

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden

Lunge, Georg

Berlin, 1900

Organische Farbstoffe

[urn:nbn:at:at-ubi:2-6887](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:at:at-ubi:2-6887)

Organische Farbstoffe.

Von

Prof. Dr. R. Gnehm in Zürich.

I. Künstliche organische Farbstoffe.

Erste Abtheilung.

Die in der Theerfarbenfabrikation zur Verwendung kommenden Rohprodukte und Halbfabrikate.

A. Rohprodukte aus dem Steinkohlentheer.

Einleitung. Die Grundlage für die Fabrikation der Theerfarben bildet der bei der Leuchtgas- und Koksfabrikation abfallende Theer. Die Aufarbeitung dieses Produktes ist niemals Gegenstand der Farbenfabriken selbst. Besondere industrielle Etablissements, die Theerdestillationen, besorgen eine vorläufige Zerlegung desselben in seine Hauptbestandtheile, welche dann zum Theil in den Farbenfabriken, zum grössten Theil aber noch in zweiten Fabriken (Anilinfabriken, Anthracenreinigungen) für die Darstellung von Farbstoffen vorbereitet werden.

1. Benzol $[C_6H_6]$ ¹⁾.

Das Benzol, ein für die Farbenindustrie sehr wichtiger Körper, bildet im reinen Zustande eine farblose, bei 80,5° siedende Flüssigkeit von 0,899 spec. Gew. bei 0°, von 0,8759 bei 22°.²⁾ In der Kälte erstarrt es zu einer bei +3° schmelzenden Krystallmasse. Benzol löst sich, wenn auch wenig, in Wasser, und umgekehrt, vermag auch Benzol etwas Wasser aufzulösen. Beim Mischen von Wasser mit der entsprechenden Menge Benzol findet keine Volumenänderung statt. Das spec. Gewicht des Gemenges ist 0,9979 (bei 22°); das Quantum des aufgenommenen Benzols beträgt 0,082 Volumina auf 100 Volumina Wasser. Wird da-

¹⁾ Vergl. Bd. II, S. 726 ff.

²⁾ W. Herz, Berl. Ber. 1898, S. 2669.

gegen Benzol mit Wasser gemischt, so bemerkt man eine Kontraktion: 1000 ccm Benzol und 2,11 ccm Wasser geben 1001,35 ccm. Die Menge des aufgenommenen Wassers beträgt 0,211 Volumina auf 100 Volumina Benzol. Das spec. Gewicht des Gemenges ist 0,8768 (bei 22°¹⁾).

Unter der Bezeichnung „Benzol“ benutzt man in der Technik Erzeugnisse von verschiedener Beschaffenheit. Für die Zwecke der Farbenindustrie kommen vorzugsweise folgende Handelssorten in Betracht.

Fast chemisch reines Benzol („reines Benzol“, „Benzol für Blauöl“), wie es zur Darstellung von Resorcin, von reinem Nitrobenzol u. a. m. zur Anwendung gelangt, destillirt innerhalb 1°, erstarrt beim Abkühlen zu einer weissen, krystallinischen Masse und soll weder Schwefelkohlenstoff noch unnitribare Kohlenwasserstoffe enthalten.

90 %-iges Benzol, 50 %-iges Benzol sind Mischungen des Benzols mit höheren Homologen von solcher Zusammensetzung, dass bei der Destillation 90 resp. 50 Volumprocente bis 100° übergehen. Ausserdem verlangt man, dass beim Abdestilliren des Restes die Temperatur nicht über 120° steigen soll.

Man spricht überdies von „leichtem“ und „schwerem“ Benzol.

Die im Handel vorkommenden Rohbenzole sind vorzugsweise das 50 %-ige und das 90 %-ige. Dieselben zeigen bei der Destillation ungefähr folgendes Verhalten. Von 100 Theilen destilliren:

Volumprocente

	50 %-iges Benzol	90 %-iges Benzol
bis 85° C.	0	20
- 90° -	5	52
- 95° -	25	12
- 100° -	20	6
- 105° -	14	5
- 115° -	17	3
- 120° -	13	0
Summa	94	98

Selbstverständlich drücken obige Zahlen keineswegs den wirklichen Gehalt an Benzol aus. Neben Benzol enthalten diese Rohbenzole Toluol, Xylol und wohl auch höhere aromatische Kohlenwasserstoffe. In früherer Zeit wurden diese Rohbenzole direkt für die Darstellung der Anilinöle benutzt. Man stellte aus 50 %-igem Benzol das Rothanilin, aus 90 %-igem das Blauanilin dar. Heutzutage sind die Anforderungen,

¹⁾ W. Herz, Berl. Ber. 1898, S. 2669.

welche an die Aniline gestellt werden, erheblich gestiegen, und die Benzole werden deshalb vorher einer sehr sorgfältigen fraktionierten Destillation unterworfen.

Von dem Benzol, welches zur Fabrikation von Blauöl dient, verlangt man gegenwärtig, dass es ganz konstant innerhalb eines Thermometergrades überdestilliert, und beim Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure diese kaum merklich färbt.

Für die Darstellung von Rothanilin wird zur Zeit wohl kaum noch das rohe Gemenge von Benzol und Toluol verarbeitet, man stellt gewöhnlich aus den getrennten Produkten Anilin und Toluidin dar und mischt diese in dem passenden Verhältnisse. Man begnügt sich für diesen Zweck jedoch meistens mit einer weniger sorgfältigen Reinigung der Kohlenwasserstoffe. Im rohen Benzol kommen als stete Begleiter das Thiophen und die höheren Homologen desselben vor. Diese früher übersehenen Körper werden jetzt meist durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure entfernt.

Im Benzolvorlauf (den unter 80° siedenden Produkten) finden sich Schwefelkohlenstoff, Cyanmethyl, Aceton sowie andere Ketone, ausserdem aber Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

Ueber Nachweis und Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs im Handelsbenzol vergl. Bd. II, S. 730; über denjenigen des Thiophens Bd. II, S. 731.

Nachweis von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe.

Die höheren Fettkohlenwasserstoffe besitzen annähernd den Siedepunkt des Benzols und seiner Homologen und können diesen zuweilen beigemengt sein. Sie sind am leichtesten dadurch zu erkennen, dass sie sich nicht nitriren lassen. Behandelt man solches Benzol mit Salpeter-Schwefelsäure, so werden alle aromatischen Kohlenwasserstoffe in höher siedende Nitroderivate verwandelt, aus denen sich die unveränderten Fettkohlenwasserstoffe leicht durch Destillation abscheiden lassen. Ausführlicheres über Nachweisung von Petroleumbenzin in Theerbenzol Bd. II, S. 737 f.

Die technische Prüfung umfasst in der Regel die Bestimmung des spec. Gewichts, fraktionierte Destillation und etwa noch die Nitriungsprobe (s. Bd. II, S. 729).

Die Ermittlung des spec. Gewichts erfolgt nach einer der bekannten Methoden.

Für die fraktionierte Destillation benutzt man einen Destillirkolben, der mit einem Kühler (oder einem einfachen Glasrohr) verbunden und mit einem Thermometer versehen ist, dessen Kugel sich gerade unterhalb des seitlichen Ansatzrohres befinden muss, wie es umstehende Figur 81 zeigt. 100 ccm Benzol werden langsam erhitzt.

Die Temperatur, bei welcher der erste Tropfen übergeht, wird abgelesen und die weitere Destillation so geleitet, dass stets nur einzelne Tropfen übergehen. Von 5 zu 5° liest man die überdestillierte Menge ab.

2. Toluol [C_7H_8].

Das reine Toluol bildet eine farblose, bei 111° siedende Flüssigkeit von 0,882 spec. Gewicht bei 0°, von 0,872 bei 15°. Es erstarrt in der Kälte nicht (Unterschied von Benzol) und löst sich beim Schütteln mit konc. Schwefelsäure und Erwärmen vollständig. In der Farben-

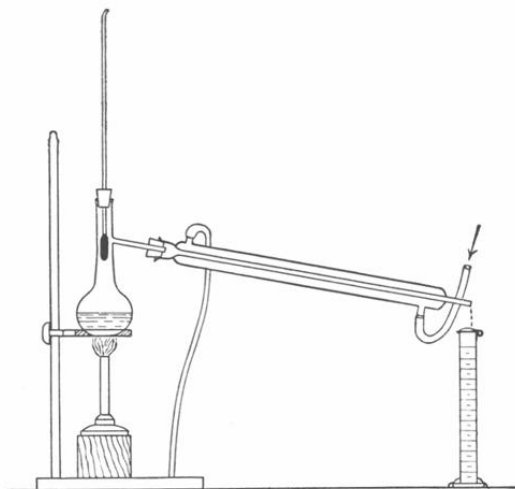


Fig. 81.

technik dient es zur Darstellung der Nitrotoluole, der Toluidine, des Benzylchlorids, Benzalchlorids und Benzotrichlorids, somit auch indirekt des Benzaldehyds und der Benzoësäure.

Für seine Untersuchung ist die Siedepunktsbestimmung und die fraktionirte Destillation (s. Benzol) maassgebend. Reines Handelstoluol muss innerhalb eines Grades überdestilliren.

3. Xylol [C_8H_{10}].

Es existiren drei isomere Xylole:

I. Orthoxylol. Farblose, bei 140–141° siedende Flüssigkeit, liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bei 102° schmelzende Orthotoluylsäure und wird durch Chromsäure vollständig verbrannt.

II. Metaxylol. Bei 137° siedende Flüssigkeit, wird durch verdünnte Salpetersäure nicht angegriffen, durch Chromsäure zu Isophthal-säure oxydirt.

III. Paraxylol. Farblose, bei 15° schmelzende Krystalle. Siedepunkt $136-137^{\circ}$. Verdünnte Salpetersäure oxydirt es zu Paratoluyl-säure (Schmelzpunkt 178°), Chromsäure zu Terephthalsäure.

Das aus dem Steinkohlentheer durch fraktionirte Destillation ab-geschiedene Xylol ist ein Gemenge der drei Isomeren.

Das Metaxylol ist jedoch stets in überwiegender Quantität vor-handen. Es macht von den meisten Xylole nahezu 75% aus, während von Paraxylol einige 20, von Orthoxylol meist nur einige Procente ent-halten sind.

Ueber die Trennung der drei Xylole von einander vergl. Bd. II, S. 736.

Das Xylol dient zur Darstellung der gegenwärtig in grossem Maass-stabe angewandten Xylidine. Bei seiner Untersuchung hat man sich an die oben angegebenen Siedepunkte zu halten.

Handelsxylol destillirt innerhalb 2° .

4. Naphtalin [$C_{10}H_8$].

Das Naphtalin bildet im reinen Zustande grosse farblose Krystall-blätter von eigenthümlich unangenehmem Geruch und 1,158 spec. Gew. bei $18^{\circ}C$. Es schmilzt bei $79,2^{\circ}$ und siedet bei 218° , sublimirt jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroleumäther, leicht löslich in Benzol und heissem Alkohol.

Das Naphtalin dient in der Farbentechnik zur Darstellung von Mono- und Dinitronaphtalin, der Naphtylamine, der Naphtole, Dioxy-naphtaline, Amidonaphtole und der Phtalsäure.

Das gegenwärtig in den Handel kommende Naphtalin ist nahezu chemisch rein. Es soll völlig weiss und ohne Rückstand flüchtig sein, den richtigen Schmelzpunkt zeigen und nahezu vollständig innerhalb eines Thermometergrades destilliren. Durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure darf es nur wenig gefärbt werden. Ausführlicheres Bd. II, S. 738.

5. Anthracen [$C_{14}H_{10}$].

Das Anthracen bildet im ganz reinen Zustande farblose Tafeln mit schön blauer Fluorescenz. Es schmilzt bei $216,55^{\circ}$ und siedet bei 351° . Es ist unlöslich in Wasser, löst sich schwierig in Alkohol, Aether, Petroleumäther und kaltem Benzol, leicht dagegen in siedendem Benzol und Eisessig. Mit Pikrinsäure bildet es eine aus Benzol in rothen

Nadeln krystallisirende, bei 170° schmelzende Verbindung. Wird es in Benzollösung längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt, so geht es in das in Benzol fast unlösliche, bei 244° schmelzende, polymere Paranthracen über. Durch oxydirende Agentien wird das Anthracen in Anthrachinon übergeführt.

Das Anthracen bildet, als Ausgangsmaterial für die Fabrikation des künstlichen Alizarins, eins der wichtigsten der in der Theerfarbenindustrie zur Verwendung kommenden Rohmaterialien. Die Reinheit des in den Handel kommenden Produktes ist ausserordentlich verschieden. Seine Analyse ist ausführlich beschrieben Bd. II, S. 741 ff.

Von qualitativen Untersuchungen ist die Prüfung auf das für die Alizarinfabrikation sehr nachtheilige Carbazol zu erwähnen. Es verrieth sich die Gegenwart dieses Körpers durch die grüne Färbung, welche das fragliche Produkt beim Auflösen in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure zeigt.

6. Nitrobenzol $[C_6H_5NO_2]$.

Das Nitrobenzol, wie dasselbe in der Theerfarbenindustrie Verwendung findet, ist nicht immer ein einheitliches Produkt. Man macht gewöhnlich den Unterschied von leichtem und schwerem Nitrobenzol¹⁾ und bezeichnet mit ersterem Namen ein wirklich nahezu reines Nitrobenzol, mit letzterem ein Gemenge desselben mit Nitrotoluol und höheren Homologen. Das leichte Nitrobenzol wird aus nahezu reinem Benzol dargestellt und dient zur Fabrikation des Blauanilins, des Benzidins, der Metanilsäure und der Nigrosine.

Reines Nitrobenzol bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von bittermandelölartigem Geruch. Es besitzt ein spec. Gewicht von 1,209 bei 15° und einen Siedepunkt von 205° . In der Kälte erstarrt es zu einer bei $+3^{\circ}$ schmelzenden Krystallmasse. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, mit starkem Alkohol, Aether und Benzol in jedem Verhältniss mischbar. Durch die meisten reducirenden Agentien, wie Zinn und Salzsäure, Eisen und Essigsäure etc. wird es in Anilin, durch Alkalilauge und Zinkstaub in Azobenzol übergeführt. Bei vorsichtiger Reduktion mit Zinkstaub und Wasser oder Natriumamalgam entsteht Phenylhydroxylamin.

Bei Untersuchung der Handelswaaren ist hauptsächlich der Siedepunkt maassgebend. Bei Destillation des Produktes muss man sich vor Ueberhitzung der Kolbenwände hüten, da sonst zuweilen Explosionen erfolgen.

¹⁾ Es bezieht sich dieser Ausdruck auf den Siedepunkt und nicht auf das spec. Gewicht.

Einige Proben von leichtem Nitrobenzol zeigten folgende Siedepunkts- und spec. Gewichtsverhältnisse.

Spec. Gew. bei 15°	I. 1,209	II. 1,2084	III. 1,2076
Von 100 Th. destillirten bis 204°	2	12	—
- 206°	86,2	82	80
- 208°	6,8	3,5	15
Summa	95	97,5	95

Nitrobenzol, welches zur Fabrikation der Blauöle dient, soll jedoch fast vollständig innerhalb eines Thermometergrades überdestilliren.

Das schwere Nitrobenzol enthält ausserdem o- und p-Nitrotoluol, öfters auch noch höhere Homologe. Ueber seine quantitative Zusammensetzung resp. Siedepunkt lässt sich nichts Bestimmtes sagen, da sich diese je nach dem Zweck, zu dem es verwandt werden soll, richten. Im Allgemeinen hat es ein spec. Gewicht von 1,18 und siedet innerhalb der Grenzen von 220 bis 240°.

7. Nitrotoluol $[C_7H_7NO_2]$.

Von den drei isomeren Nitrotoluolen kommen für die Technik nur zwei in Betracht, nämlich:

I. Orthonitrotoluol. Gelbliche, bei 222 bis 225° siedende Flüssigkeit.

II. Paranitrotoluol. Farblose, bei 54° schmelzende Krystalle. Siedepunkt 236°.

Beide Isomere bilden sich beim Nitriren des Toluols, und durch Einhalten gewisser Kunstgriffe gelingt es, überwiegend die eine oder andere Verbindung zu erhalten. Die Metaverbindung entsteht nur in verschwindend kleiner Menge und ist für die Technik bedeutungslos.

Ortho- und Paranitrotoluol kommen gegenwärtig im Zustande ziemlicher Reinheit in den Handel. Für ersteres ist der Siedepunkt, für letzteres der annähernde Schmelzpunkt maassgebend.

Orthonitrotoluol dient zur Darstellung des Orthotoluidins und des Tolidins. Die Paraverbindung hat zur Darstellung einiger Farbstoffe Verwendung gefunden.

8. Nitronaphtalin $[C_{10}H_7NO_2]$.

Von den bekannten Nitroderivaten des Naphtalins kommt nur die α -Modifikation des Mononitronaphtalins zur technischen Verwendung. Das α -Nitronaphtalin dient ausschliesslich zur Darstellung des α -Naphtyl-

amins. Es bildet im reinen Zustande gelbe, in Alkohol und Aether leicht lösliche, in Wasser unlösliche Prismen vom Schmelzpunkt 61° . Es siedet bei 394° . Für das technische Produkt ist der Schmelzpunkt maassgebend.

9. Dinitrobenzol $[C_6H_4(NO_2)_2]$.

Nur die Meta-Modifikation des Dinitrobenzols findet technische Verwendung. Sie dient fast ausschliesslich zur Herstellung des Phenylendiamins, dem Zwischenprodukt für die Darstellung des Chrysoïdins und des Phenylbrauns und anderer Farbstoffe.

Im reinen Zustande bildet das Metadinitrobenzol lange, fast farblose, bei 90° schmelzende Nadeln. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser.

Das technische Produkt bildet gewöhnlich mehr oder weniger reine, gelblich gefärbte Krystallkuchen. Es darf nicht stark mit Mononitrobenzol verunreinigt sein, welches sich leicht durch den Geruch und durch den niedrigeren Schmelzpunkt des Produktes verräth, und soll neutral und im Alkohol klar löslich sein.

Geringe Verunreinigungen mit den beiden höher schmelzenden Isomeren Ortho und Para dürfen vernachlässigt werden. Ein häufig vorkommender Gehalt von mechanisch anhaftender Salpetersäure ist zu berücksichtigen. Zur Untersuchung bestimmt man den Schmelz- und Erstarrungspunkt.

Das Dinitrobenzol wird durch Behandlung von Nitrobenzol mit Salpeterschwefelsäure bei erhöhter Temperatur dargestellt.

10. Dinitrotoluol $[C_7H_6(NO_2)_2]$.

Das durch energische Behandlung des Toluols mit Salpeterschwefelsäure dargestellte Dinitrotoluol besteht hauptsächlich aus der unsymmetrischen Metaverbindung ($CH_3 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$, Schmelzpunkt $70,5^{\circ}$). Es findet zur Darstellung des Toluylendiamins Verwendung, welches in ähnlicher Weise wie das Phenylendiamin zur Erzeugung gelber und brauner Farbstoffe benutzt wird. Es kommt in Form von gelb gefärbten Kuchen in den Handel, welche nicht ölig und möglichst frei von dem Geruch der Monoderivate sein sollen.

11. Anilinöl.

Die unter der Bezeichnung „Anilinöl“ im Handel vorkommenden Produkte sind je nach dem Zweck, für welchen sie dienen sollen, von verschiedener Zusammensetzung. Ausser dem Anilin kommen die isomeren Toluidine, sowie die Xylidine in den Handelsprodukten vor, und

es ist von grosser Wichtigkeit, die einzelnen Bestandtheile qualitativ und quantitativ zu kennen.

Bevor wir auf die Untersuchung der technischen Produkte eingehen, wird hier eine nähere Beschreibung der einzelnen, als Gemengtheile vorkommenden Basen am Orte sein.

a) Anilin [$C_6H_5NH_2$].

Das reine Anilin bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruch, welche sich an der Luft allmählich braun färbt. Es erstarrt in der Kälte zu einer blättrigen, bei -8° schmelzenden Krystallmasse, besitzt ein spec. Gewicht von 1,036 bei 0° , von 1,0267 bei 15° , von 1,0158 bei 22° und siedet bei 184° ¹⁾. Das Anilin mischt sich mit Alkohol und Aether.

Schüttelt man es mit Wasser, so löst letzteres etwas davon auf. Andererseits wird aber auch das Anilin dadurch wasserhaltig. Dieser Umstand ist namentlich von Wichtigkeit, weil das Anilin der Technik mit Wasserdämpfen destillirt und von den Destillationswässern abgeschieden wird. Die gegenseitigen Löslichkeitsverhältnisse von Anilin und Wasser hat Alexejeff in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Temperatur	100 Theile Wasser lösen Anilin	Temperatur	100 Theile Anilin lösen Wasser
16°	3,1	8°	4,6
56°	3,5	25°	4,98
82°	5,1	39°	5,43
		68°	6,04

Mischt man Wasser mit der entsprechenden Menge Anilin (bei 22°), so findet nach W. Herz (Ber. 1898, 2669) keine Volumveränderung statt; die Menge des gelösten Anilins beträgt 3,481 Volumina auf 100 Volumina Wasser, und das spec. Gewicht der Lösung ist 0,9986. Beim Mischen von Anilin und Wasser findet dagegen eine Kontraktion statt: 1000 ccm Anilin und 52,22 ccm Wasser ergaben 1049,55 ccm²⁾.

Die Lösung des Anilins ist ohne Wirkung auf geröthetes Lackmus-

¹⁾ Dieser Siedepunkt bezieht sich auf den mittleren Barometerstand von 760 mm und ein ganz im Dampf befindliches Thermometer. Unter den gewöhnlichen Bedingungen der Siedepunktsbestimmung wird man, je nach dem Barometerstand, $181-183^\circ$ beobachten.

²⁾ Die Versuche werden folgendermaassen angestellt. Zu 1000 ccm des in einer langhalsigen Flasche befindlichen Lösungsmittels lässt man von einer gewogenen Menge der zu lösenden Flüssigkeit durch einen Hahn soviel hinzufließen, dass ein sicherer Ueberschuss vorhanden ist.

papier. Gleichwohl ist das Anilin eine gut charakterisirte Base, welche sich mit einem Molekül einer einbasischen Säure zu gut krystallisirbaren Salzen verbindet. Dieselben zeigen sämmtlich saure Reaktion, selbst wenn sie einen Ueberschuss der Base enthalten. Man kann deshalb in denselben den Säuregehalt alkalimetrisch titriren, gerade als ob die Säure frei wäre. (Vgl. Lunge, Dingl. Journ. **251**, 40 und Chem. Ind. 1893, 90.)

Zur Erkennung von freiem Anilin bei Gegenwart eines Anilinsalzes kann das Verhalten des ersteren zu Kupfersulfat dienen. Eine völlig säurefreie Kupfersulfatlösung wird durch freies Anilin grünlich-braun gefärbt, während Anilinsalze diese Reaktion nicht zeigen. Es bietet diese Reaktion, welche ziemlich empfindlich ist, ein einfaches Mittel, um Anilin genau mit einer Säure zu neutralisiren.

Das Verhalten des freien Anilins zu gewissen Azofarbstoffen, namentlich zu dem sogenannten Kongoroth (siehe unten und Bd. I, S. 78), kann ebenfalls zu seiner Erkennung sowie zu seiner acidimetrischen Bestimmung dienen. Das Kongoroth wird durch Säuren blau gefärbt, freies Anilin stellt die rothe Farbe wieder her, man kann letzteres daher unter Benutzung jenes Farbstoffes als Indikator mit Normalsäure titriren. Der Titer ist am besten auf reines Anilin zu stellen. Gleichzeitig vorhandenes Ammoniak oder andere freie Alkalien können in einer besonderen Probe mittelst Lackmus titirt und in Abrechnung gebracht werden.

Die Resultate, die nach dieser Methode erhalten werden, sind wenig genau, sicherer ist es immer, das Anilin mit Natriumnitrit zu titriren (siehe unten bei Natriumnitrit).

Von den Salzen des Anilins zeichnet sich das Sulfat durch Schwerlöslichkeit aus, während das Chlorhydrat in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Das Anilin zeigt folgende Reaktionen:

Eine wässerige (nicht saure) Anilininlösung wird durch unterchlorigsaure Salze violett gefärbt. (Runge's Reaktion.)

Eine Lösung von Anilin in concentrirter Schwefelsäure nimmt durch ein Körnchen Kaliumbichromat zuerst eine rothe, dann eine blaue Färbung an. (Beissenhitz'sche Reaktion.)

Kaliumbichromat erzeugt in einer sauren Anilinsulfatlösung einen dunkelgrünen Niederschlag, welcher auf weiteren Zusatz des Reagens violett-schwarz wird (Anilinschwarz). Beim Erhitzen destillirt bei 127° schmelzendes Chinon über.

Mit Eisessig erhitzt wird das Anilin in bei 112° schmelzendes Acetanilid übergeführt.

Der Werth aller dieser Reaktionen ist übrigens zweifelhaft, wenn es gilt, das Anilin in einem Gemisch von verschiedenen Basen nachzuweisen.

b) Toluidin [$C_7H_7NH_2$].

I. Orthotoluidin. Farblose, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit von 1,000 spec. Gew. bei 16° und einem Siedepunkt von 198° .

Die Wasserlöslichkeit ist einigermaassen dem Anilin analog. Ebenfalls gut charakterisirte Base, mit krystallisirbaren, sauer reagirenden Salzen, welche im Allgemeinen das Verhalten der Anilinsalze zeigen.

Das Chlorhydrat ist leichter löslich, als das des Anilins, dagegen zeichnen sich das Nitrat und das Pikrat wieder von den entsprechenden Anilinverbindungen durch Schwerlöslichkeit aus. Das Oxalat löst sich in 250 Theilen Aether. (Unterschied vom Paratoluidin und vom Anilin.) Beim Kochen mit Eisessig liefert es ein bei 107° schmelzendes Acetylderivat.

Das Orthotoluidin verhält sich in saurer schwefelsaurer Lösung gegen Chromsäure dem Anilin ähnlich, indem es eine dem Anilinschwarz analoge Substanz bildet. Beim Kochen entweicht bei 67° schmelzendes Toluchinon. (Nietzki.)

Wird eine Lösung von Orthotoluidin mit Aether geschüttelt, dann tropfenweise Chlorkalklösung hinzugefügt, wieder geschüttelt, schliesslich der Aether abgehoben und mit schwachsaurem Wasser zusammengebracht, so nimmt dieses eine purpurrothe Färbung an. (Rosenstiehl.)

Bringt man eine schwachsaure Orthotoluidinlösung mit reinem Paratoluyldiamin zusammen und fügt Eisenchlorid hinzu, so entsteht eine intensiv smaragdgrüne Färbung. (Nietzki.)

II. Metatoluidin. Kommt im Anilinöl nur spurenweise vor, und seine Gegenwart kann meist völlig vernachlässigt werden. Es ist dem Vorigen sehr ähnlich, siedet bei 197° und hat ein specifisches Gewicht von 0,998 bei 25° .

Wesentlich unterscheidet es sich durch den niedrigeren Schmelzpunkt seines Acetylderivates ($65,5^\circ$). Die sonstigen Reaktionen desselben sind noch wenig studirt. Bei der Oxydation liefert es, gleich dem Orthotoluidin, Toluchinon.

III. Paratoluidin. Farblose, bei 45° schmelzende Blättchen. Siedepunkt 198° . Spec. Gew. 1,046. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Seine Reaktion ist neutral, die der Salze sauer. Von letzteren ist das Chlorhydrat etwas schwerer löslich als beim Orthotoluidin und Anilin. Pikrat und Nitrat sind leichter löslich. Dagegen zeichnet sich das Oxalat durch schwierigere Löslichkeit in Wasser und fast gänzliche Unlöslichkeit in Aether aus. Beim Kochen mit Eisessig giebt es ein bei 145° schmelzendes Acetylderivat.

Wird eine nicht zu saure Paratoluidinlösung vorsichtig mit Kalium-

bichromat versetzt, so scheidet sich ein braunschillernder krystallinischer Niederschlag ab, welcher sich mit schmutzig violetter Farbe in Alkohol löst. In verdünnten Lösungen entsteht eine röthlich violette Färbung. Beim Kochen mit einem Kaliumbichromatüberschuss findet keine Chinonbildung statt.

Ortho-, Meta- und Paratoluidin entstehen neben einander, wenn man Toluol nitriert und das Gemisch mit Essigsäure oder Salzsäure und Eisen reducirt. Ein solches Gemenge enthält gewöhnlich Orthotoluidin in überwiegender Menge, daneben ziemlich viel Paratoluidin und nur geringe Mengen von Metatoluidin. Setzt man ein solches Gemenge der Winterkälte aus, so krystallisirt ein grosser Theil des Paratoluidins heraus.

Ist eine vollständige Trennung erwünscht, namentlich wo es sich um Darstellung von möglichst reinem Orthotoluidin handelt, so ist die von Rosenstiehl vorgeschlagene Trennungsmethode durch partielle Sättigung die technisch am leichtesten ausführbare. Diese Methode beruht auf der Thatsache, dass das Paratoluidin stärkere basische Eigenschaften besitzt, als das Orthotoluidin. Fügt man zu einem Gemenge beider Basen soviel Schwefelsäure, dass nur ein Theil derselben dadurch gesättigt ist, so wird sich die Säure vorzugsweise auf das Paratoluidin werfen und man erhält durch Uebertreiben des Restes mit Wasserdampf ein an Orthotoluidin reicheres Produkt. Durch öfteres Wiederholen gelingt es, ein nahezu chemisch reines Orthotoluidin zu erzielen, während aus dem an Paratoluidin reicheren Rückstand das letztere durch Krystallisation abgeschieden werden kann. Völlig rein erhält man das Orthotoluidin nur durch Krystallisation seines Nitrats. (Schad, Berichte VI, 1361.)

c) Xylidin [$C_8H_9NH_2$].

Die Theorie lässt die Existenz von 6 Isomeren Xylidinen zu, welche sämmtlich bekannt sind. In dem rohen Xylidin, welches durch Nitriren des rohen Xylols und Reduktion des Nitroxylols dargestellt wird, kommen vier dieser Xylidine vor. Von diesen bilden jedoch zwei die Hauptmenge, während die beiden andern zu vernachlässigen sind.

I. Metaxylidin. ($NH_2:CH_3:CH_3 = 1:2:4$.) Bildet etwa 70 Procent des käuflichen Xylidins. Siedepunkt 212° . Spec. Gew. 0,9184 bei 25° . Bildet ein ziemlich schwerlösliches, gut krystallisirendes Chlorhydrat.

II. Paraxylidin. ($NH_2:CH_3:CH_3 = 1:2:5$.) Siedepunkt 215° (bei 739 mm B.). Spec. Gew. 0,980 bei 15° . Es bildet etwa 20 Proc. des käuflichen Xylidins. Führt man ein Gemisch beider Basen durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in die Sulfosäuren über, so

krystallisirt beim Vermischen mit Wasser nur die Sulfosäure des Metaxylidins heraus. Aus dieser kann die Base durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck wieder hergestellt werden. Paraxylidin bildet eine leicht lösliche Sulfosäure, deren Natronsalz schön krystallisirt. Letzteres liefert bei trockener Destillation Paraxylidin. (Nölting, Witt und Forel, Berichte XVIII, 2664.)

Technische Anilinöle.

Die technischen Anilinöle werden nur in einigen grösseren Farbfabriken selbst dargestellt, im Uebrigen sind sie meistens das Produkt besonderer Fabriken, der Anilinfabriken.

Obwohl es ausserordentlich wichtig ist, die Zusammensetzung eines Anilinöls quantitativ und qualitativ genau zu kennen, so fehlt es in der Praxis bis jetzt fast gänzlich an zuverlässigen analytischen Methoden, welche die Bestimmung aller einzelnen Bestandtheile ermöglichen.

In den meisten Fällen begnügt man sich mit der specifischen Gewichts- und Siedepunktsbestimmung, und sucht im Uebrigen empirisch festzustellen, ob das fragliche Oel zu dem bestimmten Zweck tauglich ist oder nicht.

Da die Siedepunktsbestimmung wohl das wichtigste Mittel ist, um beispielsweise in einem Gemisch von Anilin und Toluidin die beiden Komponenten annähernd zu bestimmen, so wollen wir die Art und Weise ihrer Ausführung etwas näher besprechen. Es genügt hier durchaus nicht, die Temperaturgrenzen festzustellen, innerhalb welcher das fragliche Produkt überdestillirt, es müssen vielmehr die Quantitäten ermittelt werden, die bei einer gewissen Temperatur übergehen.

Am zweckmässigsten bedient man sich der bekannten Fraktionirkolben, welche mit einem passenden Kühler versehen auf ein Sandbad gesetzt werden. Als Vorlage dienen graduirte Cylinder, welche in Kubikcentimeter getheilt sind. In den Hals taucht ein Thermometer derart, dass die Kugel sich etwa ein Centimeter unterhalb des seitlich angesetzten Ausflussrohrs befindet. Man wendet 100—200 ccm des Oels an und fängt bei langsamer Destillation die von Grad zu Grad übergehende Menge in einem besonderen Cylinder auf. Die zuerst übergehenden Tropfen werden dabei unberücksichtigt gelassen, da das Thermometer nicht sogleich die Temperatur des Dampfes annimmt. Dabei ist gleichzeitig auf einen Gehalt an Wasser Rücksicht zu nehmen, welches mit den ersten Partien überdestillirt. Es existiren gegenwärtig besondere Anilinthermometer im Handel, deren Skala erst bei 150° anfängt und in $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{10}$ Grade getheilt ist.

