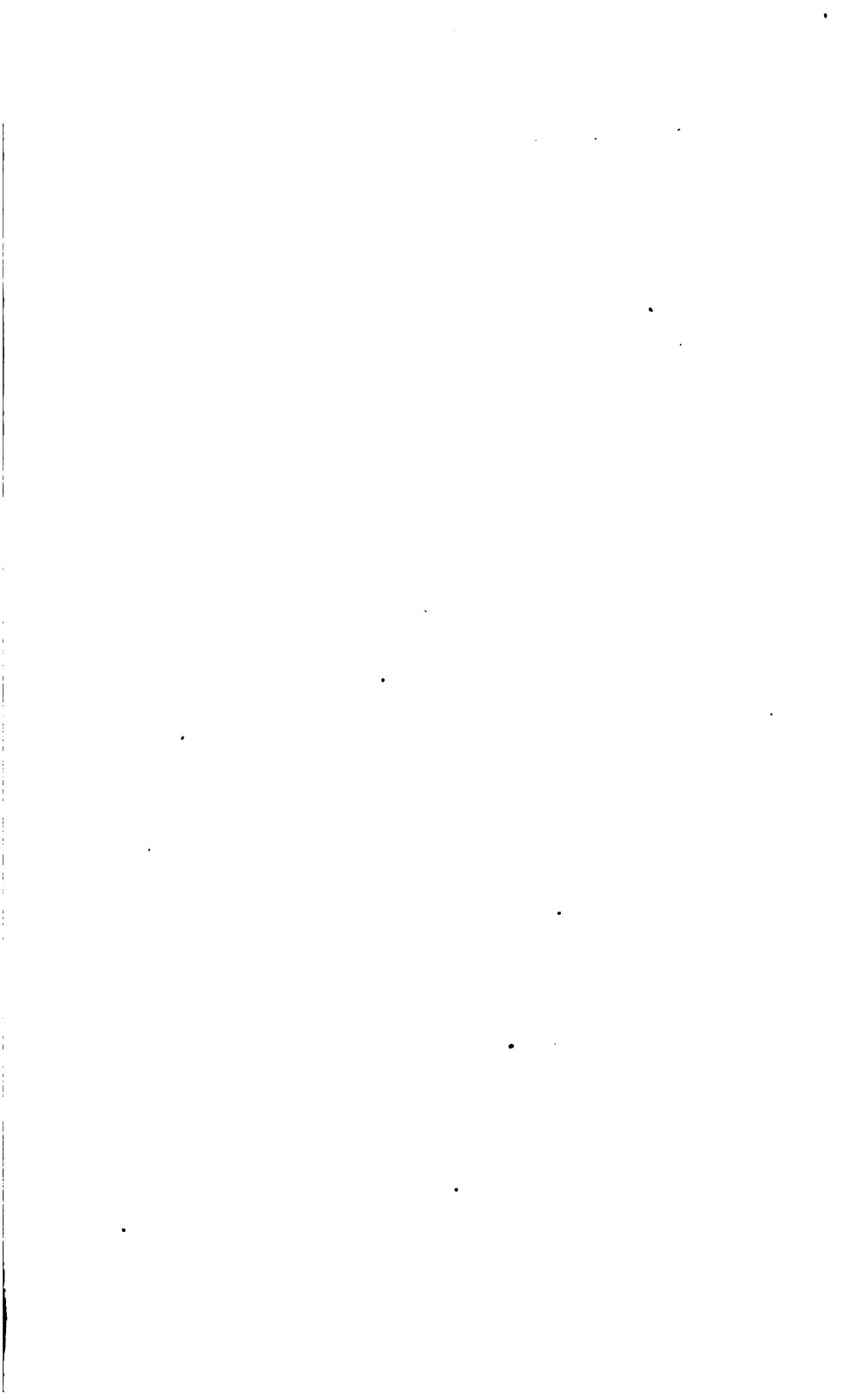
von

**Wilhelm Heinrich von Kurrer,**

Doctor der staatswirthschaftlichen Wissenschaften honoris causa, Ehrenmitglied des Vereins für Gewerbebeiss in Preussen, Hannover, Coblenz, Lehr und des Apotheker-Vereins im nördlichen Deutschland, correspondirendes Mitglied der Société industrielle de Mulhouse, des Vereins zur Ermunterung des Gewarbelstes in Böhmen Mitglied etc.