Man würde einen grossen Fehler begehen, wenn man aus den übergehenden Mengen einer Fraktion direkt auf den Procentgehalt an einer

bei derselben Temperatur siedenden Substanz schliessen wollte. Die ganze Bestimmung hat vielmehr nur einen relativen Werth. Will man z. B. den Gehalt eines Gemisches von Anilin und Toluidin annähernd bestimmen, so würde man zweckmässig folgendermaassen verfahren müssen. Man bereitet sich verschiedene Gemische beider Basen von bekanntem Gehalt, destillirt diese für sich und beobachtet, welches derselben der zu untersuchenden Substanz in der Quantität der einzelnen Fraktionen am nächsten kommt. Dabei ist möglichst in demselben Gefäss, mit demselben Thermometer und unter demselben Barometerstand zu arbeiten. Auch ist es nöthig, stets möglichst dieselbe Geschwindigkeit im Destilliren einzuhalten. (Man destillirt meist 100 ccm in einer halben Stunde über.) Bei einiger Uebung wird man bald dasjenige Basengemisch herausfinden, dessen Zusammensetzung mit der des zu untersuchenden Oels annähernd übereinstimmt. Bei gewissen, stets wiederkehrenden Untersuchungen wählt man ein Anilinöl, welches den gestellten Anforderungen entspricht, als Typ, und betrachtet diejenigen Produkte als brauchbar, welche unter naheliegenden Verhältnissen destilliren.

Ausser den Siedepunktsbestimmungen sind noch die Bestimmungen des specifischen Gewichtes üblich, doch ist der Werth derselben noch mehr relativ als der der ersteren. Im Allgemeinen steht das specifische Gewicht im umgekehrten Verhältniss zum Siedepunkt.

Eine Verunreinigung von Anilinölen mit Nitrobenzol und Kohlenwasserstoffen, welche zuweilen vorkommt, lässt sich am leichtesten an der unvollkommenen Löslichkeit derselben in verdünnter Salzsäure erkennen, mit noch grösserer Schärfe, wenn man die saure Lösung mit Aether ausschüttelt und diesen verdunstet.

Die Bestimmung der Feuchtigkeit in Anilin, o- und p-Toluidin geschieht nach O. Dobriner und W. Schranz (Zeitschr. f. anal. Chem. **34**, 740) durch Ermittlung des Verbrauchs an Bromirungslauge nach Reinhardt (s. unten) in gleichen Gewichtsmengen der ungetrockneten und getrockneten Substanz. Es verbrauche die ungetrocknete Substanz a ccm, die getrocknete b ccm, so berechnet sich der Feuchtigkeitsgehalt F aus der Gleichung:

$$a : b = (100 - F) : 100.$$

Es ist hierbei gleichgiltig, ob die betreffenden Substanzen, abgesehen vom Wassergehalt, rein oder Gemische von Anilin und Toluidin sind; denn in den getrockneten Substanzen ist das Verhältniss der Komponenten dasselbe wie in den ungetrockneten.

Anilin und o-Toluidin lassen sich leicht durch (am besten zweimalige) Behandlung mit geglühtem kohlen-sauren Kali vollkommen ent-

wässern. Dagegen gelingt es nicht, p-Toluidin durch Behandeln mit geschmolzenem Aetzkali bei circa 50° wasserfrei zu erhalten; auch scheint bei dieser Behandlung das p-Toluidin nicht ganz intakt zu bleiben. Für die Zwecke der Technik genügt es, da das p-Toluidin des Handels nur geringe Mengen Anilin enthält, das p-Toluidin zu destilliren und die Destillation zu unterbrechen, sobald 10% Destillat erhalten sind. Der im Destillationskolben verbleibende Antheil ist als wasserfrei zu betrachten.

Blauanilin.

Für die Umwandlung des Rosanilins in Anilinblau (Triphenylrosanilin) wird ein möglichst reines Anilin angewandt, da die höheren Homologen desselben meist trübe, röthliche Töne erzeugen. Die Fabrikation dieses Produktes ist gegenwärtig denn auch derart vervollkommenet, dass das zur Zeit in den Handel kommende Blauanilin als fast chemisch reines Anilin zu betrachten ist.

Das spec. Gewicht des Blauöls schwankt zwischen 1,0265 und 1,0267 bei 15° C. Es sollen von einem guten Blauöl 97—98 Proc. innerhalb 1—1½ Thermometergraden übergehen. Die Siedetemperatur richtet sich nach dem Barometerstand und liegt zwischen 181—183° C. 10 ccm des Oels sollen mit 50 ccm Wasser und 40 ccm Salzsäure eine völlig klare Lösung geben. Einige geringwerthigere Blauölmuster zeigten folgende Siedepunkte und specifische Gewichtsverhältnisse.

Spec. Gew. bei 15°	1. 1,0260	2. 1,0252	3. 1,0256	4. 1,0260	5. 1,0260
Es gingen über					
Volumprocente bis 180°	1	2	2	3	1
- - 181°	2	4	4	4	4
- - 182°	93	83	89	88	92
- - 183°	2	7	2	2	2
- - 184°	—	2	—	—	—
Summa	98	98	97	97	99

A. Liebmann und A. Studer (J. Chem. 1899, 110) bestimmen Wasser, Schwefel, das spec. Gewicht, den Siedepunkt und die Löslichkeit in Salzsäure in folgender Weise. Wasser und Siedepunkte können in einer Operation gefunden werden. Zu diesem Zwecke destillirt man 100 ccm Oel aus einem gewöhnlichen Kolben und fängt die ersten 10 ccm in einem engen, graduirten Cylinder von 15 ccm Inhalt auf. Hierauf versetzt man mit 1 ccm gesättigter Kochsalzlösung, schüttelt und liest ab. 0,3% Wasser werden auf diesem Wege nicht mehr gefunden. Nun

destillirt man weiter und fängt von 10 zu 10 ccm auf. Es sollen 80 % des Oeles innerhalb $\frac{1}{2}^{\circ}$ übergehen. Vom Destillat bestimmt man das spec. Gewicht, welches bei 15° 1,0265 bis 1,027 betragen soll.

Um allfällig vorhandene nicht basische Verunreinigungen zu entdecken, bestimmt man die Löslichkeit in verdünnter Salzsäure.

Durch Kochen des zu untersuchenden Oeles am Rückflusskühler wird der Schwefel in Schwefelwasserstoff übergeführt und zur Bestimmung der letztere durch Einleiten von Kohlensäure in titrirte Silberlösung übergetrieben. Die filtrirte Lösung wird zurücktitrirt.

Maurice François¹⁾ empfiehlt eine volumetrische Bestimmung des Anilins in Lösung, welche auf die Bildung von Tribromanilin gegründet ist. Als Indikator dient Indigosulfosäure, welche sich entfärbt, wenn das Anilin durch Bromwasser völlig in Tribromanilin umgewandelt ist. Das Anilin kann frei oder als Chlorhydrat bei einem Ueberschuss von Salzsäure titrirt werden, und zwar in Form einer Lösung von ca. 0,01 g Anilin in 1 Liter. Das zur Untersuchung benutzte Bromwasser muss ca. 5 g Brom per 1 Liter enthalten; dessen Wirkungswerth wird durch Einstellen auf arsenige Säure mit Hilfe von Indigo als Indikator oder auf eine Lösung von reinem Anilinchlorhydrat (1,392 g im Liter) ermittelt.

Mit Arsensäure oder Quecksilberchlorid erhitzt, dürfen aus dem Blauanilin neben schwarzvioletten, in Wasser unlöslichen Farbstoffen nur ganz geringe Spuren von Rosanilin entstehen.

Das Blauanilin wird durch Reduktion von möglichst reinem Nitrobenzol dargestellt. Die Hauptschwierigkeit bei seiner Fabrikation besteht in der Herstellung eines sehr reinen Benzols.

Anilinsalz (salzsaures Anilin) stellt grosse, meist etwas grau oder graugrün gefärbte Blätter oder Nadeln dar, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, bei 192° schmelzen und sich bei höherer Temperatur unverändert verflüchtigen.

Die Lösung in Wasser soll klar sein, Safrosinpapier nicht anfärben und von Chlorbaryumlösung nicht oder nur schwach getrübt werden. Allfällig vorhandenes freies Anilin weist man mit völlig säurefreier Kupfersulfatlösung nach (s. S. 746), welche durch die geringste Menge Anilin grünlichbraun wird, während Chlorhydrat diese Färbung nicht hervorruft.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit werden 5 g bis zur Gewichtskonstanz (ca. 24 Stunden) im Exsikkator getrocknet. Der Gewichtsverlust soll höchstens 1 % betragen. Das mittelst Ammoniak aus der

¹⁾ J. Pharm. Chim. [6] 9, 821.

wässrigen Lösung abgeschiedene und mit gepulvertem Natriumhydroxyd getrocknete Anilin soll wie „Blauanilin“ destilliren.

Man prüft ferner auf den Schmelzpunkt.

Den Gehalt bestimmt man durch Titration und löst zu diesem Zwecke eine gewogene Menge in Wasser, fügt Phenolphthalein hinzu und versetzt bis zur schwachen Rothfärbung mit $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

Auch die Reinhardt'sche Methode (s. S. 754) kann zur Untersuchung der Salze des Anilins (und der Toluidine) angewandt werden. Die Bestimmung hat mit den wasserfreien, über Schwefelsäure getrockneten Substanzen zu geschehen.

Für das Anilinsalz geht die Reinhardt'sche Formel über in die folgende:

$$X = 2,5102 VT - 1,5102 A$$

In dieser bedeutet:

A die angewandte Menge Anilinsalz,

X die darin vorhandene Menge salzsaures Anilin,

T den Titer der Bromlauge auf reines salzsaures Anilin, auch aus dem Anilintiter t durch Multiplikation mit $\frac{129,5}{93}$ zu erhalten,

V die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Bromlauge.

Um die freie Säure zu ermitteln, wird eine Lösung von 5 g des Salzes in 10 ccm Wasser mit 5 Tropfen einer Krystallviolett-Lösung (1 : 1000) versetzt und mit einer genau gleich zubereiteten Lösung eines reinen Salzes verglichen: man titrirt mit $\frac{1}{10}$ wässriger Anilinlösung, bis die Färbung beider Lösungen gleich ist¹⁾.

Anilinsalz wird in grossen Mengen zur Erzeugung von Anilinschwarz, zur Darstellung von Diphenylamin u. a. m. gebraucht.

Rothanilin.

Die Fabrikation des Rosanilins (Fuchsins) beruht bekanntlich auf der Oxydation eines Gemisches von Anilin und Toluidin mit Arsensäure oder Nitrobenzol. Das unter dem Namen „Anilin für Roth“ in den Handel kommende Anilinöl enthält nahezu auf 1 Theil Anilin 2 Theile Toluidin, und zwar meistens gleichviel an Ortho- und Paratoluidin.

Ueber die vortheilhafteste Zusammensetzung eines Rothöls sind die Meinungen getheilt, doch haben die Untersuchungen von Fischer darge-
gethan, dass ein Gemenge von Anilin und Orthotoluidin kein Rosanilin erzeugt, wohl aber ein Gemenge von Paratoluidin mit Anilin, und dass

¹⁾ A. Liebmann und A. Studer, Journ. Chem. 1899, 110.

schiesslich das Orthotoluidin an der Reaction nur Theil nimmt, wenn gleichzeitig Paratoluidin zugegen ist. Demnach würde ein Gemenge von gleichen Molekülen Orthotoluidin, Paratoluidin und Anilin das günstigste Verhältniss sein. Wirklich kommt die Zusammensetzung der meisten Rothöle diesem Verhältniss sehr nahe.

Das zur Verwendung kommende Rothöl soll ein spec. Gewicht von 1,006—1,009 bei 15° besitzen. Man verlangt ferner, dass es zwischen 182° und 198° ziemlich vollständig überdestillire, also frei von Xylidin und höher siedenden Basen sei. Es soll sich ferner in verdünnter Salzsäure fast klar lösen.

Einige den Anforderungen für den Arsensäureprocess entsprechenden Rothöle zeigten folgende Destillations- und Dichtigkeitsverhältnisse.

Spec. Gewicht bei 15°	I. 1,009	II. 1,008
Es destillirten Volumprocente:		
bis 189°	27	19
- 191°	39	38
- 193°	17	22
- 195°	7	6
- 197°	5	6
- 199°	2	3
Summa	97	97

Durch Bestimmung der Siedetemperatur lässt sich zwar das Verhältniss von Anilin und Toluidin im Rothöl annähernd bestimmen, nicht aber das Verhältniss der beiden isomeren Toluidine zu einander. Für die Bestimmung der letzteren sind verschiedene Methoden vorgeschlagen, doch haben dieselben stets nur einen relativen Werth.

Das Paratoluidin kann man nach dem von Merz und Weith angegebenen Verfahren in Form seiner schwer löslichen Acetylverbindung abscheiden und wägen. Man kocht zu diesem Zweck etwa 10 bis 15 g des Oels mit der vierfachen Menge Eisessig 12 Stunden lang im Rückflusskühler und giesst dann die Masse in die achtzigfache Wassermenge des angewandten Oeles ein. Dabei scheidet sich das Acetylderivat des Paratoluidins aus und kann nach längerem Stehen abfiltrirt, getrocknet und gewogen werden.

Diese Methode ist keineswegs genau und nur dann verwendbar, wenn man vergleichende Versuche mit bekannten Gemischen anstellt.

Die Methode zur Analyse der Anilinöle von H. Reinhardt (Chem.-Ztg. 1893, 413) beruht darauf, dass

1. beim Behandeln mit einem Gemisch von Bromkalium und brom-

saurem Kalium in verdünnter saurer Lösung Anilin Tribromanilin, o- und p-Toluidin dagegen nur Dibromsubstitutionsprodukte liefern,

2. dass unter bestimmten Bedingungen aus der salzsauren Lösung der drei Basen durch Oxalsäure zunächst p-Toluidin, dann Anilin gefällt wird, während o-Toluidin in Lösung bleibt.

In den aus den abgeschiedenen Oxalaten gewonnenen Oelen wird das Verhältniss von Anilin zu p-Toluidin durch Titiren mit Bromirungslauge bestimmt.

I. Bestimmung des Anilins, o- und p-Toluidins, sowie des Anilins in Gemischen mit o- oder p-Toluidin oder beiden Toluidinen.

Darstellung der Bromirungslauge aus 480 g Brom, 336 g Kalihydrat (100 %ig) und 1 l Wasser; nach ca. 2- bis 3-stündigem mässigem Kochen wird auf 9 l verdünnt. Unterbromigsaures Salz darf nicht vorhanden sein.

Zur Titerstellung sowohl wie zu den Analysen werden ca. 1,5 bis 2 g Oel in 100 ccm Bromwasserstoffsäure¹⁾ von 1,45—1,48 spec. Gewicht und 1000 ccm destillirtem Wasser gelöst und Bromirungslauge so lange zugegeben, bis Jodkaliumstärkepapier überschüssiges Brom anzeigt.

Der Titer der Bromlauge bleibt ziemlich konstant.

Für technische Anilinöle berechnet man den Anilingehalt nach der Formel:

$$x = 2,3777 v t - 1,3777 a \text{ und } p \% = \frac{x \cdot 100}{a}$$

worin x das in der angewandten Oelmenge a enthaltene Anilin, v das verbrauchte Volum Bromirungslauge und t deren Anilintiter bedeutet. a — x ist alsdann die Menge der im Anilinöl vorhandenen Toluidine.

II. Bestimmung des p-Toluidins in Gemischen mit Anilin- oder o-Toluidin oder beiden Basen.

Um ein genaues Resultat zu erhalten, muss man mehr Oxalsäure anwenden als der vorhandenen p-Toluidinmenge entspricht. Diese muss deshalb durch einen Vorversuch annähernd ermittelt werden. Am zweckmässigsten ist es, bei Anwendung von 100 g Oel zur Analyse den p-Toluidingehalt bei anilinarmen Oelen um 10 g, bei anilinreichen Oelen um 20 g höher anzunehmen als durch die Probe gefunden wurde und darnach die Oxalsäure zu berechnen.

Im Uebrigen führt man die Analyse in folgender Weise aus: 100 g Oel werden mit 106 g möglichst schwefelsäurefreier Salzsäure (20° Bé, ca. 31 %

¹⁾ Kann auch durch die entsprechende Menge Bromkalium und Salzsäure ersetzt werden.

HCl, aeq. 116) vermischt und diese Mischung sofort mit der bereitgehaltenen, fast siedenden Lösung der nothwendigen, kalkfreien Oxalsäure in der zehnfachen Menge destillirten Wassers versetzt. Diese Lösung muss selbst bei hohem p-Toluidingehalt Anfangs ganz klar sein; man lässt sie unter häufigem Umrühren erkalten und 48 Stunden zur Krystallisation stehen. Die Oxalate werden dann abgesaugt, 3 mal mit je 25 ccm destillirtem Wasser gewaschen und durch Eintragen in heisse verdünnte Kalilauge (100 ccm Kalilauge von 45° Bé, 200 ccm destillirtes Wasser) zerlegt. Das abgeschiedene Oel wird nach dem Erkalten gesammelt und gewogen. Schliesslich wird es mit Aetzkali getrocknet und der Anilingehalt in der beschriebenen Weise durch Bromtitration ermittelt.

Eine einfache Umrechnung ergibt den Gehalt des ursprünglichen Gemisches an p-Toluidin, dem eine für die angegebenen Bedingungen ermittelte, konstante Korrektur von + 2,00 zugerechnet werden muss.

Bestimmung von Anilin in Gegenwart kleiner Mengen Toluidin und Bestimmung von Toluidin in Gegenwart kleiner Mengen Anilin. (P. Dobriner und W. Schranz, Zeitschr. f. anal. Chem. 34, 734.)

Die Reinhardt'sche Methode gestattet (nach Dobriner und Schranz) den Nachweis und die Bestimmung geringer Mengen Toluidin im Anilin; dagegen erhält man bei der Titration von Toluidin allein oder in seinen Gemischen mit geringen Mengen Anilin nicht ganz richtige Resultate.

Unter Anwendung des Anilintiters findet man in reinem Toluidin einen Gehalt von Anilin und in Gemischen von Toluidin und geringen Mengen Anilin fällt der Gehalt an letzteren zu hoch aus. Benutzt man den aus dem Anilintiter berechneten Titer für Toluidin bei der Titration von reinem Toluidin, so ergibt sich ein um etwa 10% zu hohes Resultat. Die Reinhardt'sche Formel lässt sich jedoch genügend gut verwenden, wenn man die Titerstellung der Bromlauge auf reines Toluidin vollzieht und umgekehrt durch Multiplikation mit

$\frac{93}{160,5}$ den Titer t für Anilin berechnet.

Im Allgemeinen wird es sich wohl empfehlen, die Titerstellung sowohl auf reines Anilin als auch auf reines Toluidin zu machen. Es seien t und T die entsprechenden Titer. Der Anilingehalt x würde sich alsdann aus der Gleichung

$$\frac{x}{t} + \frac{x - a}{T} = V$$

ergehen.

Fuchsinéchappés.

Die von der Fuchsin schmelze abdestillirenden Anilinöle bestehen meist aus Anilin und Orthotoluidin, während das Paratoluidin fast vollständig für den Fuchsinbildungsprocess verbraucht wird. Dieselben dienen hauptsächlich zur Darstellung des Safranins.

Die meisten Fuchsinéchappés verhalten sich wie ein Gemisch von 40 % Anilin und 60 % Orthotoluidin. Es enthält stets eine erhebliche Menge nicht basischer Produkte und giebt dann mit verdünnter Salzsäure eine starke Trübung.

Technische Toluidine.

Das in den Handel kommende Paratoluidin kann leicht nach dem äusseren Ansehen, sowie nach dem Schmelzpunkt beurtheilt werden. Da dasselbe ein Hydrat bildet, so ist auf diesen Umstand besonders Rücksicht zu nehmen.

Das Orthotoluidin kommt jetzt ebenfalls in grosser Reinheit in den Handel. Da Ortho- und Paratoluidin sich nicht im Siedepunkt, wohl aber im spec. Gewicht bedeutend von einander unterscheiden, so ist auf letzteres besonders zu achten.

Die nachstehende, von Lunge ausgearbeitete Tabelle giebt das spec. Gewicht von Gemengen beider Basen an und genügt zur quantitativen Untersuchung derselben, vorausgesetzt, dass sie völlig trocken und frei von Anilin und Xylidin sind. Ein solches Toluidingemisch muss völlig zwischen 195 und 198° überdestilliren und die Hauptmenge innerhalb zweier Grade übergehen.

Tabelle über den Gehalt eines Gemisches von Ortho- und Paratoluidin nach dem spec. Gewichte von Lunge¹⁾.

a) bei 15° C., bezogen auf Wasser von 15° C.

Spec. Gew.	Ortho- toluidin %	Spec. Gew.	Ortho- toluidin %	Spec. Gew.	Ortho- toluidin %
1·0037	100	1·0029	92½	1·0021	86½
1·0036	99	1·0028	91½	1·0020	86
1·0035	98	1·0027	91	1·0019	85
1·0034	97	1·0026	90	1·0018	84½
1·0033	96	1·0025	89½	1·0017	83½
1·0032	95	1·0024	88½	1·0016	82½
1·0031	94	1·0023	88	1·0015	82
1·0030	93½	1·0022	87	1·0014	81

¹⁾ Chem. Ind. 1885, 8, 74.

Spec. Gew.	Ortho- toluidin %	Spec. Gew.	Ortho- toluidin %	Spec. Gew.	Ortho- toluidin %
1·0013	80	0·9999	68 1/2	0·9985	58
1·0012	79 1/2	0·9998	68	0·9984	57 1/2
1·0011	78 1/2	0·9997	67	0·9983	56 1/2
1·0010	77 1/2	0·9996	66 1/2	0·9982	56
1·0009	77	0·9995	65 1/2	0·9981	55
1·0008	76	0·9994	65	0·9980	54 1/2
1·0007	75	0·9993	64	0·9979	54
1·0006	74	0·9992	63	0·9978	53
1·0005	73	0·9991	62	0·9977	52 1/2
1·0004	72 1/2	0·9990	61 1/2	0·9976	51 1/2
1·0003	72	0·9989	61	0·9975	51
1·0002	71	0·9988	60	0·9974	50
1·0001	70	0·9987	59		
1·0000	69	0·9986	58 1/2		

b) bei 20° C., bezogen auf Wasser von 15° C.

0·9939	50	0·9934	46 1/2	0·9929	43
0·9938	49 1/2	0·9933	46	0·9928	42
0·9937	48 1/2	0·9932	45	0·9927	41
0·9936	48	0·9931	44 1/2	0·9926	40
0·9935	47 1/2	0·9930	44		

Versetzt man eine Lösung von Orthotoluidin in verdünnter Salzsäure mit Kaliumbichromat und bringt einen Tropfen des Gemisches auf Filtrirpapier, so verräth sich ein Gehalt von Paratoluidin durch einen den Fleck umgebenden rothvioletten Rand.

Rosenstiehl hat zur Bestimmung des Paratoluidins neben Orthotoluidin ein Verfahren vorgeschlagen, welches auf der verschiedenen Löslichkeit der Oxalate in Aether beruht. Man stellt sich zur Ausführung dieser Bestimmungsmethode zuerst völlig alkoholfreien Aether dar, indem man denselben wiederholt mit Wasser wäscht, darauf über Chlorcalcium trocknet und schliesslich über Natrium destillirt. Man löst im Liter Aether etwa 3 g krystallisirte Oxalsäure. Alsdann wägt man 0,2—0,4 g reines Paratoluidin genau ab, löst es in einem Kolben in 80—100 ccm des Aethers und lässt jetzt von der ätherischen Oxalsäurelösung aus einer Bürette so lange hinzufliessen, als dadurch noch ein Niederschlag bewirkt wird. Das richtige Treffen dieses Punktes erfordert einige Uebung, namentlich da der Niederschlag zuletzt erst nach einigem Stehen und Schütteln erscheint und sich dann fest an die Wände des Gefässes setzt. Man muss zuletzt eine kleine Probe in ein Reagensglas abfiltriren

und versuchen, ob ein Tropfen Oxalsäurelösung nach einigem Schütteln und Reiben an den Wänden noch eine Trübung bewirkt. Hat man diesen Punkt gefunden, so lässt sich daraus leicht der Titer für die Oxalsäurelösung berechnen. Man verfährt alsdann mit der zu untersuchenden Substanz genau wie vorhin mit dem Paratoluidin und berechnet aus der verbrauchten Menge der Oxalsäurelösung den Gehalt an dieser Base.

Lorenz modificirt das Verfahren derart, dass er die mit einem geringen Oxalsäureüberschuss gefällte Lösung abfiltrirt, mit Aether auswäscht, den Niederschlag in $\frac{1}{10}$ Natronlauge löst und mit $\frac{1}{10}$ Normal-säure zurücktitirt. Da die an Toluidin gebundene Oxalsäure auf Lackmus wie freie wirkt, so lässt sich der Gehalt des Niederschlages an derselben mit genügender Schärfe bestimmen. Aus der Formel des Toluidinoxalats: $(C_7H_9N)_2C_2H_2O_4$ lässt sich alsdann leicht der Gehalt an Paratoluidin berechnen.

Die Rosenstiehl'sche Methode liefert leidlich gute Resultate, vorausgesetzt, dass absolut alkoholfreier Aether angewandt wird, wie man ihn nur durch wochenlanges Stehen über Natrium erhält. Enthält der Aether Spuren von Alkohol, so erzeugt die Oxalsäurelösung in einem Gemisch, welches weniger als 5% Paratoluidin enthält, gar keinen Niederschlag.

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Paratoluidin im Orthotoluidin schlägt Häussermann die folgende Methode vor (Chem. Industrie 1887, 10, 55):

Zu einer in einer Porzellanschale auf 70–75° erhitzten Lösung von 88 g krystallisirter Oxalsäure in 750 ccm Wasser und 43 ccm Salzsäure (22° Bé) giebt man 10 g des Toluidins, erwärmt unter Umrühren, bis etwa ausgeschiedenes Oxalat völlig gelöst ist und lässt dann unter zeitweisem Bewegen der Flüssigkeit langsam abkühlen, bis eine eben sichtbare Ausscheidung von Oxalat an der Oberfläche bemerkbar wird, was bei 30–35° eintritt. Sobald eine geringe Menge auskrystallisirt ist und eine Pause in der Krystallisation eintritt (z. B. nach Abscheidung von 0,5 g), wird rasch durch leicht durchlässiges Leinengewebe filtrirt, mit einigen Tropfen Wasser nachgewaschen und schwach abgepresst. Hat diese erste Krystallisation ein weisses, mattes und glanzloses Ansehen, so filtrirt man nach kurzem Stehenlassen abermals, um eine der ersten annähernd gleiche Menge des jetzt Ausgeschiedenen zu erhalten. Das Sammeln der einzelnen Ausscheidungen wird fortgesetzt, bis keine Schuppen, sondern nur durchaus krystallinische Salzmassen mit stark glänzenden Flächen erhalten werden, die aus reinem o-Oxalat bestehen und sehr scharf von den ersten parahaltigen Krystallisationen unter-

schieden werden können. Ist dieser Punkt erreicht, so ist die Flüssigkeit völlig parafrei.

Die einzelnen Krystallfraktionen werden der Reihe nach mit einer Lösung von Natriumkarbonat destillirt und die mit den Wasserdämpfen übergehende Base zunächst qualitativ geprüft, indem man sie mittelst Eis abkühlt. Wird die Probe beim blossen Umrühren fest, so sammelt man die Masse auf einem tarirten Filter, presst leicht ab, trocknet über Natronhydrat und wägt als Paratoluidin. Wird die Masse erst durch Berührung mit einem reinen Paratoluidinkrystall fest, so wird nur die Hälfte des Gewichtes derselben als Paratoluidin in Anrechnung gebracht. Bleibt bereits die erste Krystallfraktion unter diesen Bedingungen flüssig, so kann man das untersuchte Toluidin für technische Zwecke als parafrei ansehen. Bei guter Handelswaare braucht man in der Regel nur 2 Fraktionen zu 0,3—0,5 g zu sammeln und zu destilliren, wobei die zweite schon ein flüssig bleibendes Oel liefert.

Die angegebenen Zahlenverhältnisse eignen sich nur für Produkte, welche nicht über 8—10 % der Paraverbindung enthalten. Sollen, was weniger zu empfehlen ist, höherprocentige so untersucht werden, so ist vorher mit reinem o-Toluidin zu verdünnen, während man umgekehrt bei Untersuchung eines nur Spuren des Parakörpers enthaltenden Produktes zunächst aus einer grösseren Quantität die Hauptmenge des o-Toluidins als in Alkohol schwer lösliches Pikrat ausscheidet, um dann den in Alkohol in der Kälte löslichen Theil, nach Wiederabscheidung des Basengemenges, nach obigem Verfahren zu behandeln.

12. Xylidin.

Das Xylidin findet zur Darstellung von Azofarbstoffen in grossen Mengen Verwendung. Wie schon oben bemerkt, ist das Handelsprodukt ein Gemenge, welches vorwiegend unsymmetrisches Metaxyloidin neben kleineren Mengen Paraxyloidin enthält. Da sich erstere Base hauptsächlich zur Darstellung der Azofarbstoffe eignet, wird häufig eine Abscheidung derselben in Form des schwer löslichen Chlorhydrats bewirkt, doch ist auf diesem Wege eine völlige Trennung von der Parabase nicht möglich.

Das Xylidin des Handels siedet meistens zwischen 210 und 220° und besitzt ein spec. Gewicht von 0,9815 und 0,9840. Seine Lösung in verdünnter Salzsäure soll möglichst klar sein. In den meisten Fällen muss die Beschaffenheit der erhaltenen Azofarbstoffe über seine Brauchbarkeit entscheiden.

13. Pseudocumidin.

Dieses unsymmetrische Amidotrimethylbenzol findet gegenwärtig zur Darstellung rother Azofarbstoffe Verwendung, und wird durch Erhitzen des unsymmetrischen Metaxylidins mit Methylalkohol und Salzsäure auf höhere Temperatur (280—290°) dargestellt. Die krystallinische Base zeigt im reinen Zustande einen Schmelzpunkt von 63° und einen Siedepunkt von 235—236°. Das Nitrat ist schwer löslich.

14. Methylanilin.

Die Methylierungsprodukte des Anilins werden in grossem Maassstabe zur Darstellung violetter, grüner und anderer Farbstoffe angewendet. Vor Allem ist es das Dimethylanilin, dessen Darstellung und Untersuchung von der grössten Wichtigkeit für die Farbenindustrie ist, während dem Monomethylanilin eine untergeordnete Bedeutung zukommt.

a) Monomethylanilin $[C_6H_5NH.CH_3]$. Bildet im reinen Zustande eine ölige Flüssigkeit von 0,976 spec. Gewicht bei 15° und einem Siedepunkt von 190—191°. Es ist eine schwache Base und bildet mit Säuren leichtlösliche, schwierig krystallisirbare Salze. Mit Essigsäureanhydrid zusammengebracht, erhitzt es sich stark und bildet ein bei 100° schmelzendes Acetylderivat. Eine Lösung von Monomethylanilin in einem Ueberschuss verdünnter Salzsäure scheidet auf Zusatz von Natrium- oder Kaliumnitrit das Methylphenylnitrosamin in Form eines grüngelben, in Säuren unlöslichen Oels ab, aus dem sich durch Reduktionsmittel wieder Methylanilin regeneriren lässt.

Das Monomethylanilin wird nur selten zur Darstellung violetter Farbstoffe verwandt, sein Nachweis ist jedoch von grosser Bedeutung, weil es häufig als unliebsame Verunreinigung im technischen Dimethylanilin vorkommt. Es wird im Grossen durch Erhitzen gleicher Moleküle von salzsaurem Anilin und Methylalkohol auf 200° dargestellt. Das so erhaltene Rohprodukt enthält meistens Anilin und Dimethylanilin, von denen sich das erstere durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure als Anilinsulfat abscheiden lässt, während das zweite meist vernachlässigt wird.

b) Dimethylanilin $[C_6H_5N(CH_3)_2]$. Bildet im reinen Zustande eine ölige, bei 192° siedende Flüssigkeit von charakteristischem unangenehmen Geruch und einem spec. Gewicht von 0,9553 bei 15°. In der Kälte erstarrt es zu einer bei +0,5° schmelzenden Krystallmasse. Es ist eine schwache Base, deren Salze schwierig krystallisiren. Essigsäureanhydrid mischt sich damit ohne Temperaturerhöhung und Einwirkung.

Das Dimethylanilin dient gegenwärtig zur Darstellung des Methyl-

violetts, des Krystallvioletts, des Auramins, des Bittermandelölgrüns u. a. m. und gehört deshalb zu den wichtigsten in der Farbenindustrie zur Verwendung kommenden Materialien.

Kupfersalze und chlorsaures Kali erzeugen in der schwach-sauren Lösung desselben einen violetten Farbstoff (Methylviolet). Natriumnitrit färbt die salzsaure Lösung gelb, ohne sie zu trüben, bei genügender Konzentration scheiden sich gelbgrüne Krystalle von salzsaurem Nitrosodimethylanilin ab. Wird letzterer Körper unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff reducirt und bei Gegenwart eines Ueberschusses des letzteren Eisenchlorid hinzugefügt, so entsteht ein schön blauer Farbstoff (Methylenblau).

Für die Untersuchung des Dimethylanilins ist die Siedepunktsbestimmung allein nicht ausreichend, da dasselbe vom Monomethylanilin in dieser Hinsicht wenig verschieden ist, doch ist diese immerhin mitzubeachten.

Verschiedene technische Dimethylaniline zeigten folgendes Verhalten in Siedetemperatur und spec. Gewicht:

Spec. Gewicht bei 15°	I. 0,9690	II. 0,9618
Es gingen über Volumprocente		
bei 190—191°	10	13
—192°	78	76
—193°	6	5
—194°	1	1
—195°	1	—
Summa	96	95

Als Verunreinigungen des Dimethylanilins sind besonders zu beachten: Anilin, Monomethylanilin und Monomethyltoluidin (letzteres durch molekulare Umlagerung bei zu hoher Temperatur entstanden), ferner höhere Kondensationsprodukte, welche von Verunreinigungen des angewandten Holzgeistes herrühren. Letztere sind durch ein Steigen der Siedetemperatur wahrzunehmen.

Anilin lässt sich durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als krystallinisches Sulfat abscheiden.

Monomethylanilin ist wohl eine stete Verunreinigung des Produktes, deren Menge von $\frac{1}{2}$ bis zu 5 Proc. und darüber schwankt.

Für die quantitative Bestimmung dieser Base, welche von grosser Wichtigkeit ist, haben Boasson und Nölting eine sehr brauchbare Methode angegeben. Dieselbe beruht auf dem schon oben erwähnten verschiedenen Verhalten der sekundären und tertiären Basen gegen sal-

petrige Säure. Während die ersteren in Aether lösliche nichtbasische Nitrosamine bilden, tritt bei den letzteren die Nitrosogruppe in den Benzolkern ein. Die entstandenen Nitrosokörper besitzen Basencharakter und bilden in Aether unlösliche Salze, lassen sich daher leicht von den entstandenen Nitrosaminen trennen.

Man kann dieses Verhalten zur quantitativen Bestimmung beider Basen neben einander benutzen, gegenwärtig ist jedoch zu diesem Zweck in der Praxis ein Verfahren üblich, welches weit einfacher und schneller zum Ziele führt. Es beruht auf der Thatsache, dass Monomethylanilin und Essigsäureanhydrid auf einander unter Wärmeentwicklung reagiren und dass die entstehende Temperaturerhöhung ein annäherndes Maass für vorhandene Quantität dieser Base liefert.

Man mischt zu diesem Zweck je 5 ccm des zu untersuchenden Dimethylanilins und Essigsäureanhydrids, nachdem dieselben zuvor auf die Lufttemperatur gebracht wurden. Für jeden Grad der entstehenden Temperaturerhöhung kann etwa $\frac{1}{2}$ Proc. Monomethylanilin gerechnet werden. Bemerkenswerth ist, dass völlig reines Dimethylanilin beim Mischen mit Essigsäureanhydrid eine Temperaturniedrigung von ca. $\frac{1}{2}^{\circ}$ zeigt, welche bei obiger Rechnung zu berücksichtigen ist.

Reverdin und de la Harpe empfehlen zur quantitativen Untersuchung eines Gemisches von Anilin mit Mono- und Dimethylanilin die folgende Methode (Chemikerzeitung 1889, No. 26):

Bestimmung des Anilins. Man löst 7 — 8 g des zu untersuchenden Gemisches in 28 — 30 ccm Salzsäure und verdünnt mit Wasser auf 100 ccm. Andererseits bereitet man eine titrirte Lösung von Salz R, welche davon in 1 l eine mit ungefähr 10 g Naphtol äquivalente Menge enthält.

Man nimmt 10 ccm der Lösung der Basen, verdünnt mit etwas Wasser und Eis, fügt zur Diazotirung so viel Natriumnitrit hinzu, als wenn man nur Anilin allein hätte und giesst nach und nach das Reaktionsprodukt in eine abgemessene, mit einem Ueberschusse von Natriumkarbonat versetzte Menge R-Salzlösung. Der gebildete Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt, filtrirt und das Filtrat durch Hinzufügen von Diazobenzol resp. R-Salz auf einen Ueberschuss des einen oder anderen dieser Körper geprüft. Durch wiederholte Versuche stellt man das Volumen R-Salzlösung fest, welches nöthig ist, das aus den 10 ccm Basengemischlösung entstandene Diazobenzol zu binden.

(Bei Oelen mit hohem Anilingehalt wird meist zu viel Anilin gefunden. Es wird dies wohl hauptsächlich durch den Umstand hervorgerufen, dass zur Ausscheidung des Farbstoffes Kochsalz verwendet wird, wobei 2.3.6 naphtholdisulfosaures Natron mitausfallen kann. Im Filtrat findet man dann weniger R-Salz als eigentlich verbraucht wurde

und damit den Anilingehalt zu hoch. [Vaupel, Chem.-Ztg. 1893, S. 465.])

Bestimmung des Monomethylanilins. Man wiegt in einem Kölbchen, das mit einem Rückflusskühler verbunden und auf dem Wasserbade erhitzt werden kann, 1–2 g des zu analysirenden Gemisches und fügt so rasch wie möglich eine bekannte, etwa dem doppelten Gewichte des Gemisches entsprechende Menge Essigsäureanhydrid hinzu (zur grösseren Leichtigkeit hat man das Essigsäureanhydrid in einem Tropffläschchen, das man vor und nach dem Hinzugeben des Anhydrids wiegt, so dass man genau das angewandte Gewicht kennt). Man verbindet das Kölbchen mit dem Kühler und überlässt das Gemisch der Einwirkung während etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur. Hierauf fügt man ungefähr 50 ccm Wasser hinzu und erhitzt dann $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade, damit sich der Ueberschuss des Essigsäureanhydrids vollständig zersetze. Man kühlt ab, bringt die Flüssigkeit auf ein bekanntes Volumen und titirt die darin enthaltene Essigsäure mit einer titirten Natronlösung. Es wurde Phenolphthaleïn als Indikator angewandt. Durch Rechnung findet man dann die Menge Monomethylanilin, welche der verbrauchten Menge Essigsäureanhydrid entspricht, nachdem man natürlich die von dem in dem Gemische enthaltenen Anilin zur Acetylierung verbrauchte Menge abgezogen hat.

Die Methode ist im Princip richtig, und die von den Autoren angeführten Beleganalysen sind gutstimmend. Bei der Reinheit, welche gegenwärtig von dem käuflichen Dimethylanilin beansprucht wird, dürfte man aber selten in die Lage kommen, eine genaue quantitative Analyse zu machen, da die oben mitgetheilte thermochemische Methode genügend darüber Auskunft giebt, ob ein Dimethylanilin brauchbar ist oder verworfen werden muss.

15. Aethylanilin.

Wird salzsaures Anilin mit Aethylalkohol erhitzt, so entsteht der Hauptmenge nach Monoäthylanilin. Erst durch nochmalige Behandlung dieser Base mit Chlor- oder Bromäthyl wird Diäthylanilin erhalten.

a) Monoäthylanilin $C_6H_5NHC_2H_5$ bildet eine farblose, bei 204° siedende Flüssigkeit von 0,954 spec. Gewicht bei 18° . Durch salpetrige Säure wird es in ein ölarziges Nitrosamin, durch Essigsäureanhydrid in ein Acetylderivat übergeführt.

b) Diäthylanilin $C_6H_5N(C_2H_5)_2$. Farblose, bei $213,5^\circ$ siedende Flüssigkeit von 0,939 spec. Gew. bei 18° .

Für seine Untersuchung sind einerseits Siedepunkt und spec. Gew., andererseits das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid maassgebend.

Auch hier lässt sich ein Gehalt an Monoäthylanilin durch die beim Mischen mit Essigsäureanhydrid eintretende Temperaturerhöhung nachweisen.

Vaupel (Chem.-Ztg. 1893, 466) empfiehlt folgendes Verfahren. Nach Ermittlung des Anilingehaltes nach Reverdin und de la Harpe mit R-Salz (s. S. 763) werden 25 ccm des zu untersuchenden Oeles mit 50 ccm Xylol gemischt und mit 25 ccm Essigsäureanhydrid von gleicher Temperatur versetzt. Beim Zusammenbringen des Oeles mit dem Xylol findet eine Temperaturerniedrigung statt, die natürlich erst ausgeglichen sein muss, ehe der Zusatz des Anhydrids erfolgen kann. Von der genau beobachteten Temperaturerhöhung wird diejenige abgezogen, welche uns ein Gemisch von Diäthylanilin und Anilin (zusammen 25 ccm) liefern würde, das so viel Anilin enthält, als wir in dem betreffenden Oele gefunden haben. Z. B. bei 8% Anilin die Temperaturerhöhung, welche für $\frac{8}{4} = 2$ Anilin und $\frac{92}{4} = 23$ Diäthylanilin zu beobachten ist, nämlich 7,5° C. Der Rest der Temperaturerhöhung wird durch das Monoäthylanilin hervorgerufen. Durch Interpoliren ist aus der Tabelle leicht der Monoäthylanilingehalt zu bestimmen.

I.

Zusammengemischt			Zugefügt: Essigsäure- anhydrid	Erwärmung ° C.	Differenz	Differenz für je 4% Monoäthylanilin
Xylol ccm	Monoäthyl- anilin ccm	Diäthyl- anilin ccm				
50	25	0	25	68.3		
50	24	1	25	65.2	3.1	3.1
50	23	2	25	62.7	2.5	2.5
50	22	3	25	59.6	3.1	3.1
50	21	4	25	56.7	2.9	2.9
50	20	5	25	54.2	2.5	2.5
50	19	6	25	51.5	2.7	2.7
50	18	7	25	48.8	2.7	2.7
50	15	10	25	41.3	7.5	7.5
50	10	15	25	26.9	14.4	2.9
50	5	20	25	12.4	14.5	2.9
50	4	21	25	9.4	3.0	3.0
50	3	22	25	6.3	3.1	3.1
50	2	23	25	3.3	3.0	3.0
				steigt lang- sam auf	3.1	3.1
50	1	24	25	40.3		
50	0	25	25	— 2.9	3.2	3.2

II.

Zusammengemischt			Zugefügt: Essigsäure- anhydrid	Erwärmung ° C.	Differenz	Differenz für je 4 % Anilin
Xylol	Anilin	Diäthyl- anilin				
ccm	ccm	ccm	ccm			
50	25	0	25	98·5		
50	24	1	25	94·8	3·7	3·7
50	20	5	25	86·5	8·3	2·1
50	15	10	25	67·0	19·5	3·9
50	10	15	25	44·6	22·4	4·5
50	5	20	25	21·8	22·8	4·6
50	4	21	25	17·0	4·8	4·8
50	3	22	25	12·5	4·5	4·5
50	2	23	25	7·5	5·0	5·0
50	1	24	25	2·4	5·1	5·1
50	0	25	25	-2·9	5·3	5·3

Das Diäthylanilin dient zur Darstellung von Brillantgrün, von Aethylviolett u. s. w.

16. Diphenylamin $[(C_6H_5)_2NH]$.

Das Diphenylamin bildet in reinem Zustande farblose, blumenartig riechende Blätter vom Schmelzpunkt 54° und Siedepunkt 310° . Es ist eine sehr schwache Base, deren Salze schon durch Wasser zersetzt werden. Es löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt, giebt es ein bei 103° schmelzendes Acetylderivat. Salpetrige Säure führt es in ein Nitrosamin über. Rauchende Salpetersäure bewirkt unter heftiger Einwirkung die Bildung von Hexanitrodiphenylamin. Mit Oxalsäure oder Chlorkohlenstoff erhitzt, bildet es einen prachtvoll blauen Farbstoff (Diphenylaminblau). Salpetersäurehaltige Schwefelsäure färbt es ebenfalls prachtvoll blau.

In der Technik dient es einerseits zur Darstellung des Diphenylaminblaus, des Helvetiablau, andererseits von orangegelben Azofarben, sowie des Hexanitrodiphenylamins.

Das Diphenylamin des Handels soll ziemlich farblos, nicht schmierig sein, keinen unangenehmen Geruch besitzen, den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich an der Luft nicht schnell bräunen. Es darf, pulverisirt mit Chlorkalklösung geschüttelt, nicht violett werden. (Anilin.) Es wird durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Anilin auf 230° unter Druck dargestellt.

17. Methyldiphenylamin $[(C_6H_5)_2N \cdot CH_3]$.

Bei 282° siedende dickliche Flüssigkeit von schwachem Basencharakter. Seine Salze werden sehr leicht durch Wasser zerlegt. Durch

Salpeterschwefelsäure wird es violett gefärbt. Oxalsäure und Chlorkohlenstoff führen es ebenso wie das Diphenylamin in blaue Farbstoffe über. Das Methyldiphenylamin wird durch Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin mit Methylalkohol in geschlossenen Gefäßen auf 250 bis 300° dargestellt.

18. Naphtylamin [$C_{10}H_7 \cdot NH_2$].

I. α -Naphtylamin. Bildet im reinen Zustande farblose, bei 50° schmelzende Blättchen von sehr unangenehmen Geruch. Es sublimiert leicht und siedet bei 300°. In Wasser ist es schwierig, in Alkohol und Aether leicht löslich. An der Luft bräunt es sich, jedoch im reinen Zustand weniger als im unreinen. Als ziemlich starke Base verbindet es sich mit Säuren zu gut krystallisirbaren Salzen. Letztere sind weit schwieriger löslich als die den Basen der Benzolreihe zugehörigen. Mit Eisessig behandelt, giebt es ein bei 159° schmelzendes Acetylderivat.

Technisches α -Naphtylamin bildet fast farblose, höchstens an der Oberfläche bräunlich gefärbte Kuchen.

Es soll annähernd den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich in warmer, verdünnter Salzsäure ohne Hinterlassung öligter Schmieren ziemlich klar lösen.

Eine Lösung von salzsaurem α -Naphtylamin giebt mit Eisenchlorid und andern Oxydationsmitteln einen violetten Niederschlag.

Salpetrige Säure und deren Salze bewirken in nicht zu saurer Lösung einen braunrothen Niederschlag von Amidoazonaphtalin. Ist die Lösung sehr sauer, so bildet sich nur farbloses Diazonaphtalin.

Das α -Naphtylamin wird aus dem Naphtalin in analoger Weise gewonnen, wie das Anilin aus dem Benzol.

II. β -Naphtylamin unterscheidet sich von dem Vorherigen durch den weit höheren Schmelzpunkt sowie durch das Fehlen des unangenehmen Geruches. Es bildet im reinen Zustande bei 112° schmelzende, farb- und geruchlose Blättchen, welche leicht sublimiren, bei 294° sieden. Es wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Es bräunt sich an der Luft nicht. Mit Essigsäure giebt es ein bei 132° schmelzendes Acetylderivat. Seine Salze sind gut krystallisirbar, ebenfalls schwer löslich. In ihrer Lösung erzeugen Oxydationsmittel keine charakteristische Farbenreaktion. Salpetrige Säure giebt darin einen ziegelrothen Niederschlag von β -Amidoazonaphtalin, in sehr sauren Lösungen entsteht gleichfalls nur die Diazoverbindung.

Das technisch dargestellte Produkt bildet gewöhnlich harte, zusammengeschmolzene Massen. Es soll nicht nach α -Naphtylamin riechen,

annähernd den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich möglichst vollständig in verdünnter Salzsäure lösen. Als Verunreinigungen kommen Naphthol und Dinaphthylamin vor, welche sich beide durch die Unlöslichkeit in verdünnter Salzsäure verrathen.

Das β -Naphthylamin wird durch Erhitzen von β -Naphthol mit Ammoniak, oder von Naphtholnatrium mit Salmiak auf über 200° dargestellt.

19. Naphthylphenylamin [$C_{10}H_7NH C_6H_5$].

Die α -Verbindung, welche durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit α -Naphthylamin oder von α -Naphthol mit Anilin oder Anilinchlorhydrat entsteht, findet gegenwärtig zur Darstellung des Victoriablaus Verwendung.

Die reine Verbindung schmilzt bei 62° und siedet bei 335° unter einem Druck von 258 mm; 226° bei 15 mm. Sie ist eine sehr schwache Base.

Das Handelsprodukt bildet meist schwach bräunlich gefärbte Kuchen. Ueber seine Brauchbarkeit entscheidet der Schmelzpunkt und das äussere Ansehen.

Phenyl- β -Naphthylamin entsteht beim Erhitzen von β -Naphthol mit salzsaurem Anilin oder von β -Naphthol mit Anilin und Chlorzinkammoniak, schmilzt bei $107,5$ — 108° und siedet bei 395 — $395,5^{\circ}$.

20. Phenylendiamin [$C_6H_4(NH_2)_2$].

I. Metaphenylendiamin.

Diese Base schmilzt bei 63° , siedet bei 287° und ist in Wasser leicht löslich. Das m-Phenylendiamin wird durch Reduktion des Dinitrobenzols dargestellt, kommt aber meistens direkt in Lösung zur Verwendung. Hie und da kommt das zweisäurige Chlorhydrat in den Handel, lässt aber meistens mit Bezug auf Reinheit viel zu wünschen übrig. Dasselbe soll nicht zu dunkel gefärbt und seine wässrige Lösung möglichst klar sein. Metaphenylendiamin findet zur Darstellung des „Bismarckbraun“, des „Chrysoïdin“ und anderer Farbstoffe Verwendung.

Das zu demselben Zweck benutzte m-Toluylendiamin (aus Binitrotoluol dargestellt) wird ebenfalls meistens als wässrige Lösung direkt weiter verarbeitet.

II. Paraphenylendiamin.

Schmelzpunkt 147° , Siedepunkt 267° , wird durch Reduktion des Paranitranilins, sowie des Amidoazobenzols dargestellt. Das Para-

phenylendiamin findet gegenwärtig zur Darstellung wasserlöslicher Induline Verwendung und kommt als freie Base in den Handel. Es bildet meistens dunkelbraune bis schwarze Krystallkuchen. Wenn das Produkt auch oberflächlich stets gefärbt ist, so kann man doch verlangen, dass die Stücke auf frischem Bruch eine möglichst helle Färbung zeigen, sich vollständig in heisser verdünnter Salzsäure lösen und der Körper annähernd den richtigen Schmelzpunkt zeige.

Zur Unterscheidung der Chlorhydrate von Meta- und Paraphenylendiamin setzt man nach L. Cuniasse¹⁾ zu einer wässrigen Lösung von m-Phenylendiaminchlorhydrat einige Tropfen einer durch Essigsäure angesäuerten 1 %-igen Lösung von Acetaldehyd in 50 %-igem Alkohol, erwärmt und lässt wieder erkalten. Es entsteht eine prachtvolle Gelbfärbung mit starker, grüner Fluorescenz. Das Chlorhydrat des p-Phenylendiamins giebt ein Orangeroth ohne Fluorescenz.

21. Benzidin [$C_{12}H_8(NH_2)_2$], **o-Tolidin** [$C_{14}H_{12}(NH_2)_2$]
und **Dianisidin** [$C_{12}H_6(OCH_3)_2(NH_2)_2$].

Diese Paradiamidoderivate finden gegenwärtig zur Darstellung baumwollfärbender Azofarbstoffe eine ausgedehnte Verwendung.

Das Benzidin bildet im freien Zustande farblose, bei 122° schmelzende Blättchen, das Tolidin schmilzt bei 128°.

Beide bilden schwer lösliche schwefelsaure Salze, welche meistens in Form einer Paste das Handelsprodukt darstellen. (Jetzt werden in der Regel die Basen fabricirt.) Für die quantitative Bestimmung des Reingehalts dieser Produkte ist die Titration mit Natriumnitritlösung maassgebend (siehe den Artikel: Natriumnitrit).

Die Titration muss in ziemlich stark saurer Lösung vorgenommen, und nach dem Zusatz von Nitritlösung darf die Tüpfelprobe nicht zu schnell vorgenommen werden, da die Umwandlung der festen Sulfate in den Diazokörper nicht besonders rasch vor sich geht. Ausserdem ist das Aussehen der Sulfate und der daraus abgeschiedenen Basen zu berücksichtigen.

Für die Beurtheilung der ebenfalls in den Handel kommenden **Basen** ist das Aussehen, der Schmelzpunkt, die vollständige Löslichkeit in verdünnter Salzsäure, sowie ein etwaiger Aschengehalt (Zinkgehalt) zu berücksichtigen.

Für die Gehaltsbestimmung²⁾ der Benzidin- und Tolidinbase ist neben dem Schmelzpunkt, der bei ersterem nicht unter 125°, bei letz-

¹⁾ Ann. chim. appl. 4, 156.

²⁾ W. Vaubel, Zeitschr. analyt. Chem. 35, 163.

terem nicht unter 120° liegen soll, ihr Verhalten gegen Nitrit maassgebend. Da diese Substanzen oft durch andere Basen verunreinigt sind, welche durch das Nitrit mittitriert werden, so giebt die Bestimmung mit Nitrit kein brauchbares Resultat. Zur Ermittlung dieser verunreinigenden Basen wird die salzsäure Lösung von Benzidin und Tolidin mit Schwefelsäure oder einem wasserlöslichen Sulfat versetzt, wodurch beide Basen als Sulfat gefällt werden, und im Filtrat die verunreinigenden Basen mittels Nitrit bestimmt. (Diese Methode giebt nur annähernde Werthe, denn die Löslichkeit des Benzidin- bzw. Tolidinsulfats in Wasser wird durch Zusatz von Salzsäure bedeutend erhöht.)

Als Azophorblau D kommt das o-Dianisidin in Form seiner Diazoverbindung gemischt mit schwefelsaurer Thonerde in den Handel. Zu dessen Untersuchung müssen Probefärbungen oder Druckproben ausgeführt werden.

Benzidin, Tolidin und Dianisidin werden durch Reduktion von Nitrobenzol, bzw. Orthonitrotoluol und Orthonitroanisol mit Zinkstaub und Alkalilauge, Lösen der entstandenen Hydrazoverbindung in Salzsäure und Fällen der Sulfate mit Schwefelsäure dargestellt.

22. Nitranilin ($C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot NH_2$).

Die Meta- und die Paraverbindung kommen gegenwärtig in den Handel und finden zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung.

I. m-Nitranilin entsteht durch partielle Reduktion des Binitrobenzols. Gelbe, flache, bei 114° schmelzende Nadeln, siedet bei 285° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

II. p-Nitranilin. Gelbe Prismen mit violetter Flächenschimmer. Schmelzpunkt 147° . Das p-Nitranilin entsteht durch Nitriren des Acetanilids und Abspaltung der Acetylgruppe durch Säuren oder Alkalien.

Beim Eintragen von Anilinnitrat in kalte concentrirte Schwefelsäure entstehen ungefähr gleiche Mengen der Meta- und Paraverbindung.

Beide Nitraniline lösen sich ziemlich leicht in siedendem Wasser, schwierig in kaltem. In Säuren sind sie leicht löslich.

Der Reingehalt der Handelsprodukte lässt sich leicht mittelst der Nitrittitrimmethode (siehe Natriumnitrit) bestimmen, doch sind hierbei für jedes Molekül der Base mindestens 4 Äquivalente Salzsäure oder Schwefelsäure zuzusetzen.

Zum Nachweis von m-Nitranilin im p-Nitranilin behandelt man nach Liebmann (J. Soc. Chem. Ind. 16, 294—296) 0,25 g p-Nitranilin in einem Ventilgefäss mit Salzsäure und Zinkstaub, bis die Lösung farblos geworden ist, filtrirt und verdünnt auf 250 ccm. Wenn man 10 ccm dieser Lösung auf 50 ccm verdünnt und mit 1—2 Tropfen

einer verd. Lösung von Natriumnitrit versetzt, so entsteht nur eine schwache Gelbfärbung. Enthält aber das p-Nitranilin etwas m-Nitranilin, so tritt in Folge der Bildung von Bismarckbraun Bräunung der Lösung ein.

In Form seiner Diazo- (bezw. Isodiazo-) Verbindung bildet das p-Nitranilin den wirksamen Bestandtheil mehrerer Handelsprodukte, welche zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser (Paranitranilinroth oder Nitrosaminroth) und zur Nachbehandlung (für die sog. Nitrol- und Nitrazolfarben) in der Färberei und theilweise auch in der Druckerei gebraucht werden.

Azophorroth, ein gelbliches Pulver, ist saures Paranitrodiazobenzolsulfat, das durch Zusatz von entwässerter schwefelsaurer Thonerde in feste Form übergeführt ist.

Paranitrodiazobenzolroth stellt wahrscheinlich das α -naphthalinsulfosaure Salz des Paranitrodiazobenzols dar und im Nitrosaminroth, einer 25 %-igen hellbraunen Paste, liegt das Natriumsalz des Paranitroisodiazbenzols (des Nitrosamins) vor. Die Werthbestimmung dieser Produkte geschieht durch Vornahme von Druck- oder Färbeproben.

23. Phenol (Karbolsäure) $[C_6H_5.OH]$.

Ganz reines Phenol bildet eine farblose, bei 42° schmelzende Krystallmasse. Ganz geringe Verunreinigungen, z. B. eine Spur Wasser, drücken den Schmelzpunkt des Körpers bedeutend herunter. Das Phenol hat einen eigenthümlich scharfen Geruch, siedet bei $181,5^\circ$, hat ein specifisches Gewicht von 1,066 und löst sich in etwa 15 Theilen Wasser. Phenol vermag ebenfalls Wasser aufzunehmen und verliert dadurch schliesslich die Eigenschaft zu krystallisiren. Wässrige Phenollösungen färben sich mit Eisenchlorid violett und geben mit Bromwasser einen gelblich-weissen Niederschlag von Tribromphenol. Durch Salpetersäure wird das Phenol je nach dem Grade der Konzentration in Mono-, Di- oder Trinitrophenol übergeführt. Mit Oxalsäure und Schwefelsäure erhitzt, bildet es einen rothen Farbstoff (Rosolsäure).

Ausführliches über die Prüfung und Bestimmung des Phenols Bd. II. S. 745 ff. Vergl. ferner „Ueber ein neues Reagens auf Phenolverbindungen“ von G. Candussio. Chem.-Ztg. 1900, 299.

Das Phenol dient in der Farbentechnik zur Herstellung der Pikrinsäure, der Rosolsäure, der Anisol- und einiger anderen Azofarbstoffe.

In der Technik kommt gewöhnlich die sogenannte „weisse krystallisirte Karbolsäure“ zur Verwendung. Dieselbe schmilzt etwa gegen 30° und siedet zwischen 183 und 186° . (Siehe auch S. 746, Bd. II.)

24. Kresol (Kresylalkohol) $[C_7 H_7 \cdot OH]$.

Es existiren drei isomere Kresole:

I. Orthokresol. Farblose, bei 30° schmelzende Krystallmasse. Siedepunkt $190,8^{\circ}$. Bildet bei längerem Schmelzen mit Kalihydrat Salicylsäure.

II. Metakresol. Farblose, bei $202,8^{\circ}$ siedende Flüssigkeit. Geht in der Kalischmelze in Metaoxybenzoësäure über.

III. Parakresol. Farblose Prismen vom Schmelzpunkt 36° ; Siedepunkt $201,8^{\circ}$. In Wasser schwer löslich, giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Schmelzendes Kali verwandelt es in Paraoxybenzoësäure.

Das aus dem Steinkohlentheer gewonnene Kresol ist hauptsächlich ein Gemenge von Ortho- und Parakresol und enthält meistens noch höhere Homologen. Es findet in der Farbentechnik nur wenig Verwendung, da das früher daraus dargestellte Binitrokresol kaum noch in den Handel kommt.

Ueber seine Prüfung vergl. Bd. II, S. 750.

25. Naphtol $[C_{10} H_7 \cdot OH]$.

α - und β -Naphtol finden eine ausgedehnte technische Verwendung. Namentlich ist das β -Naphtol durch die Entdeckung der Azofarbstoffe zu einem ausserordentlich wichtigen Material für die Farbenindustrie geworden.

I. α -Naphtol. Bildet farblose, bei 94° schmelzende Nadeln. In kaltem Wasser ist es wenig, in heissem etwas leichter, in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslich. Sein Verhalten gegen Alkalien ist das eines Phenols. Kaustische Alkalien lösen es leicht und bilden damit krystallinische Phenolate, aus denen das Naphtol jedoch schon durch Kohlensäure oder Salmiak gefällt wird.

Das α -Naphtol lässt sich bei 278 — 280° unter geringer Zersetzung destilliren. Das technische Produkt stellt geschmolzene krystallinische Massen dar. Sein Schmelzpunkt ist gewöhnlich etwas niedriger als oben angegeben.

Für seine Untersuchung gilt im Allgemeinen das unten beim β -Naphtol Gesagte, doch steht das gegenwärtig in den Handel kommende Produkt dem letzteren an Reinheit gewöhnlich etwas nach. Namentlich ist dasselbe niemals frei von β -Naphtol.

Es dient augenblicklich nur noch selten zur Darstellung von Azofarbstoffen und findet hauptsächlich für die Herstellung des Binitronaphtols und dessen Sulfosäuren Verwendung.

II. β -Naphtol. Bildet im reinen Zustande farblose, bei 128° schmelzende Blättchen. Es siedet unter geringer Zersetzung bei 285°

bis 290° und sublimiert schon bei viel niedrigerer Temperatur. Es löst sich schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Aether. Gegen Alkalien verhält es sich dem α -Naphtol analog.

Das β -Naphtol ist gegenwärtig in grosser Reinheit im Handel. Das technische Produkt bildet meistens fast farblose, geschmolzene Massen von blättrig-kristallinischer Textur.

Vor Allem ist bei seiner Untersuchung auf den Schmelzpunkt, sowie auf das äussere Ansehen Rücksicht zu nehmen. Es soll möglichst farblos sein und sich an der Luft nicht bräunen. Ausserdem soll es sich bis auf einen sehr geringen Rückstand in verdünnter Alkalilauge zu einer wenig gefärbten Flüssigkeit lösen.

Auch ist auf einen Wassergehalt Rücksicht zu nehmen, der sich am leichtesten durch beginnende Destillation einer grösseren Menge quantitativ feststellen lässt.

Zur Unterscheidung von α - und β -Naphtol benutzt E. Leger (Bull. soc. chim. Paris 17, 546) Natriumhypobromit. Man bereitet sich eine kalt gesättigte wässrige Lösung des zu untersuchenden Körpers, indem man ihn in einem Mörser mit Wasser zerreibt und die Emulsion nach einigem Stehen filtrirt. Die Hypobromitlösung wird aus 30 ccm Natronlauge von 36° Bé. mit 100 ccm Wasser und 5 ccm Brom bereitet. 10 ccm der wässrigen Naphtollösung werden mit einigen Tropfen Hypobromit versetzt. In α -Naphtollösung entsteht eine schmutzig-violette Fällung (die Reaktion ist sehr empfindlich); in β -Naphtollösung nimmt man eine gelbe Färbung wahr, die nach und nach grünlich wird und wieder ins Gelbliche übergeht; in verdünnteren β -Naphtollösungen verschwindet die gelbe Farbe bald beim Schütteln. (Ist weniger empfindlich als die α -Naphtolreaktion).

Versetzt man die gesättigte wässrige Lösung beider Naphtole mit dem gleichen Volumen Wasser und 2 Tropfen Hypobromit und schüttelt, so tritt die β -Naphtolreaktion nicht auf, wohl aber die α -Naphtolfärbung.

Auf diese Art lässt sich leicht 1% α -Naphtol in β -Naphtol nachweisen. Die Lösungen müssen jeweils frisch bereitet werden.

Nach Liebmann (Journ. Soc. Chem. Ind. 16, 294) verfährt man zum Nachweis geringer Mengen von α -Naphtol in β -Naphtol folgendermaassen.

Man löst 0,144 g in einem graduirten Cylinder in 5 ccm reinem Alkohol und giebt 15 ccm Toluol zu; 0,14 g p-Nitranilin werden in 9 ccm verdünntem HCl gelöst, in einer Kältemischung gekühlt, mit 1 ccm Normalnitritlösung diazotirt und zur Naphtollösung gegossen. Man schüttelt, giebt etwas Wasser zu, scheidet die beiden Schichten im Scheidetrichter, schüttelt die Toluollösung mit 5 ccm Natronlauge und vergleicht die Färbung mit der Farbe von Lösungen, die auf gleichem

Wege aus β -Naphthol mit bekanntem Gehalt an α -Naphthol dargestellt worden sind. Die Lösungen verändern ihre Farbe beim Aufbewahren, müssen also jedesmal frisch bereitet werden. Es gelingt, Gehalte an α -Naphthol bis herab zu 0,01 g auf diesem Wege zu bestimmen.

Die acidimetrische Bestimmung von α - und β -Naphthol nach F. W. Küster (Berl. Ber. **27**, 1101) beruht auf der Bildung schwer löslicher Pikrinsäureverbindungen.