Mit 5 Kupfertafeln.

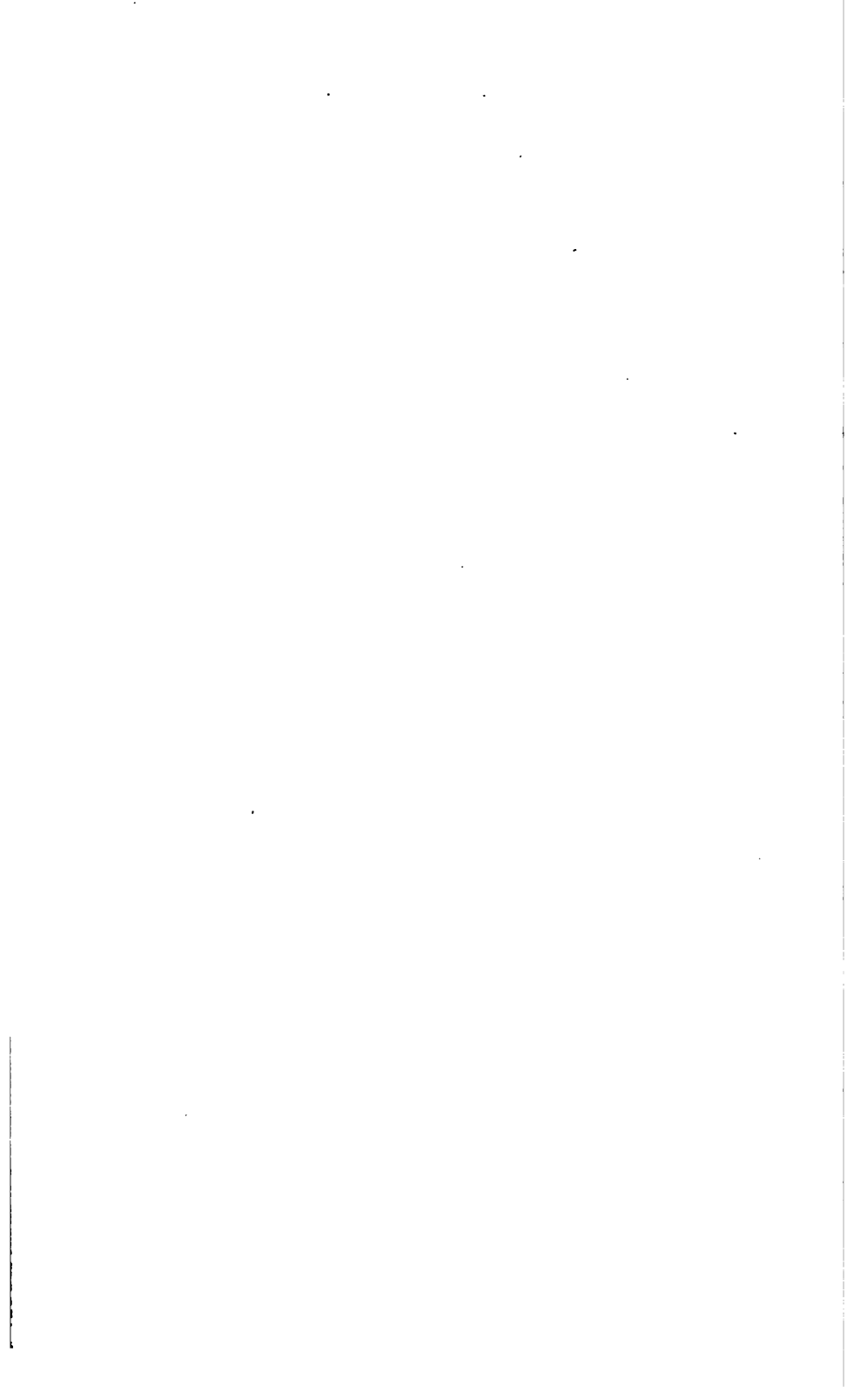
gr. 8. Fein Velinpapier. geh. Preis 2 Thlr.



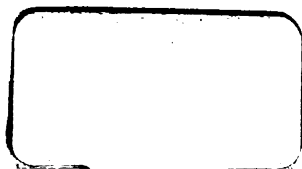








MIN 10-3



Chem 7005.1  
Die theerfarbstoffe.  
Cabot Science

003409014



3 2044 091 944 306