Digerirt man eines der Naphthole mit einer gemessenen Menge einer bei Zimmertemperatur nahezu gesättigten, wässrigen Pikrinsäurelösung auf dem Wasserbade, so verschwindet allmählich die fragliche Substanz und an ihrer Stelle scheidet sich fast immer so gut wie quantitativ die äquivalente Menge der molekularen Pikrinsäureverbindung ab. Durch Titration mit $\frac{1}{10}$ normalem Barytwasser und Phenolphthalein (oder Lackmöld) als Indikator, lässt sich die Menge der Pikrinsäure in der ursprünglich angewandten wässrigen Lösung, wie auch in einem aliquoten Theile des Filtrates vom Pikrat, und aus den gefundenen Werthen die Pikrinsäure, welche in den Niederschlag übergegangen ist, bestimmen. Eine einfache Multiplikation mit dem fraglichen Aequivalenzfaktor giebt dann die gefundene Menge Naphthol.

Da das Digeriren auf dem Wasserbade in hermetisch verschlossenen Gefässen vorgenommen werden muss, kann man auf folgende Art operiren.

Die zu untersuchende Substanz kommt mit der abgemessenen Pikrinsäurelösung von bekanntem Gehalt in eine Kochflasche, die so gross zu wählen ist, dass sie bis zum Halse angefüllt wird. Bei der Bemessung der Pikrinsäurelösung ist zu beachten, dass die für die Zimmertemperatur gesättigte Lösung etwa $\frac{1}{20}$ normal ist und dass nach vollendeter Umsetzung noch ein genügender Ueberschuss von Pikrinsäure in Lösung verbleiben muss, da nur in diesem Falle die Bildung der Molekularverbindung quantitativ erfolgt. Die Flasche muss genügend stark sein, so dass sie ohne Gefahr leer gepumpt werden kann. Sie wird mit einem guten Kautschukpfropfen geschlossen, durch dessen Durchbohrung eine etwa 7 cm lange Röhre geht, die ohne grosse Mühe verschoben werden kann und am anderen Ende zugeschmolzen ist. Etwa $1\frac{1}{2}$ cm oberhalb dieses Endes ist ein kleines, seitliches Loch eingeblasen, so dass die Flasche durch dieses hindurch ausgepumpt werden kann, wenn die Röhre tief genug eingeschoben ist. Nach vollendetem Evakuiren zieht man, während die Pumpe noch wirkt, die Röhre so weit empor, dass das zugeschmolzene Ende mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet, wodurch die Kommunikation des Flascheninnern mit der Umgebung unterbrochen wird. Passt alles gut und hat man Stopfen und Röhre beim Einsetzen schwach angefeuchtet, so hält die Flasche die Leere tagelang unverändert.

Ist die Umsetzung vollendet, so lässt man abkühlen und am besten noch über Nacht stehen. Vor dem Oeffnen der Flasche lässt man durch Hinunterschieben der Röhre Luft eindringen.

(Da Pikrinsäure- β -Naphtol in Wasser löslich ist, muss man bei Berechnung der Resultate berücksichtigen, dass aus je 100 ccm Pikrinsäurelösung durchschnittlich circa 0,0075 g β -Naphtol nicht zur Ausscheidung gelangen.)

Diese Methode ist auch für die Bestimmung von Naphtalin und anderer Kohlenwasserstoffe geeignet.

Zur Titration des β -Naphtols kann auch das jodometrische Verfahren von J. Messinger und G. Vortmann (Ber. **23**, 2754; siehe Bd. II, S. 749) befolgt werden. Da der Wirkungswerth des Jods gegen β -Naphtol mit der Koncentration der Naphtollösung wechselt, so ist die von F. W. Küster (Ber. **27**, 1905) aufgestellte Korrektions-tabelle anzuwenden, mit Hilfe deren man richtige Zahlen erhält.

Das β -Naphtol wird jetzt in grossartigem Maassstabe für die Herstellung rother und orangegelber Azofarbstoffe verwandt.

Beide Naphtole werden durch Schmelzen der korrespondirenden Naphthalinsulfosäuren mit Natronhydrat dargestellt.

Die beiden Naphtole bilden eine Reihe von Sulfosäuren, von denen verschiedene zum Zwecke der Farbstofffabrikation dargestellt werden. Einzelne finden sich auch im Handel.

(Ueber die Untersuchung von Naphtolsulfosäuren s. S. 778).

26. Resorcin [$C_6H_4(OH)_2$].

Das reine Resorcin bildet farblose durchsichtige rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 110° . Es destillirt unter partieller Zersetzung bei 271° , löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich schwierig in heissem Benzol. Seine wässrige Lösung besitzt einen süsslichen Geschmack und wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. Erhitzt man Resorcin mit Phtalsäureanhydrid bis gegen 200° , so löst sich die Schmelze in schwacher Alkalilauge oder Ammoniak mit prachtvoll grüner Fluorescenz (Fluoresceïn).

Das Resorcin des Handels ist gegenwärtig ziemlich rein. Bildet dasselbe eine wenig gefärbte, trockne Krystallmasse, welche sich an der Luft nicht bräunt, so ist dieses die beste Garantie für seine Reinheit. Es soll ausserdem den richtigen Schmelzpunkt zeigen, sich in Wasser klar mit nur geringer Färbung lösen und nicht, oder doch nur schwach, nach Phenol riechen. Ein Wassergehalt ist durch Trocknen einer zerriebenen Probe über Schwefelsäure festzustellen. Es dient in der Farbentechnik hauptsächlich zur Darstellung der Eosinfarbstoffe, von Metamidophenolderivaten, hin und wieder auch von Azofarbstoffen.

Das Resorcin entsteht durch Schmelzen der verschiedenen Benzoldisulfosäuren mit Natronhydrat. Es wird nach dem Ansäuern der Schmelze mit Aether oder Amylalkohol ausgeschüttelt und durch Destillation im Vakuum gereinigt.

27. Sulfanilsäure (p-Amidobenzolsulfosäure) $[H SO_3 \cdot C_6 H_4 \cdot NH_2]$.

Die Sulfanilsäure bildet das Zwischenprodukt bei der Darstellung verschiedener Azofarbstoffe, so namentlich des Naphtolorange und Diphenylaminorange etc.; sie wird zur Herstellung der Paraphenylhydrazinsulfosäure verwendet.

Sie bildet im reinen Zustande farblose, wasserhaltige Krystalle, welche über 100^0 verwittern und wasserfrei werden. In kaltem Wasser ist sie wenig, in heissem verhältnissmässig leicht löslich. Mit Alkalien bildet sie leicht lösliche, gut krystallisirende Salze, welche durch Salzsäure und Schwefelsäure zersetzt werden. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert sie Chinon.

Da die Sulfanilsäure eine ziemlich starke Säure ist, so lässt sich ihr Gehalt alkalimetrisch bestimmen. Dabei ist die häufig vorkommende Verunreinigung mit freier Schwefelsäure zu berücksichtigen. Man kann diese für die Titration dadurch unschädlich machen, dass man die abgewogene Substanz mit Chlorbaryumlösung befeuchtet und auf dem Wasserbade die in Freiheit gesetzte Salzsäure verjagt. Man löst alsdann in einem gemessenen Volumen von überschüssiger Normallauge auf und titirt mit $\frac{1}{10}$ Normalsäure zurück. 1 ccm verbrauchter Normallauge entspricht 0,173 g Sulfanilsäure.

Zuverlässiger ist es, die Sulfanilsäure durch Natriumnitrit (siehe unten bei Natriumnitrit) zu titiren.

Dabei ist ein etwaiger Gehalt an Anilin zu berücksichtigen und vorher, nach dem Uebersättigen mit Alkali, durch Wasserdampf abzutreiben.

Die Bestimmung der Parasulfanilsäure nach Dr. K. Brenzinger (Zeitschr. f. angew. Ch. 1896, 131) gründet sich auf die sehr leichte und glatte Abspaltbarkeit der Sulfogruppe mittelst Brom. Diese Methode eignet sich zur Bestimmung der Sulfanilsäure allein und zur Bestimmung in Gemischen neben Metanilsäure.

Bestimmung reiner Parasulfanilsäure. $\frac{1}{10}$ Mol. (17,3 g) wasserfreie Sulfanilsäure wird im Liter gelöst. Ist die Lösung alkalisch, so säuert man schwach mit Salzsäure an. 100 ccm dieser Lösung werden so lange mit gesättigtem Bromwasser versetzt, bis durch Jodkaliumstärkepapier ein Bromüberschuss angezeigt wird, der mindestens 15 bis 20 Minuten halten soll. Nach 20 Minuten wird mit reiner Sodalösung

schwach alkalisch gemacht; man entfernt auf diese Weise einen Bromüberschuss und erhält auch, namentlich bei unreinen Produkten, eine besser filtrierende Flüssigkeit. Kurzes Anwärmen der alkalischen Lösung erweist sich als zweckmässig, ist aber nicht unbedingt nothwendig. Im Filtrat wird die Schwefelsäure in üblicher Weise bestimmt. Es darf jedoch, namentlich bei Anwesenheit von Metanilsäure, nur heiss gefällt, heiss filtrirt und heiss ausgewaschen werden. Ein zwei- bis drei-stündiges Stehen in der Wärme genügt völlig.

Bestimmung von Parasulfanilsäure in Gegenwart von Metanilsäure geschieht genau wie bei der Parasulfosäure selbst.

Enthält eine Substanz nur Para- und Metasäure, und sind keine anderen Verbindungen zugegen, auf welche Nitrit einwirken könnte, so ergiebt die Diazotirung die Summe beider Säuren. Subtrahirt man hiervon den mit Brom für die Parasäure ermittelten Werth, so erhält man den genauen Gehalt an Metanilsäure. Die Sulfanilsäure kommt gegenwärtig in Form ihres schön krystallisirbaren Natriumsalzes in den Handel.

Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht der Formel:



es eignet sich namentlich zur Stellung des Titors der für die maassanalytischen Bestimmungen benutzten Nitritlösung.

Die Sulfanilsäure wird durch Erhitzen des Anilins mit der berechneten Schwefelsäuremenge auf 180° erhalten.

Die isomere Metaamidobenzolsulfosäure wird durch Reduktion der Nitrobenzolsulfosäure dargestellt und findet ebenfalls technische Verwendung. Sie unterscheidet sich von der oben beschriebenen Parasäure durch grössere Löslichkeit. Brom wandelt sie in Tribromanilinsulfosäure um.

Der Gehalt des Rohproduktes wird ebenfalls am besten durch die Nitrittitration festgestellt.

28. Naphthionsäure $[\text{HSO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2]$.

Die Sulfosäure des α -Naphtylamins findet ebenfalls zur Darstellung von Azofarbstoffen starke Verwendung. Man stellt meistens das schön krystallisirte Natriumsalz dar. Da die Säure in Wasser fast unlöslich ist, kann man durch Ausfällen mit Salzsäure und Wägen des ausgewaschenen Niederschlags den Gehalt des rohen Natriumsalzes ziemlich genau bestimmen.

Sicherer ist aber auch hier die Titration mit Natriumnitrit, welche eventuell auch mit der ausgefällten Naphthionsäure vorgenommen werden kann und der Wägung vorzuziehen ist.

Unverändertes Naphtylamin verräth sich durch die Trübung, sowie durch den Geruch der alkalischen Lösung, sicherer beim Ausschütteln des letzteren mit Aether.

Man stellt die Naphthionsäure durch Erhitzen des α -Naphtylamins mit Schwefelsäure dar.

Das Natriumsalz der Naphthionsäure enthält 4 Moleküle Krystallwasser entsprechend der Formel: $C_{10}H_8NSO_3Na + 4H_2O$.

Für die Gehalts-Bestimmung von Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren macht Vaubel (Chem.-Ztg. 1893, 1265, 1897) folgende Vorschläge.

Die bisherigen Methoden beruhen theils auf der Diazotirbarkeit der NH_2 -Gruppe, theils auf der Kombinationsfähigkeit der Naphtolsulfosäuren.

Die Gehaltsbestimmung der Naphtolsulfosäuren ist etwas umständlich und nicht allzu genau. Zur Ausführung derselben muss man erst eine Diazolösung von bestimmtem Gehalte darstellen, und zwar wendet man hierzu gewöhnlich Paratoluidin oder Xylidin an. Von dieser Diazolösung wird dann soviel zu der je nach Umständen mit Soda oder Ammoniak etc. versetzten Naphtolsulfosäurelösung zugefügt, bis keine kombinirbare Substanz mehr vorhanden ist. Die Prüfung geschieht in der Weise, dass von der mit Kochsalz (zur Ausfällung des Farbstoffes) versetzten Lösung eine kleine Probe mittelst eines Glasstabes auf Filtrirpapier gebracht wird. An den Rand des auf dem Papier sich ausbreitenden Tropfens bringt man dann eine kleine Menge derselben oder einer anderen Diazolösung. Findet noch Farbstoffbildung statt, so muss weitere Diazolösung zugesetzt werden, bis der Endpunkt erreicht ist.

Die Methode liefert keine genauen Resultate, da durch das Ausfällen des Farbstoffes mit Kochsalz auch häufig noch kleinere oder grössere Mengen der Naphtolsulfosäuren ausgefällt werden. Ausserdem lässt sich der Gehalt von schwer kombinirbaren Säuren schlecht bestimmen, da hierbei meist sehr konc. Lösungen angewendet werden müssen und trotzdem die Analyse längere Zeit in Anspruch nimmt.

Die folgende Methode gründet sich auf die Thatsache, dass Oxy- und Amidverbindungen des Benzols, sowie des Naphtalins im Stande sind, je nach Umständen ein oder mehrere Atome Brom aufzunehmen und zwar in Ortho- und Parastellung zur Hydroxyl- oder Amidogruppe, falls sich nicht andere Einflüsse geltend machen. Diese Eigenschaften der Bromsubstitution zeigen auch die Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren, sobald nicht die Sulfogruppe eine die Aufnahme verhindernde Stellung einnimmt.

Zur Ausführung der Bestimmung bedient man sich einer wässrigen Lösung einer abgewogenen Menge der unreinen Sulfosäure, versetzt diese

mit Bromkalium und einer genügenden Menge Schwefelsäure und lässt soviel einer Kaliumbichromatlösung von bestimmtem Gehalt zufließen, bis bleibende Bromreaktion erfolgt. Die Operation wird bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Die Sulfosäuren lassen sich nun hinsichtlich ihrer Aufnahmefähigkeit von Brom in drei Klassen einteilen:

1. Solche, welche meist nur ein Atom Brom aufnehmen und bei denen die Endreaktion deutlich erkannt werden kann;

2. solche, welche mehrere Atome Brom aufnehmen und bei denen die Endreaktion in Folge der langsamer erfolgenden Aufnahme des zweiten und dritten Bromatoms nicht genügend leicht zu erkennen ist;

3. solche, welche unter oben erwähnten Umständen kein oder nur sehr wenig Brom aufnehmen.

Zur ersten Klasse gehören:

A. Folgende α - und β -Naphthylaminsulfosäuren:

	NH ₂	SO ₃ H	SO ₃ H
a) α -Naphthylaminsulfosäure	1	2	—
b) Naphthionsäure	1	4	—
c) Dahl's Disulfosäure II	1	4	6
d) - - - III	1	4	7
e) α -Naphthylamin- δ -disulfosäure	1	4	8
f) Amido-R-Säure	2	3	6
g) p-Monosulfosäure (2 Br)	2	5	—
	NH ₂	NH ₂	SO ₃ H
h) Naphtylendiaminmonosulfosäure	1	6	4

B. Folgende α - und β -Naphtolsulfosäuren:

	OH	SO ₃ H	SO ₃ H	SO ₃ H
a) Nevile-Winther'sche Säure	1	4	—	—
b) α -Naphtoldisulfosäure	1	4	8	—
c) Schäffer'sche Säure	2	6	—	—
d) F-Säure	2	7	—	—
e) R-Säure	2	3	6	—
f) β -Naphtoltrisulfosäure	2	3	6	8

(Bei mehreren dieser Säuren, wie 1, 4, 8 und 2, 3, 6, 8 erfolgt die Bromaufnahme ziemlich langsam.)

Zur zweiten Klasse gehören:

A. Folgende α - und β -Naphthylaminsulfosäuren:

	NH ₂	SO ₃ H	SO ₃ H
a) α -Naphthylamin- δ -sulfosäure (3 Br)	1	7	—
b) α -Naphthylaminmonosulfosäure S (2 Br)	1	8	—
c) α -Naphthylamin- β -disulfosäure (2 Br)	1	3	7
d) α -Naphthylamin-disulfosäure Kalle (2 Br)	1	2	7
e) Brönner'sche Säure (3 Br)	2	6	—
f) β -Naphthylamin- δ -monosulfosäure I (3 Br)	2	7	—

B. Folgende Naphtolsulfosäure:

	OH	SO ₃ H	SO ₃ H
α -Naphtolmonosulfosäure S	1	8	—

Zur dritten Klasse gehören:

A. Folgende β -Naphtylaminsulfosäuren:

	NH ₂	SO ₃ H	SO ₃ H
a) β -Naphtylamin- α -monosulfosäure . .	2	8	—
b) Amido-G-säure	2	6	8

B. Die entsprechenden Naphtolsulfosäuren:

	OH	SO ₃ H	SO ₃ H
a) Croceinsulfosäure	2	8	—
b) G-Säure	2	6	8

Lässt man auf diese letzteren 2.8 und 2.6.8-Derivate dagegen Brom in der Hitze einwirken, so ist die Bromaufnahme derart, dass diese Eigenschaft zur Gehaltsbestimmung auch dieser Säuren verwendet werden kann. Bei 65—75° nehmen dieselben glatt ein Atom Brom auf, ohne dass erhebliche, d. h. für die Analyse zu beachtende Mengen Brom entweichen. Die Temperatur soll nicht viel unter 65° C. herabgehen, da sonst die Endreaktion schwer erkennbar ist.

In Gemischen solcher Säuren mit den entsprechenden 2, 6 bzw. 2.3.6-Derivaten lässt sich jedoch die Bestimmung nicht derart vornehmen, dass man erst bei gewöhnlicher Temperatur die Schäffer- und R-Säuren bestimmt, dann nach Eintreten der Endreaktion erwärmt und nun den Gehalt an 2.8- und 2.6.8-Sulfosäure ermittelt, weil durch die anwesende G-Säure bzw. Croceinsulfosäure die Erkennung der Endreaktion erschwert wird.

Man kann aber zur Untersuchung solcher Gemische den Gesamtgehalt an Sulfosäuren durch Bromiren in der Hitze, den an R-Säure bzw. Schäffer-Säure durch Kombinieren mit Diazverbindungen ermitteln.

29. Benzylchlorid [C₇H₇Cl].

Das Benzylchlorid bildet im reinen Zustande eine farblose, bei 176° siedende Flüssigkeit von scharfem, zu Thränen reizendem Geruch. Da das Chloratom des Benzylchlorids sich an dem Kohlenstoff der Methylgruppe befindet, so nähert sich dieses in seinem Charakter den Alkylchlorüren der Fettreihe und vermag sein Chlor leicht gegen andere Atomgruppen auszutauschen. Auf diesem Verhalten beruht seine Anwendung für die Darstellung von Benzylderivaten, vor Allem der benzylirten Methylviolette.

Die Beschaffenheit des technischen Benzylchlorids hat sich im Laufe der Zeit erheblich gebessert. Man verlangt von demselben, dass

es farblos ist, ein spezifisches Gewicht von 1,106—1,110 besitzt und zwischen 174 und 179° zu etwa 96% überdestillirt. Salzsäuredämpfe dürfen dabei nicht auftreten.

Das Benzylchlorid wird durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Toluol dargestellt. Man leitet das gasförmige Chlor gewöhnlich so lange ein, bis das Produkt die durch die Theorie bedingte Gewichtszunahme erlitten hat.

30. Benzalchlorid (Benzylenchlorid) $[C_7H_6Cl_2]$.

Das reine Benzalchlorid bildet eine farblose, bei 206° siedende Flüssigkeit von scharfem Geruch. Technisches Benzalchlorid, welches zur Darstellung von Bittermandelöl, Benzoësäure und Zimmtsäure dient, lässt bis jetzt an Reinheit sehr viel zu wünschen übrig. Man kann sich begnügen, wenn dasselbe annähernd den obigen Siedepunkt und einen seiner Formel nahe kommenden Chlorgehalt zeigt.

Es wird analog dem Benzylchlorid durch weitergehende Chlorirung des Toluols dargestellt.

31. Benzotrichlorid (Phenylchloroform) $[C_7H_5Cl_3]$.

Im reinen Zustande eine farblose, bei 213—214° siedende Flüssigkeit. Das Benzotrichlorid hat vorübergehend eine Rolle in der Farbenchemie gespielt, weil es das erste Ausgangsmaterial zur Darstellung des Malachitgrüns bildete. Es ist dieses Verfahren aber augenblicklich ganz durch den Bittermandelölprocess verdrängt worden, namentlich wohl, weil die Darstellung eines reinen Benzotrichlorids technisch nicht leicht ausführbar ist.

Von den technischen Produkten gilt dasselbe, was vom Benzyl- und Benzalchlorid gesagt wurde. Hauptsächlich ist dasselbe nicht frei von im Benzolkern chlorirten Produkten zu erhalten.

Die Darstellung des Benzotrichlorids ist der des Benzyl- und Benzalchlorids analog. Die Chlorirung wird hier noch länger fortgesetzt, als bei letzterem, und das Produkt schliesslich im Vakuum rektificirt.

32. Benzaldehyd (Bittermandelöl) $[C_6H_5COH]$.

Der Benzaldehyd bildet im reinen Zustande eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,0504 spec. Gewicht und einem Siedepunkt von 180°, welche sich nicht mit Wasser, in jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischt. Er zeigt den allgemeinen Charakter der Aldehyde: An der Luft oxydirt er ziemlich schnell zur Benzoësäure,

mit saurem schwefligsauren Natron verbindet er sich zu einer krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Verbindung. Durch Wasserstoff im status nascens wird er in Benzylalkohol übergeführt. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge liefert er Benzylalkohol und Benzoëssäure.

Der Benzaldehyd wird gegenwärtig in grossem Maassstabe für die Herstellung von grünen Farbstoffen fabricirt und kommt in ziemlicher Reinheit in den Handel. Für seine Untersuchung bietet die Bestimmung des Siedepunktes und spec. Gewichts einen Anhalt, dieselben sind jedoch dafür keineswegs ausreichend. Vor Allem werden diese Kriterien durch die stets sich bildende Benzoëssäure beeinflusst. Um die Bildung derselben bei der Destillation zu verhindern, sollte man diese stets in einem Strom von Kohlensäure oder Wasserstoff vornehmen.

Die Anforderungen an technischen Benzaldehyd sind in letzter Zeit stark gestiegen. Derselbe soll farblos sein, ein spec. Gewicht von 1,052—1,055 besitzen und zwischen 176 und 180° im Wasserstoffstrom vollständig überdestilliren.

Mit concentrirter Schwefelsäure muss er sich klar und ohne starke Bräunung mischen und in einer Lösung von Ammoniumbisulfat ohne Hinterlassung von Oeltröpfchen löslich sein.

Zur Bestimmung allfällig vorhandener Benzoëssäure werden 50 ccm des zu prüfenden Benzaldehydes mit 10 ccm N.-Natronlauge und Wasser und Phenolphthaleïn als Indikator geschüttelt und die unverbrauchten Laugenmengen mit Normalsäure zurücktitrit. 1 ccm Normallauge entspricht 0,122 g C_6H_5COOH .

Der Benzaldehyd wird gegenwärtig durch Behandlung von Benzalchlorid mit kohlensaurem Kalk oder Natron und Wasser dargestellt.

33. Benzoëssäure [C_6H_5COOH].

Die Benzoëssäure bildet im reinen Zusande farblose, dünne Nadeln und Blättchen von schwachem eigenthümlichen Geruch. Sie schmilzt bei 120° und siedet bei 250°, sublimirt jedoch schon unterhalb der Temperatur des Wasserbades. Sie löst sich schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Ihre Salze sind meist in Wasser sehr leicht löslich. Aus einer neutralen Eisenchloridlösung fallen dieselben Eisenbenzoat in Form eines röthlichen Niederschlages.

Die Benzoëssäure findet in der Farbenindustrie für die Darstellung des Anilinblaus in grossem Maassstabe Verwendung. Die früher dazu fast ausschliesslich verwendete Harnbenzoëssäure ist allgemein durch die bei der Benzaldehyddarstellung in grossem Maassstabe abfallende künstliche Benzoëssäure verdrängt worden. Sie wird ferner zur Gewinnung von Nitro- bzw. Amidobenzoëssäure benutzt.

Die Benzoëssäure des Handels soll farblos und ohne Rückstand flüchtig sein, den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich klar in verdünntem Ammoniak, in Benzol und Aether lösen.

Ein chlorhaltiges Produkt ist unbedingt zu verwerfen.

Da die Benzoëssäure deutlich auf Lackmus reagiert, so lässt sie sich acidimetrisch mit Normalnatronlauge titrieren. Wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit empfiehlt es sich dabei, sie zuerst in einem Ueberschusse der Lauge zu lösen und dann mit $\frac{1}{10}$ Normalsäure zurückzutitrieren.

Da in der käuflichen Benzoëssäure manchmal Verunreinigungen vorkommen, welche sich der analytischen Untersuchung entziehen, auf den Blaubildungsprocess aber häufig störend wirken, so ist schliesslich ein diesbezüglicher Versuch über ihre Brauchbarkeit entscheidend.

34. Salicylsäure $[C_6H_4 \cdot OH \cdot COOH]$.

Die Orthooxybenzoëssäure oder Salicylsäure findet gegenwärtig ziemlich starke Verwendung zur Darstellung gelber und anderer Azofarbstoffe.

Die reine Säure bildet farb- und geruchlose, bei 156° schmelzende Nadeln.

Sie löst sich wenig in kaltem (etwa 1:500 bei 15°) Wasser, leichter in siedendem Wasser (ca. 1:13). Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Die zu medicinischen Zwecken benutzte Salicylsäure ist nahezu chemisch rein.

Für die Farbenindustrie kommt meistens eine weniger reine Säure in den Handel. Dieselbe soll möglichst weiss sein und nicht stark nach Phenol riechen.

Da die Salicylsäure sich bei der alkalimetrischen Titration wie eine einbasische Säure verhält (die zweibasischen Salze reagiren alkalisch), so kann ihr Gehalt durch diese bestimmt werden. Auf einen Aschengehalt ist ebenfalls Rücksicht zu nehmen.

Die Salicylsäure wird nach dem Kolbe-Schmitt'schen Verfahren durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium dargestellt.

35. Gallussäure $[C_6H_2(OH)_3COOH]$.

Die Gallussäure, obwohl kein Produkt des Steinkohlentheers, ist als Trioxybenzoëssäure aufzufassen, kann daher am besten hier abgehandelt werden. Sie findet gegenwärtig vielfache Verwendung in der Farbenindustrie, so zur Darstellung des Gallocyanins (und analoger Farbstoffe), des Galloflavins und des Anthragallols.

Sie bildet im reinen Zustande farblose Nadeln, welche 1 Mol. Wasser enthalten.

Die wasserfreie Säure schmilzt bei etwa 220°. Eisenchlorid erzeugt in ihrer Lösung einen blauschwarzen Niederschlag.

Da sich ihre alkalische Lösung an der Luft schnell braun färbt, kann ihr Gehalt nicht alkalimetrisch bestimmt werden. Für ihre Beschaffenheit ist daher äusseres Ansehen, ein etwaiger Aschengehalt etc. maassgebend.

Die Gallussäure wird aus Tannin und verschiedenen anderen Gerbsäuren durch Kochen mit verdünnten Säuren, oder durch eine eigenthümliche Gährung dargestellt.

Das Tannin (Galläpfelgerbsäure), ein Anhydrid der Gallussäure, findet ausgedehnte Anwendung in der Färberei und Zeugdruckerei, namentlich als Beize für die basischen Farbstoffe. Von den vielen zu seiner Untersuchung vorgeschlagenen Methoden ist hier nur eine ausschlaggebend, nämlich Probefärben und Probedrucken mit der zu untersuchenden Waare im Vergleich mit Produkten von bekannter Qualität.

Das Tannin bildet ein schwach gelblich gefärbtes, amorphes Pulver. Es soll sich in Wasser ziemlich leicht zu einer wenig gefärbten Lösung auflösen. Kommt auch als sog. „krystallisirtes Tannin“, „Nadel-tannin“ in den Handel.

36. Phtalsäure $[C_6H_4(COOH)_2]$ und Phtalsäureanhydrid $[C_6H_4 \cdot C_2O_3]$.

Die Phtalsäure bildet im reinen Zustande farblose Blättchen oder dicke Prismen, welche bei 213° schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser schwierig, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen auf ca. 130° zerfällt sie allmählich in Phtalsäureanhydrid und Wasser¹⁾. Das Anhydrid bildet lange farblose Nadeln, von schwachem eigenthümlichen Geruch. Es schmilzt bei 128° und siedet bei 277°, sublimirt jedoch schon unterhalb ihres Schmelzpunktes. In heissem Wasser löst es sich unter Uebergang in das Säurehydrat.

In der Technik versteht man unter „Phtalsäure“ stets das Phtalsäureanhydrid, welches im sublimirten Zustande in den Handel kommt und für die Darstellung der Phtaleine (Eosine, Rhodamine, Galleine etc.) eine wichtige Rolle spielt. Bildet das käufliche Phtalsäureanhydrid farblose Nadeln, die den richtigen Schmelzpunkt zeigen, in Benzol löslich sind und sich ohne Rückstand verflüchtigen, so kann man dasselbe als genügend rein betrachten.

¹⁾ In der Litteratur findet sich meist die irrthümliche Angabe, dass die Anhydridbildung erst über 200° vor sich gehe. Richtige Angaben finden sich in: Kolbe, org. Chem.

Die Phtalsäure wird durch Oxydation von Chlorderivaten des Naphtalins, namentlich von Naphtalintetrachlorid mit Salpetersäure oder chromsaurem Kali, neuerdings durch Oxydation von Naphtalin mit Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilbersulfat dargestellt. Aus der rohen Phtalsäure wird durch Sublimation das Phtalsäureanhydrid gewonnen.

Aus gechlorten Naphtalinchloriden wird Dichlorphtalsäure durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Antimonpentachlorid, im Chlorstrome Tetrachlorphtalsäure gewonnen. Diese Säuren dienen ebenfalls zur Darstellung von Eosinfarbstoffen. Dichlorphtalsäure schmilzt bei 183—185°, Tetrachlorphtalsäure bei 250° unter Anhydridbildung.

37. Anthrachinon $[C_{14}H_8O_2]$.

Das reine Anthrachinon bildet glänzende, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 277°. Es sublimirt bei wenig höherer Temperatur und siedet über 382°. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, Alkohol und kaltem Benzol, leichter in heissem Benzol, ziemlich leicht in heissem Eisessig. Es löst sich ferner unverändert in heisser Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht, sowie in concentrirter Schwefelsäure. Durch Erhitzen mit Zinkstaub, sowie mit konc. Jodwasserstoffsäure wird es in Anthracen verwandelt. Erhitzt man Anthrachinon mit alkoholischer Alkalilauge und Zinkstaub oder Natriumamalgam, so färbt sich die Lösung rothviolett, wird jedoch an der Luft schnell wieder farblos. Wendet man völlig absoluten Alkohol an, so ist die entstehende Färbung grün, die geringste Spur Wasser ändert sie jedoch in Violett um.

Das Anthrachinon ist das erste Zwischenprodukt für die Ueberführung des Anthracens in Alizarin. Es kommt selten in den Handel, sondern wird in den Alizarinfabriken selbst dargestellt. Gegenwärtig verwendet man allgemein sublimirtes Anthrachinon, dessen Reingehalt meistens zwischen 98 und 99% schwankt.

Zur Untersuchung des Anthrachinons auf seine Procentigkeit kann man dasselbe dem Luck'schen Verfahren (s. Anthracenbestimmung, Bd. II, S. 740) unterwerfen. Dabei werden die Verunreinigungen durch weitere Oxydation zerstört, resp. in alkalilösliche Verbindungen übergeführt.

H. Basset (Chem. News 73, 178) macht den Vorschlag, das Anthrachinon einige Zeit mit Chromsäurelösung und Salpetersäure zu kochen; reines Anthrachinon soll hierdurch keinen weiteren Verlust erleiden, wohl aber das aus technischen Anthracenen erhaltene (2% und mehr). Fernere Anhalte geben: der Schmelzpunkt, das äussere Ansehen, sowie die vollständige Flüchtigkeit.

Das Anthrachinon wird durch Behandlung des Anthracens mit einem Gemisch von Kalium- oder Natriumbichromat und verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Das Rohprodukt wird durch Lösen in warmer Schwefelsäure, Füllen mit Wasser und schliessliche Sublimation mit Wasserdampf gereinigt.

B. Sonstige Rohprodukte.

1. Methylalkohol (Holzgeist) [$\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$].

Der Methylalkohol bildet im reinen Zustande eine leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit von eigenthümlich alkoholischem Geruch und brennendem Geschmack, welche mit Wasser, Aether und Alkohol in jedem Verhältniss mischbar ist. Der Siedepunkt liegt bei $66-67^\circ$. Das spec. Gewicht ist 0,798 bei 0° . Mit Chlorcalcium, sowie mit wasserfreiem Baryt bildet er krystallisirende, durch Wasser zersetzbare Verbindungen, in denen er die Rolle des Krystallwassers zu spielen scheint.

Der Methylalkohol dient in der Farbenindustrie zur Darstellung des Dimethylanilins, des Formaldehyds, sowie des zu verschiedenen Zwecken verwandten Chlor-, Brom- und Jodmethyls. Da es namentlich für den ersteren Zweck auf grosse Reinheit desselben ankommt, so ist seine Untersuchung von der grössten Wichtigkeit. Für dieselbe bieten der Siedepunkt und das spec. Gewicht einigen Anhalt, doch genügen diese Kriterien durchaus nicht, da, namentlich das Aceton, eine gewöhnliche Verunreinigung des Holzgeistes, demselben in diesen Eigenschaften sehr nahe kommt.

Für das specifische Gewicht von Gemischen des reinen Methylalkohols mit Wasser giebt H. Deville die folgende Tabelle.

Spec. Gewicht bei $+9^\circ$	Methylalkohol- procente	Spec. Gewicht bei $+9^\circ$	Methylalkohol- procente
0.9857	5	0.9072	60
0.9751	10	0.8873	70
0.9709	20	0.8619	80
0.9576	30	0.8371	90
0.9429	40	0.8070	100
0.9232	50		

Das von Deville angegebene spec. Gewicht des reinen Methylalkohols, 0,8070 bei 9° , weicht übrigens von der sonst angegebenen Zahl 0,798 bei 0° ziemlich stark ab.

Für die quantitative Bestimmung des Methylalkohols hat Krell eine sehr brauchbare Methode angegeben. Dieselbe beruht auf der Thatsache, dass derselbe bei Einwirkung von Phosphorbijodid quantitativ in Jodmethyl übergeführt wird, während seine Verunreinigungen nicht in dieser Hinsicht reagiren. Krell beschreibt seine Methode folgendermaassen¹⁾:

In ein Glaskölbchen von ca. 100 ccm Inhalt giebt man 30 g Phosphorjodid (PJ_2) und verschliesst mit einem doppelt durchbohrten Stopfen (am besten von Glas), dessen eine Bohrung ein in etwas stumpfem Winkel gebogenes Rohr enthält. Das letztere dient mit guter Kühlung als Rückflusskühler und später als Abflusskühler. Die andere Bohrung enthält ein kleines Tropfgefäss von etwa 5 ccm Inhalt. In das Tropfgefäss bringt man genau 5 ccm des zu untersuchenden Methylalkohols von der Temperatur 15^0 und lässt denselben tropfenweise (in der Minute etwa 10 Tropfen) auf das Phosphorjodid fliessen. Wenn aller Holzgeist eingetropft ist, erwärmt man das Kölbchen 5 Minuten lang in kochendem Wasser, während welcher Zeit der Kühler als Rückflusskühler wirkt. Dann giebt man dem Kühler einige Neigung, genügend um das Destillat ausfliessen zu lassen, und destillirt aus dem Wasserbade ab, so lange noch etwas übergeht. Gegen Ende der Destillation muss sich das ganze Kölbchen in kochendem Wasser befinden. Das Destillat wird in einer gläsernen Vorlage aufgefangen, welche am geeignetsten aus einer graduirten, unten verjüngten und zugeschmolzenen Röhre besteht, so dass der verjüngte Theil eine recht genaue Theilung zulässt. Die ganze Vorlage fasst 25 ccm und wird, nachdem die Destillation beendet, bis zur Marke von 25 ccm mit Wasser gefüllt und zwar so, dass das Kühlrohr mit einem Theil dieses Wassers nachgespült wird. Sollten sich in dem Kühlrohr durchsichtige Krystalle von Jodphosphonium angesetzt haben, so muss man sehr langsam tropfenweise Wasser zum Ausspülen zusetzen. 5 ccm reiner Methylalkohol geben nach Krell 7,19 ccm Jodmethyl von 15^0 . Es lässt sich daher mit Berücksichtigung des spec. Gewichts des Holzgeistes leicht dessen Procentgehalt aus der gefundenen Jodmethylenmenge berechnen.

Grodzky und Krämer²⁾ haben diese Methode zu verbessern gesucht. Nach ihren Erfahrungen soll man genauere Resultate erhalten, wenn man statt 30 g Phosphorjodid nur 15 g anwendet, und nach dem Eintropfen des Holzgeistes noch 5 ccm einer Lösung von 1 Th. Jod in 1 Th. Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gewicht hinzufügt. Es wurden alsdann für 5 ccm reinen Methylalkohols 7,2 ccm Jodmethyl er-

¹⁾ Ber. VI. 1310.

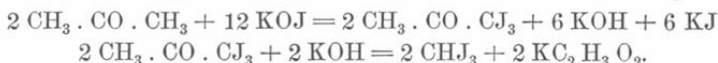
²⁾ Ber. VII. 1492.

halten. Die Krell'sche Methode verlangt zur Erzielung genauer Resultate ein sehr exaktes Arbeiten, es kann sonst leicht vorkommen, dass man einige Zehntelkubikcentimeter des so flüchtigen Jodmethyls verliert.

Da gegenwärtig ausserordentlich reiner und hochprocentiger Holzgeist in den Handel kommt, pflegt man mehr Werth auf die qualitative und quantitative Bestimmung der Verunreinigungen zu legen, als auf die Bestimmung des Methylalkohols selbst, welche immer Fehler von einigen Procenten zulässt. Namentlich ist die Bestimmung des Acetons, für welche Krämer eine sehr gute Methode giebt, von Wichtigkeit¹⁾. Diese Methode beruht auf der Thatsache, dass das Aceton durch Jod bei Gegenwart von Alkalien glatt in Jodoform verwandelt wird, während weder der Methylalkohol noch die übrigen im Holzgeist enthaltenen Körper zur Bildung desselben Veranlassung geben.

Zur Ausführung des Verfahrens ist Folgendes erforderlich: einige graduirte Pipetten, ein Messcylinder mit Stopfen von 50 ccm Inhalt, ein tarirtes Uhrglas, Doppelnormalnatronlauge, Doppelnormaljodlösung und alkoholfreier Aether. Man bringt in den Mischcylinder 10 ccm der Natronlauge, hierzu 1 ccm des Holzgeistes und nach gutem Umschütteln 5 ccm Jodlösung. Nach einigem Stehen fügt man 10 ccm Aether hinzu und schüttelt aufs Neue. Man liest das Volumen der sich trennenden Aetherschicht ab, nimmt einen aliquoten Theil, etwa 5 ccm, mit der Pipette heraus und lässt auf dem Uhrglas verdunsten, wobei das Jodoform in schön gelben Krystallen hinterbleibt. Man stellt das Uhrglas alsdann kurze Zeit über Schwefelsäure und wägt. 1 Mol. Aceton $C_3H_6O = 58$ giebt 1 Mol. Jodoform $= 394$. Bei Berücksichtigung des spec. Gewichts des fraglichen Holzgeistes lässt sich daraus der Acetongehalt durch einfache Rechnung finden.

J. Messinger schlägt für die Bestimmung des Acetons im Holzgeist ein Titirverfahren (Ber. d. Chem. Ges. 21, 3366) vor, welches auf folgenden Umsetzungen des Acetons mit Jod in alkalischer Lösung beruht:



Das überschüssige Jod ist als unterjodigsaures Kalium und Jodkalium in Lösung:



Hiernach sind 3 Mol. Jod für 1 Mol. Aceton erforderlich. Säuert man nach erfolgter Zersetzung des Acetons an, so wird das überschüssige Jod frei und kann mittelst Natriumthiosulfat titirt werden.



¹⁾ Ber. XIII, 1002.

Zur Ausführung der Analyse sind erforderlich: $\frac{1}{5}$ N.-Jodlösung, $\frac{1}{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung, Salzsäure vom spec. Gewicht 1,025, Kalilauge (56 g KOH pro 1 l Wasser). Da käufliches Aetzkali fast stets nitrit-haltig ist, so werden vor Beginn der Analyse 20 ccm der Kalilauge mit 1—2 dg Jodkalium versetzt, worauf nach dem Ansäuern mit Salzsäure das frei gewordene Jod mit $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfat- und Stärkelösung titriert wird. Die verbrauchte Menge wird von der bei der Analyse angewandten Anzahl Kubikcentimetern Thiosulfat in Abzug gebracht.

Zur Ausführung der Analyse bringt man 20 ccm oder, bei Methylalkohol von höherem Acetongehalte, 30 ccm Kalilauge und 1—2 ccm des Methylalkohols (bei reiner Handelswaare auch 10—15 ccm) in eine 250 ccm-Flasche mit gut eingeriebenem Stöpsel und schüttelt gut. Sodann lässt man aus der Bürette 20—30 ccm Jod hinzutropfen, schüttelt $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Minute, bis die Lösung klar erscheint, säuert mit soviel Kubikcentimetern Salzsäure (1,025) an, als man Kalilauge gebrauchte, giebt $\frac{1}{10}$ N.-Natriumthiosulfat im Ueberschuss hinzu, versetzt mit Stärke und titriert mit Jodlösung zurück. Ist m die gefundene Menge Jod, y die entsprechende Menge Aceton in g, so hat man $y = m \cdot \frac{58}{762} = m \cdot 0,07612$.

Wurden n ccm Methylalkohol angewandt, so enthalten 100 ccm desselben $\frac{m}{n} \cdot 7,612$ g Aceton. Da gewöhnlich $n = 1$ ist, so ist das Gewicht Aceton in 100 ccm Methylalkohol $= m \cdot 7,612$ g.

Nach den vom Verfasser mitgetheilten Beleganalysen liefert die Methode recht gute Resultate.

Es wird, wie schon bemerkt, gegenwärtig meist nur ganz hochgrädiger Holzgeist verwandt, bei dem die Garantie der Reinheit an und für sich grösser ist. Eine Anzahl von Holzgeistproducenten haben sich über die Prüfungsmethode des Methylalkohols geeinigt und garantiren folgende Eigenschaften ihrer Produkte:

1. Volumprocente nach Tralles' Aräometer nicht unter 99° ($0,7995$ spec. Gewicht).

2. Acetongehalt nach der Krämer'schen Methode höchstens $0,7\%$.

3. Es sollen mindestens 95% des Methylalkohols innerhalb eines Grades ($65,5$ bis $66,5$) des hunderttheiligen Thermometers überdestilliren.

4. Darf der Alkohol, mit der doppelten Menge 66% -iger Schwefelsäure versetzt, höchstens eine lichtgelbe Färbung annehmen. (Theerige Verunreinigungen.)

5. 5 ccm des Alkohols dürfen 1 ccm einer Lösung von 1 g übermangansaurem Kali im Liter nicht sofort entfärben. (Aceton.)

6. 25 ccm müssen bei einem Zusatz von 1 ccm Bromlösung, wie solche durch die deutsche Zollbehörde bei der Untersuchung des zum

Denaturiren des Spiritus bestimmten Holzgeistes vorgeschrieben ist¹⁾, noch gelb bleiben. (Aceton, Phenole.)

7. Der Methylalkohol muss, mit einer beliebigen Menge concentrirter Natronlauge versetzt, farblos bleiben. (Phenole.)

Ist der Methylalkohol für die Fabrikation von Formaldehyd bestimmt, so muss derselbe auch absolut frei von Chlorverbindungen sein²⁾.

2. Chlormethyl [$\text{CH}_3 \text{Cl}$].

Das Chlormethyl bildet unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen ein farbloses, angenehm ätherisch riechendes Gas, welches mit grünesäuerter Flamme brennt. Es kondensirt sich unter gewöhnlichem Druck bei -22° oder bei gewöhnlicher Lufttemperatur unter einem Druck von etwa 5 Atmosphären zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit. Das Chlormethyl wird wenig von Wasser, dagegen sehr leicht von Methyl- und Aethylalkohol absorbiert. Es kommt gegenwärtig im durch Druck verflüssigten Zustande in grossen kupfernen oder eisernen Cylindern in den Handel und wird sowohl zur Methylierung von Anilin, als auch zur Ueberführung des Methylviolett in Methylgrün und zu anderen Zwecken verwandt. Das Handelsprodukt ist gewöhnlich fast vollkommen rein. Es soll sich im offenen Gefäss rasch und vollkommen ohne Zurücklassung übelriechender Produkte verflüchtigen.

3. Brommethyl [$\text{CH}_3 \text{Br}$].

Wird in einzelnen Fällen an Stelle des Vorigen zu Methylierungszwecken verwendet und dann in der Regel durch Erwärmen von Bromnatrium mit Holzgeist und Schwefelsäure dargestellt.

Es bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm ätherischem, etwas an Chloroform erinnerndem Geruch und brennendem Geschmack, die bei $4,5^\circ$ siedet und bei 0° das spec. Gewicht 1,732 besitzt. Im offenen Gefäss soll es rasch und ohne Rückstand verdunsten.

4. Jodmethyl [$\text{CH}_3 \text{J}$].

Das Jodmethyl bildet eine farblose, bei 44° siedende Flüssigkeit von 2,199 spec. Gewicht bei 0° , welche sich am Licht allmählich braun färbt. Es besitzt einen angenehmen ätherischen, dem Chloroform ähn-

¹⁾ 1 Theil Brom in 80 Theilen 50 %-iger Essigsäure.

²⁾ F. Krüger: Ueber das Vorkommen von Chlorverbindungen im käuflichen „reinen“ Methylalkohol. Chem. Ind. 1900, 91.

lichen Geruch. Das Jodmethyl, welches früher eins der wichtigsten Produkte für die Farbenindustrie war und namentlich zur Darstellung von Jodgrün und Jodviolett diente, findet jetzt nur noch sehr beschränkte Verwendung.

Bei einer Prüfung auf seine Reinheit ist namentlich auf den Siedepunkt Rücksicht zu nehmen. Ist ein Jodmethyl auffallend farblos und färbt sich auch bei längerem Stehen am Licht nicht, so ist es gewöhnlich phosphorhaltig. Noch sicherer kann man auf einen Phosphorgehalt schliessen, wenn es durch eine Spur hinzugefügten Jods nicht gelbbraun gefärbt wird. Auch finden sich öfter Spuren von Schwefelverbindungen darin, die sich durch einen unangenehm lauchartigen Geruch verrathen.

5. Bromäthyl $[C_2 H_5 Br]$.

Bildet eine leicht bewegliche, farblose, bei $38,8^{\circ}$ siedende Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch und einem spec. Gewicht von 1,47. Für seine Untersuchung sind das spec. Gewicht und der Siedepunkt hauptsächlich maassgebend.

Als Verunreinigungen kommen zuweilen Bromal und Bromoform vor, welche jedoch durch ihren höheren Siedepunkt leicht nachzuweisen sind. Schwefelverbindungen lassen sich durch den Geruch erkennen. Eine Beimengung von Aether lässt sich daraus durch Schütteln mit konc. Schwefelsäure entfernen. Man stellt das Bromäthyl am leichtesten durch Destillation von Bromnatrium oder Brom Eisen mit Alkohol und Schwefelsäure dar.

6. Jodäthyl $[C_2 H_5 J]$.

Farblose, am Licht sich bräunende Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch. Siedepunkt 72° , spec. Gewicht 1,975 bei 0° . Das Jodäthyl wird nur noch selten angewandt, da das früher damit dargestellte Hofmann'sche Violett durch das Methylviolett verdrängt ist, und man sich zu anderen Aethylierungen vorzugsweise des billigeren Bromäthyls oder Chloräthyls bedient. Für seine Untersuchung gilt das beim Jodmethyl Gesagte.

7. Essigsäure $[CH_3 \cdot CO OH]$.

Die reine Essigsäure bildet eine wasserhelle, stark saure Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,0553 bei 15° . Sie siedet bei 118° . In niedriger Temperatur erstarrt sie zu bei 17° schmelzenden blättrigen Krystallen. Das spec. Gewicht nimmt beim Verdünnen mit Wasser

Anfangs zu, bis es bei 80 %iger Säure mit 1,075 bei 15° sein Maximum erreicht, geht alsdann aber bei weiterem Verdünnen wieder herunter. Eine ausführlichere Tabelle für die Berechnung des Gehaltes einer wasserhaltigen Essigsäure aus dem spec. Gewicht giebt Roscoe. Wir geben dieselbe nachstehend in etwas gekürzter Form:

Spec. Gewicht bei 15°	Essigsäure- procente	Spec. Gewicht bei 15°	Essigsäure- procente
1·0007	1	1·0746	75
1·0067	5	1·0748	80
1·0142	10	1·0739	85
1·0214	15	1·0713	90
1·0284	20	1·0705	91
1·0350	25	1·0696	92
1·0412	30	1·0680	93
1·0470	35	1·0674	94
1·0523	40	1·0660	95
1·0571	45	1·0614	96
1·0615	50	1·0625	97
1·0653	55	1·0604	98
1·0685	60	1·0580	99
1·0712	65	1·0553	100
1·0733	70		

Vgl. auch die Tabelle S. 682.

Da hier die spec. Gewichte ganz verschieden concentrirter Säuren, z. B. 100 und 43 %, 90 und 65 %, fast zusammenfallen und ausserdem die Differenzen sehr gering sind, so ist die Berechnung aus dem spec. Gewichte im Allgemeinen wenig verwendbar.

Rüdorff empfiehlt den Gehalt stärkerer Essigsäuren aus dem Erstarrungspunkte zu berechnen und giebt dafür nebenstehende Tabelle.

In der Farbentechnik kommt sowohl der sogenannte Eisessig (eine Säure von 95—99 %) als auch eine verdünntere Essigsäure von 35 bis 50 % zur Verwendung. Für die Werthbestimmung ist das Titriren mit Normalnatronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator stets die sicherste Methode.

Die rohe Essigsäure enthält meist empyreumatische Bestandtheile, welche sich nach dem Verdünnen, oder noch besser nach dem Neutralisiren, durch den Geruch wahrnehmen lassen. Man pflegt an die verdünntere Säure in dieser Hinsicht keine zu hohen Anforderungen zu stellen. 50 ccm auf dem Sandbade innerhalb 1½ Stunden zur Trockne verdampft, dürfen nur ganz wenig Rückstand hinterlassen.

Grössere Reinheit verlangt man gewöhnlich vom Eisessig. Dieser darf nach dem Neutralisiren nicht, oder doch nur wenig brenzlich riechen

100 Theile Essigsäure sind gemischt mit	100 Theile des Gemisches enthalten	Erstarrungstemperatur
0.0 Wasser	0.0 Wasser	+ 16.7°
0.5 -	0.497 -	+ 15.65°
1.0 -	0.980 -	+ 14.8°
1.5 -	1.477 -	+ 14.0°
2.0 -	1.961 -	+ 13.25°
3.0 -	2.912 -	+ 11.95°
4.0 -	3.846 -	+ 10.5°
5.0 -	4.761 -	+ 9.4°
6.0 -	5.660 -	+ 8.2°
7.0 -	6.542 -	+ 7.1°
8.0 -	7.407 -	+ 6.25°
9.0 -	8.257 -	+ 5.3°
10.0 -	9.090 -	+ 4.3°
11.0 -	9.910 -	+ 3.6°
12.0 -	10.774 -	+ 2.7°
15.0 -	13.043 -	— 0.2°
18.0 -	15.324 -	— 2.6°
21.0 -	17.355 -	— 5.1°
24.0 -	19.354 -	— 7.4°

und, mit einigen Tropfen Kaliumpermanganat gemischt, diese nicht sofort entfärben. Schweflige Säure, welche in demselben bisweilen vorkommt, erkennt man am sichersten an der Entfärbung von Jodstärkekleister, sowie an der Schwefelausscheidung, welche die Säure beim Vermischen mit klarem Schwefelwasserstoffwasser giebt.

Der Eisessig dient in der Farbentechnik meist als Lösungsmittel. Verdünnte Essigsäure wird hauptsächlich zum schwachen Ansäuern oder Neutralisiren von Flüssigkeiten verwendet, wo der Ueberschuss einer Mineralsäure nicht zulässig ist. Die Hauptmenge der technischen Essigsäure stammt aus dem bei der trockenen Destillation des Holzes entstehenden Holzessig her und wird meist durch Zersetzen des daraus gewonnenen Natriumacetats mit Schwefelsäure dargestellt.

8. Oxalsäure $[\text{COOH} \cdot \text{COOH} + 2 \text{H}_2\text{O}]$.

Schmilzt etwas über 100° im Krystallwasser. Löst sich in 15 Th. kaltem Wasser, viel leichter in heissem, ebenso in Weingeist. Wird die wasserfreie Säure vorsichtig, nicht über 150° erhitzt, so sublimirt sie unzersetzt, bei raschem Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ameisensäure und Wasser. Das Natriumsalz ist erheblich weniger löslich als das Kaliumsalz. Aus einer gesättigten Kochsalzlösung wird durch Oxalsäure das saure Natriumoxalat abgeschieden.

Das Handelsprodukt ist in der Regel ziemlich rein und enthält höchstens kleine Mengen der Alkali- oder Kalksalze, welche sich durch einen Aschengehalt verrathen.

Für die Untersuchung ist das Titiren mit Normalalkalilauge die bequemste und sicherste Methode. Auch durch Titration mit Chamäleon in schwefelsaurer Lösung lässt sich die Oxalsäure sehr scharf bestimmen. Die Oxalsäure wird in der Farbentechnik hauptsächlich bei der Darstellung der Rosolsäure, des Diphenylaminblaus und zur Bereitung von Salzen (Malachitgrün) verwandt. In der Färberei findet sie öfters zur Herstellung saurer Beizen Anwendung. Für letzteren Zweck, sowie für die Wiedergewinnung aus obigen Processen, ist die von Franz aufgestellte Tabelle von Nutzen, welche das specifische Gewicht wässriger Oxalsäurelösungen bei einer Temperatur von 15° angiebt.

Specifisches Gew. bei 15°	Gehalt an $C_2 H_2 O_4 + 2 H_2 O$	Specifisches Gew. bei 15°	Gehalt an $C_2 H_2 O_4 + 2 H_2 O$
1·0032	1 %	1·0226	8 %
1·0064	2 -	1·0248	9 -
1·0096	3 -	1·0271	10 -
1·0128	4 -	1·0289	11 -
1·0160	5 -	1·0309	12 -
1·0182	6 -	1·0320	12,6 -
1·0204	7 -		

9. Formaldehyd $[CH_2 O]$.

Das technische Produkt stellt eine 40 %ige Lösung des Ameisensäurealdehyds in Wasser dar.

Zu dessen Herstellung leitet man Luft durch auf 40 bis 50° erwärmten Holzgeist und über einen aus grobem Kupferdrahtnetz hergestellten und mässig erhitzten Cylinder.

Die wässrige Formaldehydlösung riecht stechend, reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und scheidet beim Einleiten von Schwefelwasserstoff Krystalle $(CH_2 S)_3$ ab. Beim Erwärmen mit mässig verdünnter Natronlauge wird Formaldehyd in Ameisensäure und Holzgeist zerlegt. Schon mit verdünntem Ammoniak verbindet er sich leicht zu Hexamethylenetetramin. Beim Stehen seiner Lösung geht der Ameisenaldehyd in polymeres Trioxymethylen $(CH_2 O)_3$ über, das, einmal aus der Lösung abgeschieden, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist.

Zur qualitativen Prüfung auf Formaldehyd kann man sich folgender Reaktionen bedienen¹⁾.

¹⁾ Siehe auch: B. M. Pilhashy, Journ. Americ. Chem. Soc. **1900**, 132.

1. Beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung bildet sich ein Silberspiegel.

2. Zu 1 ccm Formaldehydlösung und 10 ccm Wasser giebt man 0,5 ccm Dimethylanilin, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt gut durch. Hierauf macht man mit Natronlauge alkalisch und kocht bis der Geruch nach Dimethylanilin verschwunden ist. Das gebildete Tetramethyldiamidodiphenylmethan wird auf einem Filter gesammelt, gewaschen, in einer kleinen Porzellanschale mit Essigsäure und darauf mit etwas fein gepulvertem Bleisuperoxyd versetzt. Es entsteht eine blaue Farbe (Hydrol).

3. Ca. 20 ccm der auf Formaldehyd zu prüfenden Flüssigkeit werden mit 20 ccm einer wässrigen Anilinlösung (3 g Anilin in 1 l Wasser) versetzt und neutralisirt. Je nach der Menge des vorhandenen Aldehyds entsteht ein weisser Niederschlag oder eine schwache, oft erst nach einigen Tagen eintretende Trübung von Anhydroformaldehydanilin.

4. Da sich Formaldoxim beim Kochen seiner wässrigen Lösung leicht in Wasser und Blausäure spaltet (Scholl, Berl. Ber. **24**, 576), so lässt sich Hydroxylamin auch zum empfindlichen Nachweis von Formaldehyd benützen. Man kocht die zu prüfende Lösung mit der wässrigen Lösung eines Hydroxylaminsalzes (natürlich wird man nicht das salzsaure Salz verwenden) und prüft auf Blausäure (A. Brochet und R. Cambier, C. r. **120**, 449).

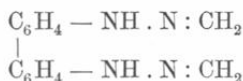
5. Nach Lebbin (Pharm. Ztg. **42**, 18) benutzt man als Reagens eine Resorcinatratronlösung von 40–50 % NaOH und 5 % Resorcin. Gleiche Volumentheile dieser Lösung und der zu untersuchenden wässrigen Flüssigkeit (die frei von Farbstoffen und Eiweisskörpern sein muss) werden im Reagenrohr zum Sieden erhitzt und kurze Zeit (ca. $\frac{1}{2}$ Minnte) siedend erhalten. Selbst bei Anwesenheit sehr geringer Mengen an Formaldehyd tritt deutliche Röthung ein. Grenze der Empfindlichkeit $\frac{1}{5}$ – $\frac{1}{10}$ Milliontel.

6. Wird nach B. A. van Ketel (Pharmac. Weckblad, **31**, No. 49; Jahresb. d. Pharm. **30** (1895), 275) Formaldehydlösung (ca. 35 %-ig) auf starke Schwefelsäure gegossen, so entsteht binnen 3 Minuten an der Berührungsstelle beider Flüssigkeitsschichten ein weisser Niederschlag, der sich in der Formaldehydlösung ausbreitet, so dass nach einigen Stunden die gesammte Formaldehydlösung in eine weisse krystallinische Masse umgewandelt ist. Findet eine schwächere Lösung Anwendung, so tritt die Reaktion bedeutend langsamer ein. Der entstandene weisse, in Wasser unlösliche Körper ist wahrscheinlich eine polymere Modifikation des Formaldehyds; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entwickeln sich Formaldehyddämpfe.

7. Zum Nachweis von Formaldehyd eignet sich auch p-Nitrophenyl-

hydrazin¹⁾. Giebt man etwas der wässerigen Lösung des Chlorhydrates zu einer selbst ganz verdünnten Formaldehydlösung, so scheidet sich nach ganz kurzem Stehen oder beim Erwärmen Formaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon ab. Letzteres krystallisiert aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmp. 181—182°.

8. Carl Neuberg²⁾ benutzt zur Erkennung p-Dihydrazinodiphenylchlorhydrat. Wässrige Lösungen desselben geben mit Formaldehydlösungen nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur, augenblicklich beim Erwärmen auf 50—60°, einen flockigen, gelben Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel



entspricht. Diese Verbindung entsteht in ziemlicher Verdünnung. Formaldehydlösungen von 1:5000 färben sich beim Erwärmen mit einigen Tropfen von der Lösung des salzsauren Diphenylendihydrazins momentan hellgelb, bis zur krystallinischen Abscheidung des Niederschlages muss man jedoch einige Minuten warten. Bei Verdünnungen von 1:8000 wird die Probe unsicher. Trotzdem sie nicht die Schärfe der Phloroglucinprobe von A. Jorissen³⁾ oder der Resorcinprobe von Lebbin (s. oben) besitzt, hat sie vor diesen den Vorzug absoluter Unzweideutigkeit. Denn die durch diese Reaktionen hervorgebrachten Färbungen entstehen in gleicher Weise durch Furfurol.

Die Reindarstellung des Hydrazinchlorhydrates ist übrigens nicht einmal erforderlich. Es genügt, in einem Reagensglase eine Messerspitze Benzidin in Salzsäure zu lösen, nach dem Erkalten unter Kühlung durch fließendes Wasser mit Nitrit (nach Augenmaass) zu versetzen und das Diazochlorid zu einer Lösung von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure zu fügen; nach kurzem Stehen kocht man mit wenig Thierkohle auf. Das klare Filtrat enthält genügend Hydrazinchlorhydrat; doch nimmt die Formaldehydverbindung dann manchmal (in Folge Anwesenheit von Zinnverbindungen?) einen orangeroten Farbenton an.

9. Romijn (Pharm. Ztg. 1895, 407) giebt ein Verfahren zum mikrochemischen Nachweis von Formaldehyd an.

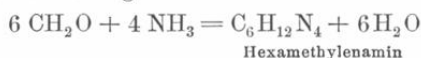
¹⁾ E. Bamberger, Berl. Ber. 1899, 1207.

²⁾ Berl. Ber. 1899, 1961.

³⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. 1897, 167; s. auch Zeitschr. f. angew. Ch. 1898, 328.

Quantitative Bestimmung wässriger Formaldehydlösungen¹⁾.

1. Man schüttelt den zu prüfenden wässrigen Formaldehyd mit kohlensaurem Kalk und versetzt 5 ccm der überstehenden klaren Flüssigkeit mit 50 ccm Normal-Ammoniaklösung, lässt einen Tag lang im verschlossenen Kolben bei Zimmertemperatur stehen und titriert das überschüssige Ammoniak mit Normal-Salzsäure und Lackmus als Indikator zurück. Nach der Gleichung:



würde die angewandte Ammoniakmenge zur Bindung von 2,4 g Formaldehyd genügen, entsprechend einer 48 %-igen Aldehydlösung. Für jeden Kubikcentimeter Salzsäure, den man zum Zurücktitrieren braucht, sind 0,048 g Formaldehyd in Abzug zu bringen. Wurden n ccm Normal-salzsäure verbraucht, so ist der Gehalt der Lösung = $48 - n \cdot 0,96$ % (Legler, Berl. Ber. **16**, 1333; Eschweiler, Berl. Ber. **22**, 1929, Ann. **258**, 97).

Wird bei der Titration aber Methylorange als Indikator angewendet (Lösekann, Berl. Ber. **22**, 1565), so tritt der vollständige Farbumschlag erst ein, nachdem ausser dem freien Ammoniak auch das schwachbasische Hexamethylenamin in Chlorhydrat umgewandelt worden ist. Der Gehalt der Lösung an Formaldehyd beträgt dann für die vorstehend erwähnten Mengenverhältnisse und bei Verbrauch von n ccm Salzsäure = $64 - n \cdot 1,28$ %.

A. Trillat (C. r. **116**, 891) führt den Aldehyd durch gemessenes, überschüssiges Ammoniak in $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ über, bläst den Ueberschuss des Ammoniak ab und titriert es im Destillat.

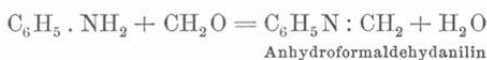
M. Klar (Pharm. Ztg. **1895**, 438) verfährt folgendermaassen. In einem mit gut schliessendem Glasstopfen versehenen Normalkolben von 250 ccm werden 60 ccm vorher gut durchgeschütteltes Normalammoniak (= 1,0200 g NH_3) und dann 5 ccm Formaldehyd gegeben, umgeschüttelt und 3—4 Stunden bei Seite gestellt. Nach dieser Zeit schüttelt man abermals, um das über der Flüssigkeit stehende Ammoniakgas wieder zur Absorption zu bringen, lüftet dann vorsichtig den Stopfen, giebt schnell 20 ccm Normalsäure hinzu, füllt nun mit Wasser auf 250 ccm auf. In Theilportionen wird dann unter Zusatz eines, höchstens zwei Tropfen Rosolsäurelösung (resp. Lackmus) mit Normalnatronlauge (oder besser $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge) der Ueberschuss der Säure bestimmt; die gefundenen Kubikcentimeter mit 10 multiplicirt geben die zum Zurück-

¹⁾ S. auch Clowes, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **1899**, 2841; ferner J. Wolff, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **1900**, Heft 2, S. 87.

titriren nöthigen Kubikcentimeter Normalnatron an, woraus sich der Formaldehydgehalt leicht berechnen lässt. Die Titration nimmt man am besten in einer kleinen weissen Porzellanschale vor, da der Farbumschlag weit schärfer hervortritt als im Becherglas. Da Formaldehyd wohl selten neutral, sondern meist etwas sauer angetroffen wird, so empfiehlt sich ferner, in einem zweiten Versuche mit Normalnatronlauge und Phenolphthalein die Säuremenge zu bestimmen und von dem Resultate in Abzug zu bringen. Dieses Verfahren bietet den Vortheil, mit einem Ammoniak von ganz bestimmtem Gehalte zu arbeiten, nur Spuren von NH_3 dabei zu verlieren und beim Titriren viel kleinere Flüssigkeitsmengen zu haben und infolgedessen mit kleinstem Indikatorzusatz einen viel schärferen Umschlag zu erhalten. (S. auch Th. Salzer, Pharm. Ztg. 1895, 157.)

2. Zu einer wässerigen Lösung von 3 g Anilin in 1 l destillirten Wassers lässt man tropfenweise und unter fortwährendem Schütteln 2 ccm der zu prüfenden Formaldehydlösung zutropfen. Nach 48-stündigem Stehen sammelt man den Niederschlag auf einem gewogenen Filter (im Filtrat muss überschüssiges Anilin nachweisbar sein), trocknet bei 40° und wiegt.

Aus der Gleichung:



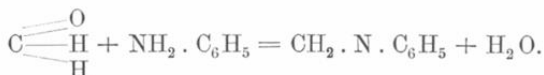
ist der Gehalt an Formaldehyd zu berechnen (Trillat, C. r. 116, 891).

M. Klar (Pharm. Ztg. 1895, 548) benutzt die Bildung von Anhydroformaldehydanilin zu einer titrimetrischen Methode, die allerdings vor dem Ammoniakverfahren keinen Vorzug aufweist.

3 g reinstes Anilin werden in 1000 ccm Wasser gelöst und zunächst bestimmt, wieviel ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure zur Sättigung von 10 ccm der Anilininlösung erforderlich sind. 10 ccm dieser Lösung werden zu diesem Zwecke in ein Becherglas gegeben, einige Tropfen Kongolösung (1:1000) zugesetzt und nun unter Umrühren so lange $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure zufließen gelassen, bis die rothe Farbe in ein stark blaustichiges Violett übergegangen ist. Diesen Moment erkennt man daran, dass ein weiterer geringer Ueberschuss die Farbe nicht mehr verändert und erst bei viel grösserem Ueberschuss ein Umschlag ins rein Blaue eintritt. (Man kann auch Kongopapier anwenden.) Aus der verbrauchten Anzahl Kubikcentimeter berechnet man den thatsächlichen Anilingehalt der Lösung. 1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-HCl = 0,0093 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

Nun giebt man in einen Normalkolben von 500 ccm Inhalt 400 ccm der titrirten Anilininlösung, lässt dann tropfenweise unter Schütteln 1 ccm der zu untersuchenden Formaldehydlösung aus einer Bürette zufließen

und füllt dann bis zur Marke 500 ccm auf. Nach einiger Zeit der Ruhe filtrirt man durch ein trockenes Filter in ein trockenes Kölbchen einen aliquoten Theil ab und bestimmt genau wie oben in je 50 ccm dieses Filtrates mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure das überschüssige Anilin. Diese Zahl subtrahirt man von dem ursprünglich zugegebenen Anilinquantum und erhält in der Differenz diejenige Anilinmenge, welche mit dem Formaldehyd in Reaktion getreten ist. Daraus lässt sich leicht die Formaldehydmenge berechnen.



3. Nach Oskar Blank und H. Finkenbeiner (Berl. Ber. 1898, 2799) liefert die Ammoniakmethode ungenaue Resultate; man findet bei 20—40 %-iger Formaldehydlösung etwa 1,5 % zu wenig. Sie haben deshalb ein neues Verfahren ausgearbeitet, das auf der Oxydation von Formaldehyd mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung zu Ameisensäure und dem Zurücktitriren der nicht verbrauchten Natronlauge beruht.

3 g der zu prüfenden Formaldehydlösung (bei festem Formaldehyd 1 g) werden in einem Wägegläschen abgewogen und in 25 ccm (bei stärkerer als 45 %-iger Lösung 30 ccm) doppelt normaler Natronlauge, welche sich in einem hohen Erlenmeyer-Kolben befindet, eingetragen. Gleich darauf werden allmählich (in etwa 3 Minuten) 50 ccm reines Wasserstoffsuperoxyd¹⁾ von 2,5—3 % durch einen Trichter (um Verspritzen zu verhindern) hinzugefügt. Nach 2—3 Minuten langem Stehenlassen wird der Trichter mit Wasser²⁾ gut abgespült und die nicht verbrauchte Natronlauge mit doppelt normaler Schwefelsäure zurücktitriert. Als Indikator wurde Lackmustinktur³⁾ angewandt. Bei Bestimmung verdünnter als 30 %-iger Lösung muss man zur Vervollständigung der Reaktion etwa 10 Minuten nach Zugabe des Wasserstoffsuperoxyds stehen lassen.

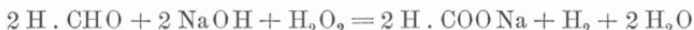
Der Procentgehalt an Formaldehyd wird direkt erhalten, indem man die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Natronlauge bei Anwendung von 3 g Formaldehyd mit 2, von 1 g festem Formaldehyd mit 6 multiplicirt.

¹⁾ Das Wasserstoffsuperoxyd ist auf Säuregehalt zu untersuchen und event. ein solcher in Rechnung zu ziehen.

²⁾ Bei genauen Bestimmungen ist darauf zu achten, dass das Wasser durch Auskochen vorher kohlensäurefrei gemacht wird.

³⁾ Bei Herstellung der Lackmustinktur müssen die rothvioletten Farbstoffe durch Ausziehen mit Alkohol entfernt werden, da sonst der Umschlag nicht scharf ist.

Die Reaktion verläuft unter ziemlich starker Selbsterwärmung und heftigem Aufschäumen im Sinne folgender Gleichung:



Vielleicht findet nebenher auch noch folgende Reaktion statt:



4. Nach Grützner (Arch. d. Pharmacie, Bd. 234, Heft 8, S. 634) reducirt Formaldehyd freie Chlorsäure, nicht aber chlorsaure Salze. Es geht aber auch die freie Chlorsäure nicht sofort in Chlorwasserstoffsäure über, sondern es bilden sich zunächst niedere Sauerstoffsäuren und dann entsteht durch weiteren Zerfall Chlor, welches die nebenbei sich bildende Ameisensäure in Kohlensäure und Salzsäure zerlegt. Ist jedoch Silberlösung zugegen, so verläuft der Reduktionsprocess nach folgender Formel:

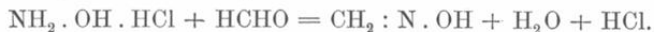


Durch weitere Versuche stellte Grützner fest, dass aus 1 Mol. KClO_3 durch 3 Mol. Formaldehyd 1 Mol. KCl bzw. AgCl entsteht.

Zur maassanalytischen Bestimmung verfährt er folgendermaassen: Annähernd 1 g KClO_3 werden in einer Glasstöpselflasche in 20–30 g Wasser gelöst, dann 50 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Silberlösung, 5 ccm der Formaldehydlösung und etwas Salpetersäure hinzugefügt. Man überbindet die Flasche mit Pergamentpapier und erwärmt unter zeitweiligem Umschütteln $\frac{1}{2}$ Stunde lang im lauwarmen Wasserbade. Nach dem Erkalten wird, ohne dass das gebildete Chlorsilber entfernt zu werden braucht, der Ueberschuss der Silberlösung unter Anwendung von Eisenalaun als Indikator mit $\frac{1}{10}$ N.-Rhodanammiumlösung zurücktitrirt. 1 ccm der $\frac{1}{10}$ N.-Silberlösung entspricht dem 10000. Theil von 3 Mol. Formaldehyd = 0,0090 g HCOH .

Durch Wägung des ausgeschiedenen Chlorsilbers kann man die maassanalytisch gewonnenen Resultate auf gravimetrischem Wege kontrolliren.

5. Formaldehyd setzt sich mit gelöstem salzsauren Hydroxylamin im Sinne folgender Gleichung um:



A. Brochet und R. Cambier (C. r. 120, 449) gründen auf diese Reaktion eine titrimetrische Methode, bei der als Indikator Methylorange angewendet wird, auf welches salzsaures Hydroxylamin neutral reagirt.

6. Eine quantitative kolorimetrische Bestimmung lässt sich nach Lebbin (Pharm. Ztg. 42, 18) in Verdünnungen von 1:100000 bis 1:1000000 analog der Nessler-Reaktion des Wassers mit einer Re-

sorcinnatronlösung (Bereitung s. S. 795) ausführen. Da aber bei starken Verdünnungsgraden keine stabilen Trübungen entstehen, so muss das Erhitzen mit der Resorcinlauge bei allen Vergleichsflüssigkeiten simultan ausgeführt werden. Je 5 ccm Resorcinlauge und der zu untersuchenden Flüssigkeit giebt man in gleich starke Probirgläser, schüttelt um, stellt sie gleichzeitig in ein gemeinsames Becherglas mit Glycerin und erhitzt.

7. Nach C. Neuberg¹⁾ versetzt man eine kalte, wässrige Lösung von reinstem (mehrfach umkrystallisirtem) salzsauren Dihydrazindiphenyl²⁾ langsam und unter beständigem Umrühren mit der formaldehydhaltigen Flüssigkeit und erwärmt im Verlauf einer Viertelstunde sehr allmählich auf 50–60°. Dann lässt man absitzen, filtrirt ohne weiteren Verzug am besten in einem Gooch-Tiegel an der Saugpumpe und wäscht das Hydrazon erst mit heissem Wasser, dann mit Alkohol und absolutem Aether und trocknet im Schrank bei 90°. Dabei muss der Tiegelinhalt seine hellgelbe Farbe bewahren. Nur dann und bei gehöriger Verdünnung erhält man brauchbare Resultate. Letztere ist so zu wählen, dass die Lösung 1–2 Theile Formaldehyd auf 1000 Theile Wasser enthält. (Zusammensetzung des Hydrazon s. S. 796.)

Dieser Methode kann man sich mit Vortheil bedienen, wenn man den Formaldehyd in Gemischen mit beliebigen Aldehyden, Ketonen oder Säuren etc. quantitativ bestimmen will, wo die titrimetrischen Methoden versagen. In diesen Fällen setzt man vor Zugabe des p-Dihydrazinodiphenylchlorhydrats zu der zu prüfenden Flüssigkeit das gleiche bis doppelte Volumen absoluten Aethyl- oder besser Methylalkohols, je nach der Menge anderer Bestandtheile, und verfährt im Uebrigen wie für reine Aldehydlösungen angegeben ist.

Sind ausser Formaldehyd keine auf das Hydrazinsalz, Jod und Thiosulfat wirkenden Körper zugegen, so kann man den Aldehyd auch titrimetrisch bestimmen, indem man in der vom Methylendiphenyldihydrazon durch Filtration getrennten Flüssigkeit das nicht verbrauchte Hydrazin nach der Methode von E. v. Meyer³⁾ mittelst Jod und Thiosulfat zurücktitirt. Doch muss man auch hierbei sehr grosse Verdünnungen anwenden, weshalb die Methode von Blank und Finkenbeiner (s. oben S. 799) den Vorzug verdient.

Der Formaldehyd wird in der Farbenindustrie gebraucht zur Herstellung von Diphenylmethanderivaten (Auramin), von Triphenylmethanfarbstoffen (Neufuchsin, Formylviolett, Helvetiablau, Aurintrikarbon-säure) und von einigen Farbstoffen der Akridinreihe.

¹⁾ Berl. Ber. 1899, 1963.

²⁾ Dasselbe muss sich in Wasser ohne Rückstand lösen.

³⁾ Journ. prakt. Chem. 36 (II), 115.

10. Phosgen (Chlorkohlenoxyd) COCl_2 .

Chlorkohlenoxyd wird zur Darstellung des Michler'schen Ketons, von Krystallviolett, einiger Azofarbstoffe u. a. m. gebraucht und in der Regel in den Farbenfabriken selbst bereitet. Doch kommt es auch in Bomben oder (bei kleineren Mengen) in Form einer Toluollösung in den Handel.

Zu seiner Gewinnung leitet man ein Gemisch aus gleichen Molekülen Chlor und Kohlenoxyd über Thierkohle.

Phosgen bildet eine erstickend riechende Flüssigkeit von 1,432 spec. Gew. bei 0° , die bei $8,2^\circ$ siedet. Es ist sehr leicht löslich in Benzol, Eisessig und wird von kaltem Wasser langsam, von heissem rasch unter Bildung von CO_2 und HCl zersetzt.

Es soll kein Chlor enthalten; demgemäss darf beim Versetzen mit Jodkalium höchstens eine schwache Gelbfärbung, nicht aber eine Ausscheidung brauner Flocken (Jod) auftreten.

11. Jod.

Das Jod kommt hauptsächlich in zwei Formen in den Handel. Das gewöhnliche rohe Jod bildet graphitartige graue Klumpen von krystallinischer Textur, das reinere resublimirte Jod graue glänzende Blättchen. Das Jod wird in der Farbentechnik zur Darstellung blauschichtiger Eosine benutzt.

Die vollkommene Flüchtigkeit, sowie die Löslichkeit in Alkohol und Jodkaliumlösung werden häufig als Merkmale der Reinheit angesehen, bieten jedoch keine genügende Garantie, da das rohe Jod häufig Chlorjod, Jodcyan und andere flüchtige Verbindungen enthält. Bei den meisten Jodsorten wird man stets zur quantitativen Bestimmung durch Titration mit unterschwefligsaurem Natron oder Arsenigsäurelösung schreiten müssen.

Man stellt den Titer in bekannter Weise entweder auf reines Jod oder arsenige Säure. Für die Untersuchung löst man etwa 10 g der fein zerriebenen Durchschnittsprobe unter Zusatz der doppelten Menge von reinem Jodkalium zum Liter auf und nimmt etwa 50 ccm für die Analyse. Man fügt thioschwefelsaures Natron oder Arsenigsäurelösung im Ueberschuss hinzu und titirt darauf unter Zusatz von Stärkekleister mit $\frac{1}{10}$ Jodlösung bis zur schwachen Blaufärbung zurück.

12. Brom.

Dunkelrothbraune, bei 63° siedende und schon bei gewöhnlicher Temperatur sich verflüchtigende Flüssigkeit, welche in der Kälte zu bei

— 7,3° schmelzenden, metallisch glänzenden Blättchen erstarrt. Sein spezifisches Gewicht beträgt 2,97 bei 0°. In Wasser löst es sich schwierig, leicht in Eisessig und Aether.

Das technische Brom ist meist nahezu rein und kann ohne weitere Untersuchung angewandt werden. Es dient in der Farbentechnik zur Darstellung des Bromäthyls, sowie zur Herstellung der bromirten Fluoresceine (Eosin etc.).

Der bei weitem grösste Theil des Broms wird aus den Stassfurter Mutterlaugensalzen durch Destillation derselben mit Braunstein und Schwefelsäure abgeschieden.

13. Zinkstaub¹⁾.

Der bei der hüttenmännischen Gewinnung des Zinks als Nebenprodukt abfallende Zinkstaub ist ein Gemenge, welches neben metallischem Zink wechselnde Mengen von Zinkoxyd nebst kleinen Mengen von Blei, Kadmium, Arsen etc. enthält. In der Farbentechnik findet er als sehr energisches Reduktionsmittel vielfache Verwendung.

Da das metallische Zink der einzige wirksame Bestandtheil ist, so ist eine Bestimmung desselben für die Beurtheilung seines Werthes durchaus nothwendig. Für diese giebt es verschiedene Wege.

1. Methode von R. Fresenius. Derselbe schlägt vor, den Zinkgehalt aus dem Volumen des mit Säuren entwickelten Wasserstoffs zu bestimmen, Beilstein und Jawein bildeten diese Methode weiter aus.

Ein besonderer Apparat dafür ist von Fr. Meyer beschrieben worden (Ztschr. f. angew. Ch. 1894, S. 131, 435). Man kann dazu aber auch das Azotometer (Bd. I, S. 116), das Nitrometer mit Anhängefläschchen (Bd. I, S. 128) oder das Gasvolumeter (Bd. I, S. 130) benutzen. Ein einfacher Apparat dafür ist von O. Bach beschrieben worden (Ztschr. f. angew. Ch. 1894, 291).

In allen diesen Fällen erfährt man zunächst das Volumen des entwickelten Wasserstoffs, das zunächst in bekannter Weise auf 0°, 760 mm Druck und Trockenheitszustand reducirt wird. Bei Annahme des Gewichts 0,08958 g für 1 l Wasserstoff und 32,5 für das Atomgewicht des Zinks muss man die gefundene Zahl von ccm Wasserstoff mit 0,00291135 multipliciren, um das Gewicht des verbrauchten Zinks in g zu finden.

2. Bequemer ist entschieden das von Drewsen²⁾ eingeschlagene Verfahren, welches auf der Thatsache beruht, dass das fein zertheilte

¹⁾ Vgl. Bd. II, S. 319.

²⁾ Z. anal. Ch. 1880, 50.

metallische Zink eine Lösung von Chromsäure (Kaliumbichromat und Schwefelsäure) ohne Wasserstoffentwicklung nach der Gleichung:



reducirt. Beschreibung derselben Bd. II, S 319.

Zu bemerken ist, dass diese, wie alle Methoden, welche auf einer Bestimmung der Reduktionsfähigkeit des Zinkstaubs basiren, durchaus nicht den Gehalt an metallischem Zink richtig angiebt.

Das vorhandene Kadmium und Eisen wirken ebenfalls reducierend auf die Chromsäure und werden hier stets mitbestimmt, da aber der Handelswerth des Zinkstaubs allein durch seine reducirende Wirkung repräsentirt wird, ist dieses ziemlich gleichgültig.

G. Klemp (Ztschr. f. analyt. Ch. 29, 253) empfiehlt, den Zinkstaub durch Kochen mit einer gestellten alkalischen Lösung von Kaliumjodat zu ermitteln.

Durch Bestimmung des beim Ansäuern ausgeschiedenen Jods er giebt sich die Menge des reducirten Jodats und die des in Wirkung getretenen Zinks. Der Umstand, das hier das ausgeschiedene Jod vor der Titration abdestillirt werden muss, macht die Methode wenig handlich. Der Gehalt des im Handel befindlichen Zinkstaubs an wirksamem Zink beträgt häufig 98—99 %.

14. Chlorzink [Zn Cl_2].

Das wasserfreie Chlorzink bildet harte zusammengeschmolzene Stücke oder trockene pulverige Massen. Es zieht aus der Luft rasch Feuchtigkeit an und zerfliesst zu einer dicklichen, sehr ätzenden Flüssigkeit. Mit Wasser übergossen, erhitzt es sich stark und löst sich schon in etwa 0,3 Theilen zu einem Syrup.

Das feste Chlorzink dient in der Farbentechnik als wasserentziehendes Mittel, z. B. bei der Darstellung des Tetramethyldiamidobenzophenons und des Krystallvioletts. Häufig enthält es eine mehr oder weniger grosse Menge von Zinkoxychlorid, welches sich beim Eindampfen der Zinkchloridlösung durch partielle Zersetzung bildet. Man erkennt diesen Gehalt an der Ausscheidung von Zinkoxyd, welche das Produkt beim Auflösen in Wasser giebt. Da diese Verunreinigung für manche Zwecke lästig ist, so ist das Produkt in dieser Hinsicht zu prüfen. Man kann im Allgemeinen verlangen, dass eine Lösung von 1 Th. Chlorzink in 10 Th. Wasser noch klar bleibe.

Zur quantitativen Bestimmung löst man 10 g der zu untersuchenden Waare in 100 ccm Wasser und lässt unter Umrühren so lange Normalsäure zufließen, bis die trübe Lösung klar wird. Zur schärferen

Erkennung der Endreaktion kann auch Methylorange als Indikator angewendet werden. 1 ccm Normalsäure zeigt $\frac{1000}{1035}$ % Zinkoxychlorid an.

Bleibende Trübung oder gar ein schwerer Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst, weist auf Bleigehalt hin.

Man untersucht ferner die Reaktion, ermittelt den Wassergehalt durch Glühen im Porzellantiegel und prüft qualitativ auf Schwefelsäure, Salpetersäure, Eisen und Blei.

In eine ammoniakalische Lösung wird Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Fällung der Metalle eingeleitet, das Filtrat eingedampft und gegläht. Ein etwa verbleibender Rückstand wird auf Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium und ähnliche Verunreinigungen untersucht.

Das Chlorzink wird ausserdem häufig in Lösung angewandt und dient in dieser Form hauptsächlich, um gewisse Farbstoffe, z. B. Methylenblau, in Form von Zinkdoppelsalzen aus Lösungen abzuscheiden.

Die für diesen Zweck nöthigen Chlorzinklösungen werden gewöhnlich direkt durch Auflösen von Zinkabfällen in Salzsäure dargestellt.

Eine Tabelle der spec. Gewichte von Chlorzinklösungen findet sich Bd. II, S. 368.

15. Eisenchlorid.

In der Technik kommt nur das wasserhaltige Eisenchlorid ($\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$) zur Verwendung. Es bildet gelbbraune Krusten, welche an feuchter Luft zerfliessen und sich ziemlich klar in Wasser lösen sollen. Die Lösung ist gelbbraun gefärbt, reagirt sauer und besitzt einen zusammenziehenden Geschmack.

Eine Verunreinigung mit Eisenchlorür verräth sich durch die blaue Färbung, welche die Lösung des Produkts mit Ferricyankalium giebt. Auf Salpetersäure ist darin nach den gewöhnlichen Methoden zu prüfen.

Das Eisenchlorid dient für die Farbentechnik als Oxydationsmittel, z. B. bei der Darstellung des Helvetiablaus, zur Bereitung einer Malachitgrünmarke (wahrscheinlich Eisendoppelverbindung), zur Zersetzung der Violettkupferverbindung u. a. m.

Da es ein billiges Produkt ist und man keine grossen Anforderungen an seine Reinheit stellt, so begnügt man sich gewöhnlich mit der qualitativen Prüfung. Für Lösungen giebt das spec. Gewicht genügenden Anhalt. Für diese Berechnung genügt die Tabelle von Franz, Bd. II, S. 362.

Handelt es sich um eine genaue quantitative Bestimmung, so ermittelt man zunächst das Eisen, welches in Form von Chlorür zu-

gegen ist durch Titration mit Chamäleonlösung; in einer anderen Probe wird der Gesamtiseengehalt in analoger Weise bestimmt, nachdem vorerst das Eisenchlorid durch Behandlung mit Zink und Schwefelsäure reducirt worden. Die Differenz entspricht dem als Chlorid vorhandenen Eisen.

16. Bleisuperoxyd [PbO_2]¹⁾.

Das Handelsprodukt stellt ein dunkelbraunes Pulver oder eine braune Paste dar und kann z. B. durch Behandeln einer Bleiacetatlösung mit Chlorkalklösung dargestellt werden.

Je nach den Arbeitsbedingungen gewinnt man das Produkt als lockere oder mehr kompakte Masse, die entsprechend der verschiedenen physikalischen Beschaffenheit, sich bei den Oxydationsvorgängen nicht durchwegs gleichartig verhält. Die Erfahrung muss lehren, welcher Qualität im einzelnen Falle der Vorzug einzuräumen ist.

Auf Verunreinigungen wird folgendermaassen geprüft. Eine Probe von einigen Gramm wird mit der 10- bis 12-fachen Wassermenge und etwas verdünnter Salpetersäure gekocht und filtrirt. Ein Theil des Filtrates darf mit Silbernitratlösung keine Trübung geben (Abwesenheit von Chlorid), ein anderer Theil wird eingedampft und darf keinen Rückstand zeigen. Ein allfälliger Rückstand wird auf Calcium und Blei geprüft. Zum Nachweis von Schwefelsäure erwärmt man eine Probe mit einer concentrirten Lösung von Natriumbikarbonat, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Salzsäure im Ueberschuss und mit Chlorbaryum. Eine andere Probe wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Masse nach dem Erkalten mit Wasser und einer neuen Menge der zu untersuchenden Substanz behandelt. Färbt sich die Lösung roth, so ist Mangan vorhanden.

Zur Werthbestimmung werden 3–4 g Pulver oder ca. 10 g Paste abgewogen, mit 100 ccm Halbnormaloxyalsäure, 150 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) und (zum Nachspülen) destillirtem Wasser in einem Literkolben durch 1-stündiges Schütteln zersetzt. Man verdünnt auf 1 l, filtrirt und titirt in 250 ccm, die mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure und etwas destillirtem Wasser versetzt sind, die überschüssige Oxalsäure durch $\frac{1}{5}$ Chamäleonlösung zurück. — Bleisuperoxyd wird zur Oxydation von Leukobasen (Tetramethyldiamidotriphenylmethan) u. a. m. verwendet.

17. Zinnchlorür (Zinnsalz).

Das wasserhaltige Zinnchlorür ($\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$), welches allein in der Technik zur Verwendung kommt, bildet durchsichtige, in Wasser sehr leicht lösliche und an feuchter Luft zerfliessliche Krystalle. Das

¹⁾ Vergl. auch **Bd. I**, S. 129.

Zinnchlorür oxydirt sich an der Luft ziemlich rasch, indem es sich theilweise in Chlorid, theilweise in ein Oxychlorid verwandelt. Es scheidet alsdann beim Auflösen in Wasser reichlich Zinnoxid aus. Reines Zinnchlorür soll sich klar in luftreinem Wasser lösen, doch darf man an ein technisches Produkt kaum so hohe Anforderungen stellen.

Ein beliebtes Verfälschungsmittel für Zinnsalz ist Magnesiumsulfat, welches sich im Ansehen wenig davon unterscheidet. Es ist daher mittelst Chlorbaryum auf einen stärkeren Schwefelsäuregehalt zu prüfen. Fällt man eine Probe mit Schwefelwasserstoff aus, so soll das Filtrat beim Verdampfen keinen erheblichen Rückstand hinterlassen.

Den wirklichen Gehalt an Zinnchlorür ermittelt man am besten durch Titration mit $\frac{1}{10}$ Jodlösung in weinsäurehaltiger, mit Natriumbicarbonat übersättigter Lösung.

Zur Beurtheilung seines Werthes ist eine Zinnbestimmung, mit Berücksichtigung der möglichst klaren Löslichkeit, der sicherste Weg.

Nach A. Fränkel¹⁾ wird die salzsaure Lösung mit überschüssigem Kaliumbichromat versetzt, dann Jodkalium zugefügt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titirt.

Eine Tabelle über das spec. Gewicht von Zinnchlorürlösungen findet sich Bd. II, 374.

18. Zinnchlorid.

Das wasserhaltige Zinnchlorid ($\text{Sn Cl}_4 + 5 \text{ H}_2 \text{ O}$) bildet eine zerfliessliche Salzmasse und ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich. Es wird hauptsächlich in der Färberei als ein äusserst wichtiges Beiz- und Beschwerungsmittel angewandt. Es soll frei von Zinnchlorür sein und darf daher eine Quecksilberchloridlösung nicht trüben.

Für eine genaue Werthbestimmung ist auch hier die Bestimmung des Zinngehalts das wichtigste Mittel. Da es jedoch meistens in Lösungen angewandt wird, so begnügt man sich gewöhnlich damit, das spec. Gewicht zu bestimmen, aus welchem man den Gehalt nach der Bd. II, S. 375 mitgetheilten Tabelle berechnen kann.

19. Arsensäure.

Die Arsensäure, wie sie in der Farbentechnik zur Verwendung kommt, bildet eine syrupdicke, wässrige Lösung von einem spec. Gewicht von 1,85–2,0. Ihr Gehalt an $\text{As}_2 \text{ O}_5$ schwankt zwischen 60 und 70 %. Am häufigsten wird eine Säure von etwa 63 % Gehalt angewandt, welche ein spec. Gewicht von gegen 1,95 besitzt.

¹⁾ Mith. d. technol. Gewerbe-Mus., Wien 1892, 223.

Die Arsensäure dient fast ausschliesslich für den Fuchsin-schmelz-process, wird aber nicht mehr so häufig verwendet. Ihre Beschaffenheit ist für diese Anwendung von grosser Wichtigkeit. Sie soll vor Allem frei von Salpetersäure sein, welche hier leicht durch die gewöhnlichen Erkennungsmethoden nachgewiesen werden kann. Ausserdem darf sie höchstens 0,5—1 % arsenige Säure enthalten. Letztere lässt sich leicht in der durch Natriumbikarbonat abgestumpften Säure durch $\frac{1}{10}$ Jodlösung messen. Sie soll ferner beim Uebersättigen mit Ammoniak ziemlich klar bleiben. Ein starker Niederschlag deutet auf das Vorhandensein von Kalk, welcher sich häufig in der käuflichen Arsensäure in Form des sauren Arseniats vorfindet.

Man begnügt sich in der Regel damit, stets eine Arsensäure von demselben spec. Gewicht anzuwenden, von deren annähernder Reinheit man sich durch qualitative Prüfung überzeugt. Eine brauchbare Tabelle für die Berechnung des Arsensäuregehalts aus dem spec. Gewicht war bisher noch nicht bekannt. Eine von H. Schiff zusammengestellte Tabelle umfasst nur die spec. Gewichte von 1 bis etwa 1,7 und ist deshalb für vorliegenden Zweck nicht brauchbar.

Für den speciellen Zweck dürfte die nachstehende, von R. Nietzki aufgestellte Tabelle ausreichen, obwohl dieselbe nicht in allen Stücken auf grosse Genauigkeit Anspruch macht.

Spec. Gewicht bei 16°	Gehalt an As ₂ O ₅ %	Spec. Gewicht 16°	Gehalt an As ₂ O ₅ %
1.761	56.5	2.003	66.5
1.781	57.4	2.071	67.7
1.803	58.3	2.112	68.9
1.826	59.2	2.157	70.2
1.850	60.1	2.205	71.7
1.875	61.1	2.257	72.9
1.903	62.1	2.314	74.3
1.932	63.5	2.364	75.5
1.964	64.2	2.446	77.4
1.997	65.3		

Da es häufig vorgekommen ist, dass das spec. Gewicht der Arsensäure durch Zusatz von Natriumarseniat aufgebessert wurde, so ist vor Allem auf ihre fast vollkommene Flüchtigkeit Werth zu legen. Man versetzt die Säure zweckmässig mit etwas reinem Zucker und erhitzt zu starkem Glühen. Reine Arsensäure darf keinen erheblichen Rückstand hinterlassen.

20. Rauchende Schwefelsäure.

Vergl. darüber die ausführlichen Angaben Bd. I, S. 328 ff.

21. Phosphoroxychlorid [P O Cl_3].

Phosphoroxychlorid wird dargestellt durch Destillation von 1 Th. entwässerter Oxalsäure mit 2 Th. Phosphorpentachlorid oder durch Behandeln von Phosphortrichlorid mit Kaliumchlorat.

Es bildet eine farblose, lichtbrechende, bei 110° siedende Flüssigkeit von 1,7 spec. Gewicht.

Auf seine Reinheit wird durch Bestimmung des spec. Gewichts und durch fraktionirte Destillation geprüft.

Phosphoroxychlorid wird bei der Darstellung von Viktoriablau, Nachtblau und anderer Farbstoffe gebraucht.

22. Ammoniakflüssigkeit.

Die in der Farbentechnik zur Verwendung kommende Ammoniakflüssigkeit ist von sehr verschiedener Stärke und Reinheit. Das rohe Produkt, wie es bei der Gasfabrikation als Nebenprodukt gewonnen wird, ist meist durch brenzliche Bestandtheile stark verunreinigt, welche sich nach dem Neutralisiren mit Säuren durch den Geruch verrathen. Ein schwefelhaltiges Ammoniak ist für die meisten Zwecke zu verwerfen. Man weist den Schwefelgehalt leicht durch Bleilösung nach. Für die quantitative Bestimmung des Ammoniaks genügt in den meisten Fällen das spec. Gewicht. Wo es auf grössere Genauigkeit ankommt, ist jedoch die alkalimetrische Titration vorzuziehen. Die Analyse der Ammoniakflüssigkeit und Ammoniaksalze ist Bd. II, S. 681 ff. ausführlich beschrieben.

23. Natriumnitrit [Na NO_2].

Die Werthbestimmung des Natriumnitrits kann nur Rücksicht auf das wirkliche Na NO_2 nehmen; das stets daneben vorhandene Na NO_3 ist für die Zwecke der Farbenfabrikation werthlos. Aus diesem Grunde sind hier die Methoden für Bestimmung des Gesamtstickstoffs (durch das Nitrometer oder sonstwie) unanwendbar. Praktisch angewendet wird heute wohl nur die Chamäleonmethode und die Sulfanilsäuremethode.

Lunge¹⁾ hat diese Methoden in ihren verschiedenen Abänderungen mit einander verglichen und folgende Ergebnisse erhalten. Die ursprüngliche von Feldhaus, wonach man die Chamäleonlösung in eine

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 629.

angesäuerte Lösung von Natriumnitrit einlaufen lässt, bis die rothe Farbe stehen bleibt, führt unausbleiblich zu Verlusten durch Zersetzung von salpetriger Säure zu NO und NO₃H, wobei ein Theil des Stickoxyds verloren geht, wie schon der Geruch anzeigt. Daher fallen die Resultate ganz ungleich und erheblich zu niedrig aus. Richtige Resultate werden dagegen erhalten, wenn man nach der von Lunge schon 1877 vorgeschriebenen Methode (vergl. Bd. I, S. 305) so verfährt, dass man die Salpetrigsäurelösung, in diesem Falle eine wässrige Lösung von Natriumnitrit, in eine bestimmte Menge von Chamäleonlösung einlaufen lässt, die mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und auf 40 bis 50° erwärmt ist, wobei man natürlich langsam einlaufen und gut umschütteln muss; das Ende der Reaktion ist eingetreten, sobald die Rosafarbe eben verschwunden ist. Man verwendet z. B. 20 ccm einer Halbnormal- (oder 100 ccm einer $\frac{1}{10}$ N.-) Chamäleonlösung, mit Schwefelsäure angesäuert und wie oben erwärmt und lässt eine Lösung von 1 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser aus einer Bürette einlaufen, bis eben Entfärbung eingetreten ist. Eine genau halbnormale Chamäleonlösung verbraucht pro Kubikcentimeter $\frac{69 \times 0,004}{16} = 0,01725$ g wirkliches

NaNO₂, also 20 ccm des Chamäleons 0,3450 g NaNO₂ oder 34,50 ccm einer 1 %-igen Lösung von chemisch reinem Natriumnitrit. Hat man in Wirklichkeit n ccm der Nitritlösung gebraucht, so ist der Procentgehalt des Nitrits = $\frac{3450}{n}$ NaNO₂. Die Methode ist auf +0,1% genau.

Ebenso genau ist die Methode von Kinnicutt (Proc. Amer. Acad. 1883, 275). Man lässt $\frac{1}{10}$ N.-Chamäleonlösung langsam in neutrale Natriumnitritlösung bis zur bleibenden Rothfärbung einfließen, setzt dann einige Tropfen Schwefelsäure, dann Ueberschuss von Chamäleon zu, säuert stark an, erhitzt zum Sieden und titirt das überschüssige Chamäleon mit $\frac{1}{10}$ N.-Oxalsäure zurück. Gegenüber der Methode von Lunge ist sie umständlicher, ohne genauer zu sein.

In Farbenfabriken ist vielfach eine Methode üblich, wobei man den Diazotirungsprocess im Kleinen nachahmt, indem man Natriumnitritlösung in mit Eis gekühltes Anilin einfließen lässt, bis Jodkaliumstärkepapier gebläut wird. Von G. Schultz (Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl. IV, 131) wird statt des Anilins eine Lösung von sulfanilsaurem Natron verwendet. Wie Lunge a. a. O. durch eingehende Versuche gezeigt hat, ist diese Methode in beiden erwähnten Formen nicht nur ungleich umständlicher als die Chamäleonmethode, sondern sie giebt auch so weit von einander und von der Wahrheit abweichende (um 8—9% zu niedrige) Resultate, dass sie als vollkommen unbrauchbar bezeichnet werden muss, ohne dass sie doch (wie man etwa annehmen könnte) dem

Betriebschemiker eine empirische Probe für jeden Einzelfall im Grossen erspart.

Technisches Natriumnitrit pflegt 97 bis 98 % Na NO_2 zu enthalten.

24. Kaliumbichromat $[\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7]$.

Das Kaliumbichromat ist ein äusserst wichtiges Oxydationsmittel und findet namentlich in grossen Mengen für die Alizarinfabrikation Verwendung, wo es zur Ueberführung des Anthracens in Anthrachinon dient. Ueber seine Analyse u. s. w. vergl. Bd. II, S. 365.

25. Natriumbichromat $[\text{Na}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7]$.

Das Kaliumbichromat wird gegenwärtig immer mehr durch das wohlfeilere und viel leichter lösliche Natriumbichromat verdrängt. Dasselbe bildet kleine, leichtlösliche, rothgelbe Krystalle, welche an der Luft leicht feucht werden (Bd. II, S. 366).

Da dieses Salz noch weniger Garantie für seine Reinheit bietet als das Kaliumbichromat, ist hier stets eine Chromsäurebestimmung nach der Bd. II, S. 364 beschriebenen Methode vorzunehmen.

Zweite Abtheilung.

Die Farbstoffe.

Allgemeines.

Die im Laboratorium vorkommenden Untersuchungen von fertigen Farbstoffen können zweierlei Art sein:

1. Ein seiner Natur und Abstammung nach unbekannter Farbstoff soll auf seine chemische Zusammensetzung und Konstitution hin untersucht und dessen Darstellung ermittelt werden.

2. Ein gegebenes Erzeugniss ist auf seinen Färbewerth, bezw. auf Nuance, Färbekraft, Reinheit und Echtheit zu untersuchen.

Auch im ersten Falle wird man zunächst das Verhalten des Farbstoffes zur Faser bezw. dessen Färbeeigenschaften festzustellen trachten, weil damit bereits wichtige Anhaltspunkte für die Erkennung des Körpers zu gewinnen sind; erst dann betritt man den Weg der ausführlichen Untersuchung (s. unten).

Zur Kontrolle der Fabrikate in den Farbenfabriken und für die Werthbestimmung der Handelswaare greift man beinahe aus-

nahmslos zum quantitativen Probefärben gegen ein bekanntes Vergleichsobjekt, den sog. „Typ“. Alle sonstigen, zu diesem Zweck gemachten Vorschläge, z. B. das Titiren mit thioschwefelsaurem Natron oder Chlorkalklösung, die Anwendung von kolorimetrischen Methoden u. s. w. sind für die Praxis werthlos¹⁾.

Die von den Fabriken in den Handel eingeführten Farbstoffe sind nur in vereinzeltten Fällen reine chemische Verbindungen. Gewöhnlich enthalten sie grössere oder kleinere Mengen eines indifferenten Verdünnungsmittels, z. B. Kochsalz, Glaubersalz, Dextrin, Zucker etc. Ein Gehalt an ersterem kann von der Fabrikation herrühren; es ist in mehr oder minder grossen Quantitäten bei allen Produkten anzutreffen, zu deren Ausfällung Kochsalz verwendet wurde. Sehr oft aber wird es, gleich den anderen oben genannten Substanzen, den Erzeugnissen absichtlich beigemischt. Solche Zusätze haben durchaus nicht den Charakter von Verfälschungen, sondern erweisen sich, wie gleich gezeigt werden soll, aus verschiedenen Gründen als nothwendig. In der Fabrikation fallen die einzelnen Partien nicht immer in gleicher Stärke und Reinheit aus; das Produkt ist oftmals etwas farbreicher, ein andermal dagegen farbärmer. Der Konsument verlangt nun aber von dem Fabrikanten eine durchaus gleichmässige Waare. Er will genau wissen, wieviel er von derselben auf eine gewisse Quantität Wolle, Seide etc. nöthig hat, um einen bestimmten Farbenton zu erreichen. Dem Fabrikanten bleibt demnach nichts anderes übrig, als die schwächste, aus der Fabrikation hervorgehende Partie als Typ zu benutzen, stärker ausfallende Operationen dagegen durch Hinzumischung eines indifferenten Vehikels auf die Normalstärke zu bringen. Noch weitere Verdünnung erleiden die Farbstoffe häufig, wenn sie in den Kleinhandel, namentlich nach dem Orient übergehen.

Solche Produkte, die mit Rücksicht auf ihre eigenartige Verwendung billig und nicht allzu farbreich sein sollen, enthalten oft nur wenige Procente an Farbstoff.

Manchmal, namentlich bei ganz theuren Erzeugnissen von hohem Färbevermögen, verlangt der Konsument eine wohlfeilere, wenn auch farbärmere Waare, die ihm nicht zu vermeidende Verluste beim Abwiegen durch die Arbeiter u. s. w. weniger fühlbar werden lässt.

Unter solchen Umständen ist es nun durchaus nöthig, dass sowohl Käufer als Verkäufer den Farbstoffgehalt der Produkte vergleichend feststellen können.

¹⁾ Das Gleiche gilt von der G. Ullmann'schen Prüfungsmethode für basische Farbstoffe (Chem.-Ztg. **23**, 1899, 1014). S. auch Dr. A. Heinemann: Bemerkungen zu G. Ullmann's Prüfungsmethode (Chem.-Ztg. **24**, 1900, 58).

Bevor das eigentliche quantitative Färben eingehend besprochen werden kann, ist es nöthig, die Umstände kennen zu lernen, unter denen sich die verschiedenen Farbstoffe auf der Faser fixiren.

Im Allgemeinen zeigen die Theerfarbstoffe ein direktes Vereinigungsbestreben zu der thierischen Faser, somit zu Wolle und Seide. Der pflanzlichen Faser, z. B. Baumwollen- und Leinenfaser, geht diese Eigenschaft gegenüber vielen Farbstoffen ab. Diese bedarf besonderer Fixirungsmittel, z. B. von Gerbsäure, Thonerde, Zinnoxid etc., mit denen die Farbstoffe unlösliche Verbindungen, sog. „Lacke“ bilden. Einige Pflanzenfasern, z. B. die Jute, besitzen die Eigenschaft, die meisten Farbstoffe ohne solche Beizen zu fixiren. Andererseits giebt es auch viele Farbstoffe, welche sich ohne Beizen auf Baumwolle anfärben lassen.

Die Umstände, unter denen sich die Farbstoffe auf der thierischen Faser fixiren, sind ausserdem verschieden. So färben sich die meisten Farbstoffe, deren färbendes Princip das Salz einer organischen Base ist, nur im neutralen oder schwach essigsauen Bade aus. Der Zusatz einer Mineralsäure oder eines sauren Salzes verhindert das Anziehen an die Faser fast vollständig. Zu dieser Gruppe, welche wir als „basische Farbstoffe“ bezeichnen wollen, gehört das Rosanilin und ein grosser Theil seiner Derivate. Besitzt der Farbstoff als solcher dagegen den Charakter einer Säure, so ist für das Auffärben desselben die Gegenwart einer Mineralsäure oder eines sauren Salzes nöthig. Wir nennen diese Gruppe: „Säurefarbstoffe“. Hierher gehören die meisten Sulfosäuren, sowie die Phtaleinfarbstoffe. Einige Sulfosäuren, so z. B. die Monosulfosäure des Triphenylrosanilins, zeigen die Eigenschaft, sich in Form ihrer Salze in schwach alkalischer Lösung mit der Faser zu vereinigen. Es findet alsdann ein viel gleichmässigeres Durchdringen der Faser statt. In einem sauren Bade kommt dann schliesslich der Farbstoff erst zur vollen Entwicklung. Diese Farbstoffe werden als „Alkalifarbstoffe“ bezeichnet.

Eine vierte Gruppe bilden diejenigen Farbstoffe, welche niemals allein, sondern stets in Form ihrer meist charakteristischen Metalllacke auf der Faser fixirt werden.

Hierher gehören das Alizarin und seine Analogen, das Galloeyanin, das Coerulein, das Galloflavin und andere mehr.

Will man einen Farbstoff behufs seiner Werthbestimmung färben, so sucht man vorerst zu ermitteln, in welche jener Hauptgruppen derselbe gehört, und wählt nun einen Farbstoff von bekannter Stärke und möglichst gleicher Nüance als Typ.

Für diese qualitative, mehr nur orientirende Prüfung dienen folgende Anhaltspunkte.

Direkt ziehende Baumwollfarbstoffe. Ein Streifen Baumwollstoff oder ein kleines Garnsträngchen wird etwa 10—15 Minuten in einer mit ein wenig Seife oder Soda oder Natriumphosphat versetzten Lösung des Farbstoffes gekocht und darauf gespült. Die Baumwolle ist deutlich gefärbt und das Bad mehr oder weniger erschöpft. Verbleibt eine noch stark gefärbte Lösung, so wird ein zweiter, eventuell ein dritter Baumwollappen analog behandelt.

Basische Farbstoffe. Versetzt man die Lösung solcher Farbstoffe mit Tannin- und Natriumacetatlösung, so entstehen stark gefärbte Niederschläge; thierische Fasern werden in neutralem Bade in vollen Tönen, Baumwolle nur schwach angefärbt.

In der warmen Lösung wird Wolle, Seide oder tannirte Baumwolle ca. $\frac{1}{4}$ Stunde umgezogen; bei Anwesenheit basischer Farbstoffe tritt Färbung ein.

Säurefarbstoffe färben in der Regel Baumwolle nicht oder nur ganz leicht an und liefern auch auf Wolle in neutralem Bade keine Färbung. Sobald aber zur warmen Flotte ein wenig Schwefelsäure zugefügt wird, so zieht die Wollfaser den Farbstoff rasch an und das Bad ist meist schnell erschöpft. Diese Farbstoffe sind für die Baumwolle ohne Bedeutung, finden aber um so grössere Verwendung zum Färben thierischer Fasern.

Beizenfarbstoffe. Werden Baumwolle und Wolle in neutralem, saurem oder alkalischem Bade gar nicht oder nur in mageren Tönen angefärbt, so liegt voraussichtlich ein Beizenfarbstoff vor. Man führt jetzt gebeizte Wolle oder Baumwolle in die warme Farbstofflösung ein, manipulirt während 15 bis 30 Minuten, wäscht aus und giebt eventuell ein Schönungs- (Seifen-) bad.

Vorzüglich eignen sich zu diesen Versuchen Baumwollappen, die streifenweise mit verschiedenen Beizen bedruckt sind. Man erhält hierbei in einer einzigen, rasch zu Ende geführten Färbeoperation nebeneinander mehrere Lacke, deren Beschaffenheit oft sofort weitgehende Schlüsse auf die Natur und Zusammensetzung des Farbstoffes ermöglicht.

Probefärben. Ein erfolgreiches Arbeiten setzt Vertrautheit mit demjenigen Gebiete der Färberei voraus, in welches die vorzunehmenden Versuche einschlagen; sichere Beurtheilung der Resultate hinsichtlich Farbstärke, Nüance, Reinheit u. s. w. ist nur dem geübten Auge möglich.

Für das eigentliche quantitative Färben bedarf man:

1. einiger graduirter Pipetten, Maasscylinder und Maasskolben;
2. geeigneter Färbegefässe: Bechergläser (z. B. konische Hartglasbechergläser von ca. 400 ccm Inhalt¹⁾), Porzellanbecher oder

¹⁾ Dr. R. Lepetit, Färber-Ztg. 1893/94. S. 183 (von Max Kähler und Martini in Berlin zu beziehen).

Porzellanschalen; Becher oder Schalen aus verzinnem Kupfer von 300—1000 ccm Inhalt, welche direkt über Gas oder im Wasser-, Oel-, Dampf-, Chlorcalcium- oder Glycerinbad erwärmt werden;

3. der nöthigen Anzahl an Glasstäben mit - oder -Form zum Aufhängen und Umziehen der Stränge.

Um ein gleichmässiges Erwärmen zu erzielen, ist es zweckmässig, mehrere Färbefässer in einem rechteckigen oder runden Blech- oder Kupferkasten zu einer Färbebatterie zu vereinigen.

Einrichtungen dieser Art sind von Marshall (Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, 909 und 996), von Whiteley (Journ. Soc. Chem. Ind. 1891,

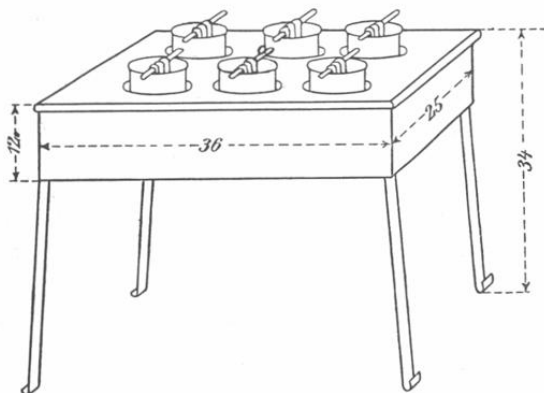


Fig. 82.

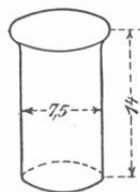


Fig. 83.

521), von Hummel (Handbuch d. Färberei von Knecht, Rawson und Löwenthal 1895, 1002), von S. Kapff (Färber-Ztg. 1898, 357; zu beziehen durch Heinr. Emonds, Aachen) u. A. beschrieben bzw. konstruirt werden.

Eine einfache und praktische Vorrichtung zeigt Fig. 82. Diese besteht aus einem rechteckigen Kupferkasten mit 4 Eisenfüssen und ist zum gleichzeitigen Einstellen von 6 Porzellanbechern (Fig. 83) eingerichtet. Die Letzteren sitzen nicht direkt auf dem Boden des Bades, sondern auf einer, mehrere Centimeter über demselben angebrachten, durchlochten Kupferplatte auf. Als Wärme Flüssigkeit kann Wasser, Glycerin u. s. w. benutzt werden. Das Erhitzen geschieht durch Gas oder durch indirekten Dampf. Im letzteren Falle ist zwischen dem Boden des Gefässes und der Siebplatte eine geschlossene Dampfschlange eingesetzt.

Wo regelmässig viele Färbungen gleichzeitig zu machen sind, wird man mit Vortheil grössere Bäder mit 8 bis 12 Löchern herstellen lassen,

ja unter Umständen mehrere solcher Kupfergefäße auf einem passenden Gestelle derart nebeneinander placiren, dass eine gute Uebersicht und rasches Arbeiten möglich wird. Eine derartige Anordnung ist aus Fig. 84 ersichtlich.

In Fällen, wo schon geringe Temperaturdifferenzen einen Einfluss auf das Endresultat auszuüben vermögen, wird man gut thun, ein Bad von kreisrundem Querschnitt zu wählen und zwischen Boden und Sieb-

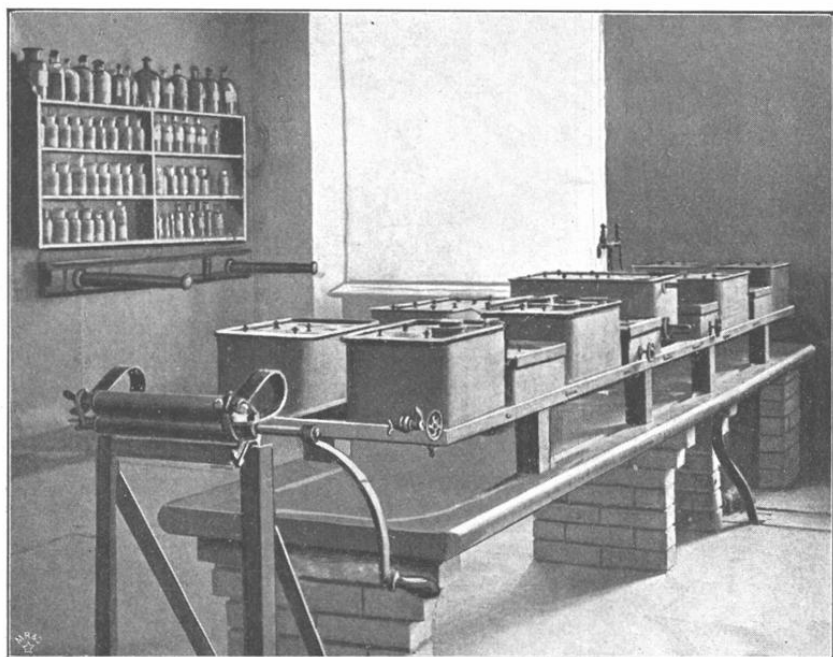


Fig. 84.

platte ein Flügelrad einzulegen, durch dessen Drehung ganz gleichmässiges Erwärmen zu erreichen ist.

Für die Ausführung vergleichender Färbeversuche sind folgende allgemeine Regeln zu beachten:

1. Die zu färbende Faser muss von der gleichen Art sein, wie diejenige, auf welche man den Farbstoff im Grossen anwenden will. (In manchen Fällen sind auch abweichende Verfahren zulässig; so können oft basische Farbstoffe, um das Beizen der Baumwolle mit Tannin zu umgehen, auf Seide oder Wolle ausprobirt werden.)

2. Das Färben, bezw. das Beizen und alle anderen Operationen

müssen sich möglichst genau den Verhältnissen anpassen, welche im Grossbetriebe in Betracht fallen.

(Dabei ist allerdings zu erwähnen, dass es nicht immer möglich ist, alle Bedingungen gleich zu halten; beim Laboratoriumsversuch wird oft ein schnelleres Aufwärmen eintreten, die Waare kommt meist mehr mit den Gefässwänden in Berührung, die Verhältnisse bezüglich Luftzutritt sind andere u. s. w. Ferner ist zu beachten, dass im Färbetrieb Bäder öfters längere Zeit benützt werden, indem man je- weilen vor dem Aufstellen einer neuen Partie Waare eine entsprechende Menge frischer Farbstofflösung zugiebt. Dies kann namentlich dann zu Differenzen mit den Resultaten der Probefärberei führen, wenn Farbstoffmischungen vorliegen, deren einzelne Bestandtheile ein ungleichartiges „Ziehen“ veranlassen.)

3. Die zu prüfende Waare ist in der Regel mit einem Muster von bekanntem Gehalt, dem sog. Typ, zu vergleichen, der jedesmal mit und neben der zu untersuchenden Waare ausgefärbt werden muss.

4. Damit das Bad möglichst ausziehe und weil hellere Färbungen leichter zu beurtheilen sind, muss die angewendete Farbstoffmenge im Verhältniss zur Faser nicht zu gross sein.

Für die Herstellung der Färbungen benutzt man folgendes Material:

Baumwolle, meist in Strangform, manchmal auch als Gewebeabschnitte (Lappen), selten in Gestalt loser Fasern. Sind Beizenfarbstoffe auszuprobiren, so empfehlen sich die schon oben erwähnten, mit verschiedenen Beizen bedruckten Kattune (sog. Alizarinlappen);

Wolle, am besten das sog. Zephyrgarn, manchmal auch Flanelllappen;

Seide in Strangform.

Hier und da wird sich auch die Nothwendigkeit einstellen, auf gemischten Geweben, z. B. auf Halbseide, oder dann auf anderem Fasermaterial, wie Jute, Ramie u. s. w. auszufärben.

Für jede Versuchsreihe werden nun vom gewählten Fasermaterial gleiche Quantitäten, z. B. 5 g abgewogen, also gleich schwere Stränge oder Lappen u. s. w. ausgewählt. Die letzteren werden durch Einscheiden kleiner Löcher an den Enden kenntlich gemacht; Stränge durch Bindfaden mit verschieden grosser Zahl Knoten.

Andererseits wiegt man von dem zu untersuchenden Farbstoff 0,1—1 g ab, löst in heissem Wasser und verdünnt auf 100 ccm. Manchmal, aber selten, muss Alkohol zum Lösen angewandt werden.

Eine gleiche Lösung wird vom Typ und etwaigen anderen Vergleichsmuttern hergestellt.

Je nach dem Zweck, den man erreichen will, kann die Weiterführung der Arbeit sich etwas abweichend gestalten.

Wird ausschliesslich beabsichtigt, unter verschiedenen, zum Ankaufe offerirten Produkten das beste auszuwählen, so färbt man gleiche Gewichtstheile der Faser mit äquivalenten Werthen der verschiedenen Muster, d. h. man wägt im Verhältniss zum Preise ab

z. B. 1 g eines Produktes zu 9 Fcs.
0,9 - - - - - 10 -

Diejenige Probe, welche die besten Resultate liefert, entspricht natürlich der billigsten Waare, was auch deren Preis sein mag.

Oder man giebt gleiche Volumina, z. B. 10 ccm, der mit dem zu untersuchenden Muster einerseits und dem Typ andererseits hergestellten Lösung ins Färbbad, in welchem das bereits gleichmässig benetzte Fasermaterial sich befindet und färbt aus. Schon vor Beendigung der Operation erkennt man bei einiger Uebung erheblichere Stärkedifferenzen. Sind solche vorhanden, so fügt man zu der schwächeren Probe noch so viel abgemessene Farbstofflösung zu, bis zum Schlusse beide Färbungen genau dieselbe Stärke zeigen.

Bei dieser Vergleichung muss man die beiden Stränge gleichzeitig aus dem Bade ziehen, da sonst der verschiedene Feuchtigkeitsgrad derselben eine richtige Beurtheilung sehr erschwert. Die Stränge werden darauf in Wasser gewaschen und getrocknet und, da häufig erst im trockenen Zustande feinere Unterschiede zu Tage treten, nochmals genau verglichen.

In der Regel und namentlich wenn mehrere Farbstoffproben von voraussichtlich verschiedener Intensität gleichzeitig zu untersuchen sind, wird folgendes Verfahren am schnellsten zu sicheren Resultaten führen. Vom Typ werden mehrere Färbungen von verschiedener, aber genau bekannter Stärke hergestellt. Man giebt z. B. soviel von der Typ-Lösung zu drei abgewogenen Strängen, dass eine ein-, eine anderthalb- und eine zwei-procentige Färbung entsteht. Es wird nun im Allgemeinen nicht schwer halten, von den Lösungen der zu prüfenden Produkte ein genau gemessenes Quantum von solchem Farbstoffgehalt in die bezüglichen Bäder zu bringen, dass die resultirenden Färbungen mit einer der drei Typ-Färbungen gleiche Stärke zeigen. Trifft dies nicht zu, so hat die Untersuchung wenigstens Annäherungswerthe geliefert, ist aber noch nicht endgültig erledigt. Die Probefärbungen werden nun ihrer Stärke nach zwischen der 1- und $1\frac{1}{2}$ -, der $1\frac{1}{2}$ - und 2%-igen Typ-Färbung oder jenseits dieser Grenzen liegen, d. h. sie werden schwächer als die 1%-ige oder stärker als die 2%-ige Typ-Färbung ausgefallen sein. Unter Berücksichtigung der gewonnenen Anhaltspunkte wird ein neuer Versuch vorbereitet. Es sei z. B. die Färbung eines der zu untersuchenden Farbstoffe stärker als die $1\frac{1}{2}$ %-ige und schwächer als

die 2%-ige Typ-Färbung. Vom Typ werden nun wieder zwei Proben mit gleichen Intensitäten ($1\frac{1}{2}$ - und 2%-ig) angesetzt; vom zu prüfenden Objekt stellt man eine oder zweckmässig auch zwei Färbungen her, indem man im letzteren Falle das eine Mal etwas mehr, das andere Mal etwas weniger (gemessene) Farbstofflösung zugiebt als beim ersten Versuch. Bei einiger Uebung wird man die Verhältnisse so treffen, dass die Ergebnisse der zweiten Operation eine sichere Beurtheilung ermöglichen. Wäre dies wider Erwarten nicht der Fall, so müsste eine dritte Probe unter Anlehnung an die letzten Resultate in Aussicht genommen werden.

Das richtige Einstellen zweier Färbungen erfordert ziemlich viel Uebung, vor Allem aber einen gut ausgeprägten Farbensinn. Mit Hülfe dieser Eigenschaften wird man bei einigen Farben noch eine Stärkedifferenz von 1 bis 2% herausfinden. Auch wird man die Stärkedifferenzen soweit annähernd taxiren lernen, dass man bei einer zweiten Färbung das richtige Verhältniss sofort trifft. Die Fehlergrenzen sind übrigens je nach der Natur des Farbstoffes sehr verschieden. So ist z. B. die Bestimmung von rein gelben Farbstoffen die am wenigsten genaue. Ausserdem ist man leicht grossen Täuschungen ausgesetzt, wenn die Farbstoffe in Reinheit und Nüance von einander abweichen.

Reinheit und feinere Unterschiede in der Nüance können nur durch Vergleichung von genau gleich starken Ausfärbungen sicher beurtheilt werden, denn viele Farbstoffe ändern mit der Intensität der Färbung ihre Nüance derart, dass die Nichtbeachtung dieses Umstandes leicht zu groben Täuschungen führen kann. So sehen starke Färbungen mit gelben Farbstoffen rothstichiger aus als schwächere u. s. w.

Die Betrachtung der Färbemuster behufs Beurtheilung soll unter gleichen Beleuchtungsverhältnissen geschehen.

Recht schwierig sind in der Regel diejenigen Farbstoffe zu taxiren, die, wie der technische Ausdruck lautet, „nicht ganz ausziehen“, bei deren Verwendung in der Färberei somit stets ein Theil im Bade verbleibt. Man greift dann zu folgenden Auskunftsmitteln. Nach Beendigung der Färbeoperation taucht man in jede Flotte einen Streifen weissen Filtrirpapiers oder einen weissen Baumwollappen ein, lässt den Ueberschuss abtropfen, trocknet und vergleicht die gefärbten Papier- oder Stoffstücke.

Empfehlenswerther ist die Herstellung sogenannter „Nachzüge“. Zu diesem Zwecke wird in den nur partiell erschöpften Färbebädern eine zweite Färbeoperation (wenn nöthig eine dritte) mit gleichen Gewichtstheilen an frischem Fasermaterial unter denselben Bedingungen wie beim ersten Versuche ausgeführt. Diese zweiten (bezw. dritten), schwächeren Ausfärbungen (Nachzüge) werden unter sich verglichen.

Manchmal giebt ein bruchweises Färben werthvolle Aufschlüsse über die allfällige Anwesenheit mehrerer Farbstoffe, von fremden Substanzen oder Verunreinigungen. Man giebt ins Färbebad ein erstes Stück Stoff, welches das Bad nicht zu erschöpfen vermag, dann ein zweites u. s. w. Stück, bis die Flotte vollständig ausgezogen ist. Ist der Farbstoff rein, so zeigen die verschiedenen Lappen gleiche Nüancen, wenn sie auch in der Intensität abweichen. (Ist nur vom geübten Auge zu beurtheilen. S. oben.)

Ueber die mannigfachen Einzelheiten, die beim Färben des verschiedenartigen Fasermaterials mit den zahlreichen Gliedern der Theerfarbstoffreihe zu beobachten sind, ist hier nicht der Ort eingehend zu berichten. Folgende Erörterungen werden als allgemeine Wegleitung für die befriedigende Durchführung der meisten Versuche genügen.

Ausfärbungen auf Seide. Für das Probefärben wird in der Regel abgekochte Seide, sog. „Cuite“ verwendet und zwar, da die meisten Farbstoffe diese Faser direkt färben, in ungebeiztem Zustande. Vor dem Einlegen ins Färbebad wird sie immer angenetzt. Meist genügt ein Bad aus Wasser, das mit Essigsäure oder Schwefelsäure versetzt ist; manchmal verwendet man „Bastseife“¹⁾ ($\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{3}$ des Volumens vom anzuwendenden Wasser) und giesst in diesem Falle die abgemessene Bastseife zuerst ins Färbegefäß, erwärmt, setzt die nöthige Menge Essigsäure oder Schwefelsäure zu („die Bastseife wird gebrochen“), füllt mit Wasser auf, giesst die Farbstofflösung hinein und stellt nach gutem Mischen die Seide auf. Nach mehrmaligem Umziehen wird der Strang wieder aufgelegt, das Bad kochend gemacht, die Seide wieder ins Bad gebracht und unter häufigem Umziehen fertig gefärbt. Darauf giebt man auf einem andern Bad ein oder zwei mal reines Wasser, zieht behufs Auswaschens mehrmals um und „avivirt“ zum Schluss auf frischem Wasser, das mit Essigsäure oder Schwefelsäure ganz schwach angesäuert ist. Nach mehrmaligem Umziehen wird ausgerungen und getrocknet.

Die meisten Anilinfarben werden auf heisser Flotte gefärbt; die Temperatur wird nach und nach bis zum Siedepunkt gesteigert. Manche Farben, z. B. die Eosine, geben lebhaftere Nüancen, wenn sie nicht so heiss ausgefärbt werden.

Gewisse Farbstoffe (Fuchsin, Methylviolett etc.) sind auch aus neutralem Bade zu färben.

Nur wenige Farbstoffe werden auf fetter Seife ausgefärbt. Für

¹⁾ Bastseife ist die beim Entschälen der Seide gewonnene Flüssigkeit und stellt eine Lösung von Sericin in Marseillerseifenlösung dar. Ein Zusatz zum Färbebad bewirkt nicht zu rasches Ziehen und egaleres Färben, zugleich wird die Seide mehr geschont und erhält höheren Glanz.

solche bereitet man das Bad durch Versetzen von heissem, destillirtem Wasser mit so viel Marseillerseife, dass ein leichter Schaum entsteht. Es wird dann heiss ausgefärbt, gut gewaschen und avivirt.

Für die Prüfung von Alizarin und anderen Beizenfarbstoffen muss die Seide entsprechend vorgebeizt werden.

Zum Beizen mit Thonerde bringt man die Faser z. B. auf ein Bad von abgestumpftem eisenfreien Alaun, zieht mehrmals um, lässt etwa 12 Stunden in der Beize liegen, ringt aus, zieht in kalter Wasserglaslösung von 1° Bé. kurze Zeit um, windet aus und geht nach dem Auswaschen direkt ins Färbebad, das aus 1 Th. Bastseife und 5 Th. Wasser besteht und mit Essigsäure gebrochen ist. Die Temperatur wird langsam zum Kochen getrieben und etwa 1 bis 1½ Stunden auf dieser Höhe gehalten; dann folgt spülen, seifen und aviviren.

In ganz analoger Art kann mit Chromchlorid 20° Bé. (Badische Anilin- und Sodafabrik) oder mit Chrombeize G A III 20° Bé. (Farbwerke Höchst) verfahren werden.

Ausfärbungen auf Wolle. Es werden meistens Zephyrgarnstränge oder Flanelllappen in gut gereinigtem (entfettetem) Zustande benutzt. Das Material wird in lauwarmem Wasser angenetzt, aufgelegt und nachdem die Farbstofflösung zugesetzt, ins Bad zurückgegeben. Unter fortwährendem Umziehen erhitzt man allmählich zum Kochen und unterhält diese Temperatur während ¼ bis ½ Stunde. Für manche Farbstoffe ist es vortheilhafter die Operation bei etwas niedrigerer Temperatur auszuführen.

Farbstoffe, welche aus neutralem Bade färben, können ohne Zusatz oder mit 10—20% Glaubersalz gefärbt werden; für Säurefarbstoffe verwendet man ein saures Bad (5% Schwefelsäure und 10—20% Glaubersalz oder 10—15% Weinsteinersatz [Natriumbisulfat]; oft ist eine Beigabe von Alaun oder Chlorzinn von Vortheil.)

Liegen Beizenfarbstoffe vor, so wird die Wolle in der Regel mit Kaliumbichromat (3%) und Weinstein (2½%) oder Milchsäure (1—2%) bezw. mit Fluorchrom (4%) und Oxalsäure (1%) während etwa 1½ Stunden angesotten, gewaschen und auf das laue Färbebad gebracht. Unter Umziehen treibt man die Temperatur langsam zum Kochen und kocht etwa 1½ Stunden fort.

Für manche Farbstoffe ist ein Ansieden nicht nothwendig; man giebt die Beize (Alaun, Kaliumbichromat, Fluorchrom etc. mit allfälligen Hülfsstoffen) direkt ins Färbebad (Einbad-Verfahren).

Ausfärbungen auf Baumwolle. Die Baumwolle wird in der Regel in Strangform angewendet. Sie soll gut ausgekocht und gewaschen werden; für helle, lebhaft Farben ist gebleichtes Material erforderlich.

Substantive Farbstoffe (Benzidin-Farben) werden unter Zusatz

von 20—50 % Kochsalz oder Glaubersalz, von Potasche (5 %), Schmierseife (5 %), Kernseife (3 %), Soda, phosphorsaurem Natron, Wasserglas oder Gemischen dieser Substanzen ausgefärbt.

Man geht bei 50—60° ins Färbebad ein, erwärmt im Laufe von $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde unter Umziehen zum Kochen, ringt aus und trocknet. Manchmal wird vor dem Trocknen gewaschen, oft die Waare geseift und in andern Fällen mit Lösungen von Kupfervitriol oder Kaliumbichromat nachbehandelt.

Für basische Farbstoffe wird die Baumwolle mit Tannin gebeizt. Die Stränge werden zu diesem Zwecke in einer Lösung von 2—5 % Tannin bei etwa 50—70° kurze Zeit umgezogen, circa 6 Stunden (am besten über Nacht) in der Beize liegen gelassen, wieder umgezogen und darauf in einem lauen Brechweinsteinbad (2—3 %) während 15 Minuten hantirt.

Die gut gewaschene Waare wird auf lauwarmem Bade ausgefärbt. Dauer $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden.

Beizen mit Thonerde. Die Baumwolle wird in einer Lösung von basisch schwefelsaurer Thonerde umgezogen, etwa 5 Stunden ins Bad eingelegt, nach dem Ausringen 20 Minuten durch eine laue Lösung von Soda oder Wasserglas oder phosphorsaurem Natron genommen, ausgewaschen und auf dem lauen, allmählich auf 90—95° erwärmten Färbebade (während 1— $1\frac{1}{2}$ Stunden) ausgefärbt. Nach vollständigem Spülen giebt man oft eine Avivage (z. B. Seifenbad).

Beizen mit Chrom. Die Stränge werden 4 Stunden in Chrom von 20° Bé. (Badische Anilin- und Sodafabrik) eingelegt, ausgegangen, gespült und gefärbt. Für dunkle Färbungen wird die Operation wiederholt.

Oder man benutzt die Beize G A I der Höchster Farbwerke, legt die Waare 12 Stunden hinein und bringt nach dem Abwinden in eine Lösung von 30 Gramm Sodasalz in 1 l Wasser bei 60° C. während einer halben Stunde, spült und färbt aus.

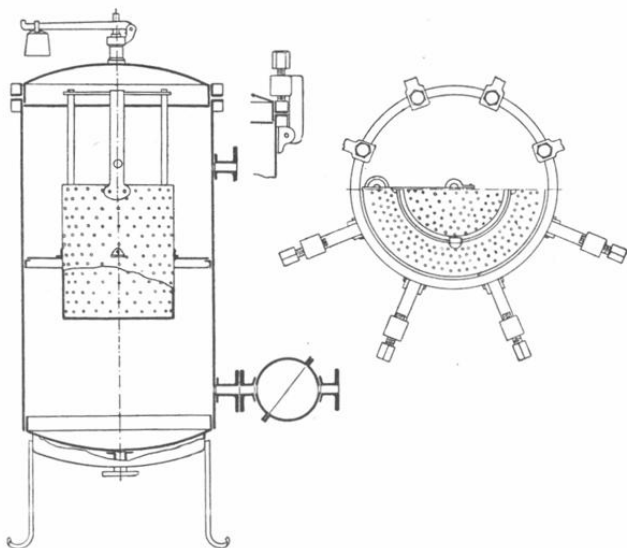
Die wahren Beizenfarbstoffe, wie Alizarin etc., sind meistens schwerlöslich und werden nur im Färbebade suspendirt. Sie müssen stets in ganz neutralem oder schwach essigsauerm Bade gefärbt werden, und die Alkalität des angewandten Wassers ist deshalb vorher stets mittels Essigsäure zu korrigiren. (Für ihre Ausfärbung benutzt man sehr oft die bereits oben erwähnten streifenförmig mit verschiedenen Beizen bedruckten Kattune [Alizarinlappen]. Die Ausfärbung selbst ist durch anhaltendes Kochen zu bewerkstelligen.)

Druck-Versuche werden stets den im Grossen befolgten Verfahren nachgebildet. Der Raum gestattet es nicht, auf die Details näher einzugehen; es kann daher nur das Princip wiedergegeben werden.

In der Kattundruckerei werden Farbstoffe verwendet, welche entweder mit Tannin oder mit Metalloxyden unlösliche Lacke bilden. Es sind dieses die basischen Farbstoffe und die eigentlichen Beizenfarbstoffe (Alizarin, Oxazine etc.).

Erstere werden unter Zusatz von verdünnter Essigsäure und Tannin oder von Tanninweinsäure (d. h. eine Lösung von 50 Th. Tannin und 5 Th. Weinsäure in 50 Th. Wasser) mit einem Verdickungsmittel angerührt, bei letzteren wird an Stelle des Tannins Thonerde-, Chrom- oder Eisenacetat (oder auch Thonerderhodanat) zugesetzt.

Fig. 85.



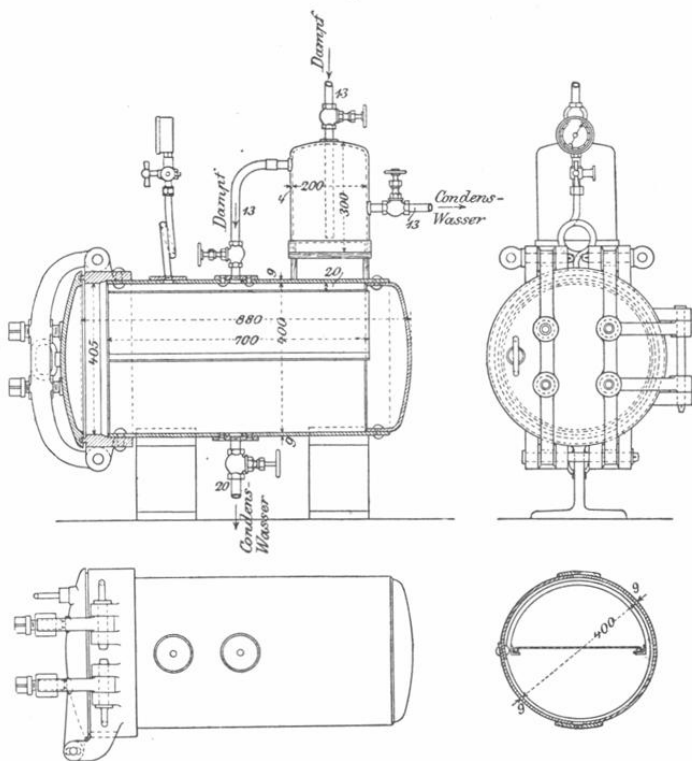
Man druckt auf, trocknet und dämpft. Wo die Muster nicht mit den Stücken behandelt werden können, benutzt man kleine stehende oder liegende Kupfer- oder Eisenblechkessel (siehe Fig. 85 u. 86) als Dämpfapparate. Durch das Dämpfen wird hauptsächlich die zugesetzte, aber auch die in den Metallacetaten enthaltene Essigsäure verjagt. Dabei geht der Farbstoff mit dem Tannin oder mit dem zurückbleibenden Metalloxyd die Lackbildung ein und wird dadurch auf der Faser fixirt. Nach dem Dämpfen wird gewaschen und bei ca. 50° geseift.

Die mit Tannin hergestellten Muster erhalten vor dem Waschen ein Brechweinsteinbad bei 60° C. (5 bis 10 g Brechweinstein in 1 l Wasser).

Wie bei den Ausfärbungen, so wird auch in der Probedruckerei der Typ zur Untersuchung mitgenommen; die erhaltenen Druckmuster

werden mit einander verglichen. Während Nüance und Reinheit meist mit hinlänglicher Schärfe zu beurtheilen sind, gelingt es nur dem gut Geübten — brauchbare Einrichtungen vorausgesetzt — auch die Stärkeverhältnisse in der erforderlichen Genauigkeit zu ermitteln. Bieten die Resultate nicht hinreichende Garantie für Zuverlässigkeit, so wird man die letztere Frage besser auf dem Färbewege zu entscheiden suchen.

Fig. 86.



Für Wolldruck-Versuche verwendet man Flanell in gut gereinigtem Zustande. Vor dem Druck wird die Waare „gechlort“, d. h. man zieht sie durch ein verdünntes Chlorkalk- oder Chlornatronbad, passirt darauf durch verdünnte Säure, spült gut, trocknet und druckt.

In manchen Fällen präparirt man die Wolle mit einer Lösung von zinnsaurem Natron und nachfolgendem Säurebad oder mit Aluminium-acetat.

Die Druckfarben bestehen aus der verdickten Farbstofflösung und etwas Essigsäure oder Weinsäure oder Oxalsäure. Für eigentliche

Beizenfarbstoffe (z. B. Alizarin) muss natürlich noch die entsprechende Metallbeize zugegeben werden.

Die Fixation geschieht durch Dämpfen, aber meist ohne Druck.

Seide wird direkt mit der verdickten Farbstofflösung, welche etwas freie Säure enthält, bedruckt.

Echtheitsproben. Ausser der Farbstärke ist häufig die Widerstandsfähigkeit der Farbstoffe in Form ihrer Färbungen gegen die Wirkung von Wasser, Alkalien, Säuren, des Sonnenlichts u. s. w. zu prüfen.

Es kann dies in folgender Art geschehen.

Wasserechtheit. Zu dieser und den folgenden Proben wird am besten Garn (oder loses Fasermaterial) verwendet, dasselbe mit ungefärbtem Garn zu einem Zopf verflochten und in diesem Zustande während einiger Zeit, z. B. über Nacht, in Wasser eingelegt. Letzteres soll sich nicht färben und das in den Zopf eingezogene ungefärbte Garn soll weiss bleiben.

Seifen- bzw. Waschechtheit. Ein nach voriger Angabe bereiteter Zopf wird etwa $\frac{1}{4}$ Stunde in einem Seifenbade ($\frac{1}{2}$ —1 %ige Lösung von Marseillerseife) bei 50—60° umgezogen. Erträgt der Farbstoff diese Behandlung gut, so wiederholt man den Versuch in kochendem Seifenbade. Farbstoffe, welche für die Kattundruckerei bestimmt sind, müssen ein längeres Seifen bei etwa 60° ertragen, ohne merklich abzunehmen.

Ist unversponnene Baumwolle zu prüfen, welche für die Herstellung von halbwollenen Geweben bestimmt ist, so wird sie mittelst Handkratzen mit weisser Wolle vermischt und darauf in eine 50° warme Lösung von etwa $\frac{1}{2}$ % Schmierseife während $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde eingelegt. Darauf wird gut gewaschen und die Beschaffenheit der Wollfaser, der Baumwollfaser, der Seifenlösung und des Waschwassers geprüft.

Die Walkechtheit ist namentlich für die Farbstoffe von Wichtigkeit, welche zum Färben der für die Tuchfabrikation bestimmten losen Wolle benutzt werden. Sie ist eine Eigenschaft, welche fast nur den wahren Beizenfarbstoffen eigen ist.

Die Procedur der Walke besteht in einem Reiben und Kneten der Wolle mit Seifenlösung, durch welche eine gewisse Verfilzung der Wollfaser bewirkt werden soll.

Dabei darf erstens der Farbstoff nicht erheblich von der Faser abgehen, andererseits darf aber neben den gefärbten Fäden befindliche weisse Wolle nicht angefärbt werden.

Für die Walkprobe wird die Färbung am besten auf loser Wolle ausgeführt. Man verflocht dieselbe nach dem Färben mit weisser Wolle und knetet einige Zeit mit Seifenlösung kräftig durch. ($\frac{1}{2}$ —1 % Schmierseife mit oder ohne Zusatz von Soda, Walkererde u. dergl.) Dabei

darf vorerst der entstehende Seifenschaum nicht merklich gefärbt werden. Man wäscht alsdann mit Wasser gut aus und legt die Probe auf angefeuchtetes Filtrirpapier, wo man sie möglichst langsam trocknen lässt. Die weisse Wolle darf nicht oder doch nur sehr wenig angefärbt werden. Man bezeichnet ein solches Anfärben in Weiss als das „Abbluten“ des Farbstoffes. Zu bemerken ist, dass sich diese Erscheinung meistens erst dann zeigt, wenn die Seife völlig ausgewaschen wurde. Die Eigenschaft, nicht abzubluten, kommt hauptsächlich den Farbstoffen zu, welche auf metallische Beizen färben und ist auch dann meistens nur dem Chromlack eigen.

Es ist wohl zu beachten, dass die Fabrikwalke in der Regel intensiver wirkt, als wie die im Kleinen durchgeführten Versuche es vermögen; in wichtigen Fällen wird man deshalb gut thun, das Probestück mit einer Partie Waare einem entsprechenden Walkprocess im Fabrikbetriebe zu unterwerfen.

Alkaliechtheit. Der Baumwollstrang wird mit ungefärbter Baumwolle zu einem Zopf verflochten und während $\frac{1}{2}$ —1 Stunde in ein laues Sodabad (1—3%ig) eingelegt. Oft schon in feuchtem Zustande, manchmal erst nach dem Waschen und Trocknen, werden eingetretene Veränderungen bemerkbar.

Wolle wird in Ammoniak von verschiedener Koncentration eingelegt und ebensowohl in feuchtem Zustande als nach dem Trocknen genau beobachtet.

Oder man tränkt mit einer 5%-igen Sodalösung und prüft nach dem Eintrocknen.

Bleichechtheit. Wolle und Seide werden während einiger Stunden in die Schwefelkammer eingehängt, oder für einen Tag in verdünnte, wässrige schweflige Säure gelegt, in beiden Fällen gewaschen und getrocknet.

Unter Umständen ist es auch nothwendig, die Wirkung einer verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung kennen zu lernen.

Baumwolle wird in eine Chlorkalklösung von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}^0$ Bé. eingelegt, nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde gewaschen, durch ein ganz verdünntes Schwefelsäurebad (1,005 spec. Gew.) gezogen, vollständig gespült und getrocknet.

Auf Reibechtheit prüft man durch starkes Reiben des gefärbten Musters auf weissem Baumwollstoff oder rauhem weissen Papier; die Intensität der Färbung der Reibfläche erlaubt namentlich dann ein Urtheil, wenn ein Farbstoff von bekannter Reibechtheit zur vergleichenden Untersuchung beigezogen wurde.

Eine maassgebende Beurtheilung der Schweissechtheit kann nur durch Vornahme grösserer Versuche, die den praktischen Verhältnissen angepasst sind, erreicht werden.

Auf Bügelechtheit wird durch heisses Bügeln geprüft. Die Färbung soll sich hierbei nicht verändern oder dann nach kurzer Zeit beim Liegen an der Luft wieder in der ursprünglichen Beschaffenheit erscheinen.

Dekatirechtheit. Eine Probe wird der Wirkung von gespanntem Dampf bei etwa 110° ausgesetzt; oder man dämpft sie, wo die Möglichkeit gegeben, mit einem im Grossen zu behandelnden Stück.

Lichtecktheit (Wetterechtheit). Unter Lichtecktheit versteht der Praktiker in der Regel nicht nur die Beständigkeit gegen Licht und Luft, sondern auch gegen die Wirkung von Wärme, Feuchtigkeit, Staub und der darin etwa vorhandenen sauren und alkalischen Bestandtheile. Deshalb empfiehlt es sich, die Proben nicht „hinter Glas und Rahmen“ vorzunehmen.

Die zu prüfenden Muster (Stränge oder Stofflappen) werden (zweckmässig neben Proben von bekanntem Echtheitsgrad) auf einem glatt gehobelten, sauberen Brett oder auf einem Pappdeckel neben einander befestigt, etwa zur Hälfte mit einem Stück Papier oder Karton bedeckt und in diesem Zustande im Freien der Wirkung des Lichtes, der Luft u. s. w. ausgesetzt. Die Expositionszeit und die Witterungsverhältnisse (ob und wie viel Sonnenschein oder Regen) werden notirt und von Zeit zu Zeit die Muster behufs Ermittlung allfälliger eingetretener Veränderungen genau besichtigt.

Um zuverlässige Resultate zu gewinnen, ist zu berücksichtigen, dass die Echtheit gegen das Licht abhängig ist von der Intensität des Farbstoffes; schwache Färbungen sind weniger widerstandsfähig als starke; man darf deshalb stets nur Muster von gleicher Farbstärke exponiren. Ferner müssen komparative Färbungen gleichzeitig neben einander und nicht hinter einander angestellt werden, denn nach Untersuchungen von Bunsen und Roscoe zeigen sich Schwankungen in der chemischen Wirkung des Tageslichtes nicht nur innerhalb des Tages, sondern auch innerhalb des Jahres. Im Winter braucht eine Färbung oft drei und vier mal so lange Zeit um ebenso weit zu verblassen, wie im Sommer. Im Weiteren ist es nicht angängig, die auf einem Fasermaterial gemachten Erfahrungen auf andere Fasern zu übertragen. In der Regel sind die mit ein und demselben Farbstoff hergestellten Färbungen am unechtesten auf Papier, dann folgt Baumwolle, am besten halten sie auf Wolle und Seide. Auch da giebt es übrigens Ausnahmen¹⁾.

Die Ansprüche an Lichtecktheit sind bei den verschiedenen Farbstoffen durchaus verschieden, man wird daher Vergleichsmuster aus-

¹⁾ Kischelt, Zeitschr. f. ang. Chem. 1897, 100. S. auch Chem. N. XXIV, 1896, S. 205, 218; Lehne, Färber-Ztg. 1897, 138.

suchen, welche dem Zweck des zu untersuchenden Farbstoffes entsprechen.

Als Werthmesser für die Lichtechtheit benutzen A. Scheurer und A. Brylinski¹⁾ Küpenfärbungen auf Baumwolle von drei Intensitäten. Deren Abschwächung im Sonnenlicht wird mit der gleichzeitig eintretenden Veränderung der zu prüfenden Probe verglichen. Vom Küpenblau werden drei Abstufungen im Vorrath gefärbt:

- | | | | |
|---------|-----------------------------|----------|--------------------------------------|
| 1. Typ: | ein Dunkelblau mit 4 Zügen, | enthalt. | 1,2 g Indigotin pro qm ²⁾ |
| 2. | - - Mittelblau - 2 - - | - | 0,52 g - - - |
| 3. | - - Hellblau - 1 Zug, | - | 0,25 g - - - |

Der zu untersuchende Farbstoff wird ebenfalls in drei Stärken, einer dunkleren, mittleren und helleren Färbung, aufgesetzt. Die Belichtung geschieht hinter Glas, unter Anwendung des Marchand'schen Apparates und dauert zunächst so lange, bis Typ 3 (hellindigoblau) die Hälfte seiner Stärke eingebüsst hat. Nimmt das Auge an der schwächsten Färbung der zu untersuchenden Probe noch keine Veränderung wahr, so wird die Belichtung fortgesetzt, bis Typ 2 (mittelindigoblau) um die Hälfte abgeblasst ist u. s. w.

Als sehr echt wird diejenige Farbe bezeichnet, welche grössere Widerstandsfähigkeit zeigt, als Typ 1 (dunkelindigoblau); als lichtecht diejenige, welche sich dem Sonnenlicht gegenüber verhält wie Type 1 (dunkelindigoblau), halbecht, wenn ein Verhalten wie Typ 2, wenig echt, wenn wie Typ 3 und unecht, wenn die Widerstandsfähigkeit geringer ist als Typ 3.

Es wurden ferner die Beziehungen zwischen diesen verschiedenen Echtheitsgruppen und der durch die Belichtung von einem Quadratmeter „mittelindigoblau“ (Typ 2) zerstörten Indigomenge festgestellt. Das bis zur halben Stärke abgeblasste Muster ergab einen Verlust entsprechend 0,25 g Indigotin auf einen Quadratmeter Stofffläche. [Die quantitative Bestimmung wurde durch Extraktion des Indigotins mit Eisessig nach der Brylinski'schen Methode (s. unten) ausgeführt.]

Endlich wurde ermittelt, dass 0,1 g zerstörtes Indigotin (auf 1 qm) entspricht = 312 ccm bis 318 ccm CO₂ (auf 0° und 760 mm reducirt), die durch Belichtung im Marchand'schen Apparat auf 1 qcm sich entwickelt (und durch die Wirkung des Lichtes auf Ferrioxalat entstanden ist).

Besäßen diese letzten Resultate mehr als relativen Werth, so wäre es möglich, den Werth der Lichtwirkung auszudrücken in Ge-

¹⁾ Bull. de Mulhouse, 1898, S. 119, 273; 1899, S. 93.

²⁾ Auf 75 P. 26 Fäden per qm (Elsass).

wichtstheilen des auf 1 qm zerstörten Indigos oder in der Anzahl Kubikcentimeter CO_2 , die auf 1 qm durch Belichtung entwickelt werden.

Kolorimetrie. Wie bereits an anderer Stelle angedeutet, sind diejenigen Untersuchungsmethoden, nach welchen die Farbstärke durch Vergleichung der Intensität der Farbstofflösungen bestimmt wird, für den Praktiker in der Regel nicht anwendbar. In besonderen Fällen, z. B. für vorläufige, orientirende Versuche, kann sich trotzdem die Benutzung eines Kolorimeters rechtfertigen, weshalb hier einige brauchbare Instrumente aufgeführt werden sollen.

Das Princip der Apparate, die in verschiedenen Konstruktionen vorliegen, ist durchwegs dasselbe. Eine Lösung von bekanntem Gehalte dient als Normallösung und auf diese wird die Lösung des fraglichen Farbstoffes zurückgeführt. Die Bestimmung der Intensität geschieht entweder durch Versetzen eines gemessenen Volumens der zu untersuchenden Lösung mit Wasser bzw. Weingeist, bis die Farbstärke der Normallösung erreicht ist, oder es wird die Mächtigkeit der Schicht, durch welche man hindurchsieht, so lange verändert, bis gleiche Intensität mit der Normallösung erreicht ist. Die Mengen Farbstoff, welche in zwei verschiedenen Lösungen von gleicher Intensität vorhanden sind, verhalten sich wie die Volumina dieser Lösungen.

Die Farbstofflösungen müssen in starker Verdünnung zur Untersuchung gelangen, damit auch geringere Unterschiede erkannt werden können. Zur Vornahme der Versuche bedient man sich zweier, mit Quetsch- oder Glashahn versehener Büretten von gleichem Durchmesser und gleicher Eintheilung. Von den beiden Lösungen (die eine den Typ, die andere den zu prüfenden Farbstoff enthaltend) giebt man zunächst gleiche Volumina z. B. je 50 ccm in die Büretten und placirt sich nun so, dass man von oben nach unten durch die beiden Flüssigkeitssäulen hindurchsehen kann. Von der dunkler gefärbten lässt man vorsichtig soviel abfließen, bis beide genau gleich stark aussehen. Man liest jetzt die Höhe der beiden in den Büretten vorhandenen Flüssigkeitssäulen ab; ihre Farbstärke steht im umgekehrten Verhältniss zu den gefundenen Zahlen.

Ganz analog gestaltet sich die Untersuchung mit dem Kolorimeter von Houton-Labillardière und von Salleron.

Von etwas anderer Art sind die Kolorimeter von Collardeau, von Mill's, das Komplementärkolorimeter von A. Müller und Lovibond's Tintometer¹⁾. Letzteres dient zum Messen und Aufzeichnen von Färbungen und ist namentlich bestimmt zur Einstellung von Farben auf bestimmten Farbton und bestimmte Tiefen.

¹⁾ Journ. Soc. Dyers und Col. 1887, 186.

Zusammenstellung der wichtigeren Handelsfarbstoffe¹⁾.**I. Nitrokörper.**

Pikrinsäure (Trinitrophenol) $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$.

Die Pikrinsäure wird durch Behandeln von Phenolsulfosäure mit starker Salpetersäure dargestellt. Sie bildet in reinem Zustande blassgelbe, in kaltem Wasser ziemlich schwierig, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle. Schmelzpunkt $122,5^\circ$. Sie sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen, bei raschem Erhitzen verpufft sie. Die Pikrinsäure ist eine starke einbasische Säure, von denen sich namentlich das Kaliumsalz durch Schwerlöslichkeit auszeichnet. Die Pikrinsäure löst sich nach Marchand

b.	5°	in	166	Th.	Wasser.
b.	15°	-	86	-	-
b.	26°	-	73	-	-
b.	73°	-	26	-	-

Die Säure, sowie die Salze zeichnen sich durch einen intensiv bitteren Geschmack aus. Die Pikrinsäure färbt in saurer Lösung Wolle und Seide in einem grünstichigen Gelb. Sie hat früher in der Färberei ausgedehnte Anwendung, namentlich zum Nüanciren von Grün und Roth, sowie zur Erzeugung von Mischfarben gefunden. Sie kommt in grosser Reinheit in den Handel. Eine gut krystallisirte Waare bietet die beste Garantie für ihre Reinheit. Ausserdem ist die völlige Löslichkeit in heissem Wasser, sowie ein etwaiger Aschengehalt zu berücksichtigen.

Martiusgelb (Naphtylamingelb, Manchestergelb, Jaune d'or, Safrangelb.) Ist das Natrium- oder Kalium-, seltener das Calciumsalz des Binitro- α -Naphtols und wird dargestellt durch Kochen von Diazonaphtalin oder α -Naphtolsulfosäure mit verdünnter Salpetersäure.

Das freie Binitronaphtol bildet in reinem Zustande schwefelgelbe Krystalle, welche bei 138° schmelzen, sich schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol, Aether und Eisessig lösen. Mit Alkalien bildet es goldgelb gefärbte, gut krystallisirbare Salze, welche sich leicht in heissem Wasser lösen. Die Lösungen des Binitronaphtols schmecken

¹⁾ Eine gleichmässige Behandlung der zahlreichen Repräsentanten war verschiedener Umstände, namentlich auch der Raumverhältnisse wegen unmöglich. Diejenigen wurden ausführlicher besprochen, welche entweder besonders wichtig und interessant geworden, oder dann durch Darstellung und Anwendung eigenartig sind, oder, weil neu, noch nicht in Sammel- oder Tabellenwerken Aufnahme finden konnten.

nicht bitter. In schwach angesäuerter Lösung färbt sich der Körper auf Wolle und Seide mit schön goldgelber Nüance; seine Anwendung ist jedoch seit Entdeckung der viel beständigeren Azofarben eine beschränktere geworden.

Er ist leicht sublimirbar und kann durch Erwärmen von der Faser absublimirt werden.

Naphтолgelb S. Ist das Kalium- oder Natriumsalz der Dinitronaphtolsulfosäure: $C_{10}H_4(NO_2)_2OH \cdot SO_3H$ und wird durch Behandeln von α -Naphtoltrisulfosäure mit verdünnter Salpetersäure bei 25° dargestellt.

Die freie Säure bildet lange gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Sie ist eine starke zweibasische Säure; von ihren Salzen zeichnet sich namentlich das Kaliumsalz durch Schwerlöslichkeit aus. Gleich der Pikrinsäure vermag sie aus Kaliumsalzen selbst Mineralsäuren auszutreiben. Das Handelsprodukt stellt ein blassgelbes krystallinisches Pulver dar. Kaltes Wasser löst es ausserordentlich schwer, heisses verhältnissmässig leicht. Die Salze der Sulfosäure haben vor dem Binitronaphtolgelb den Vorzug, dass sie durch Säuren nicht ausgefällt werden und leichter zu färben sind. Ausserdem sind die damit erzielten Färbungen echter.

Wird auf Wolle mit Weinsteinpräparat, auf Seide aus gebrochener Bastseife gefärbt.

Aurantia stellt das Ammonium- oder Natriumsalz des Hexanitrodiphenylamins, $C_{12}H_5(NO_2)_6N_4$, dar. Zu dessen Darstellung wird Diphenylamin vorsichtig in rauchende Salpetersäure eingetragen oder das unsymmetrische Dinitrodiphenylamin nitriert.

Das Hexanitrodiphenylamin bildet im reinen Zustande durchsichtige, hellgelbe, bei $238^\circ C.$ schmelzende Prismen. Es sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen: rasch erhitzt verpufft es heftig. Obwohl es keine Hydroxylgruppen enthält, zeigt es doch den Charakter einer einbasischen Säure.

Seine Salze sind leicht in Wasser löslich. Säuren scheiden daraus den Nitrokörper ab. Das Hexanitrodiphenylamin ist ein starker Farbstoff, welcher auf Wolle und Seide ein schönes Orange erzeugt. Derselbe wird in der Färberei kaum mehr gebraucht, woran theilweise seine Giftigkeit die Schuld trägt. In den Handel kommt gewöhnlich das Ammonium- oder Natriumsalz. In trockenem Zustande zeichnen sich dieselben durch grosse Explosionsfähigkeit aus.

Neuerdings findet der Körper Anwendung zur Herstellung von Sprengstoffen.

II. Azofarbstoffe.

Die Azofarbstoffe bilden eine gut charakterisirte chemische Gruppe, welche auf allen Gebieten der Applikation eine bedeutende Wichtigkeit erlangt hat. Während die älteren Glieder basischer Natur waren, ist es im Laufe der Zeit gelungen, zahlreiche Säurefarbstoffe herzustellen, welche sich vor jenen durch grössere Beständigkeit auszeichnen und eine vielseitigere Anwendung gestatten.

Für die Prüfung der Azofarbstoffe fällt in Betracht ihr Verhalten gegen Reduktionsmittel und gegen concentrirte Schwefelsäure. Manche derselben werden durch vorsichtige Hydri rung in die meist leicht oxydirbaren Hydrazokörper übergeführt; durch energische Reduktion tritt Spaltung ein, die in vielen Fällen hinreichende Anhaltspunkte zur Erkennung und zur Feststellung der Konstitution bieten kann.

Beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure geben die Azofarbstoffe charakteristische Farbenreaktionen.

1. Amidoazoverbindungen.

Amidoazobenzol, $C_{12}H_9N_2.NH_2$, hat als solches nur kurze Zeit als gelber Farbstoff Verwendung gefunden; dagegen wird es zur Herstellung anderer Farbstoffe, wie Echtgelb, Tetrazofarbstoffen, Indulinen u. s. w. benutzt.

Bildet im freien Zustande goldgelbe Nadeln und Blättchen, welche bei 127° schmelzen, bei höherer Temperatur theilweise unzersetzt destilliren, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol lösen. Mit Säuren vereinigt es sich zu gut krystallisirbaren, jedoch sehr unbeständigen Salzen. Dieselben besitzen meist einen stahlblauen Reflex und lösen sich nur schwierig in säurehaltigem Wasser. Durch reines Wasser werden sie fast vollständig zersetzt. Die saure Lösung besitzt eine schön rothe Farbe. Alkohol löst das Nitrat und Chlorhydrat ziemlich leicht, das Sulfat schwierig. Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure lösen das Amidoazobenzol mit gelbbrauner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser in Roth übergeht. Reducirende Substanzen, z. B. Salzsäure und Zinkstaub oder Zinn, spalten das Amidoazobenzol in Anilin und Paraphenylendiamin. Salpetrige Säure verwandelt es in Diazo-Azobenzol.

Chrysoidin, Diamidoazobenzol $[C_{12}H_8N_2(NH_2)_2]$ bildet sich beim Vermischen einer verdünnten Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem Diazobenzol mit einer gleichfalls verdünnten Lösung von Metaphenylendiamin.

Stellt als Base schön gelbe, bei $117,5^{\circ}$ schmelzende Nadeln dar,

welche sich kaum in kaltem, schwierig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Es bildet mit 1 Mol. Säure beständige Salze, deren Lösungen schön gelb gefärbt sind. Das Chlorhydrat krystallisirt entweder in anthracitschwarzen Octaëdern oder in feinen, gallertartig verfilzten Nadeln.

Die Lösung der einsäurigen Salze wird durch einen Ueberschuss von Mineralsäuren schön roth gefärbt, ähnlich wie dieses beim Amidoazobenzol der Fall ist. Die entstehenden zweisäurigen Salze sind sehr unbeständig und in festem Zustande nicht zu erhalten.

Das Chrysoïdin ist ein sehr starker, schön gelber Farbstoff, welcher jedoch leider nicht besonders licht- und luftbeständig ist. Es färbt sich auf Wolle und Seide direkt im neutralen Bade. Baumwolle vermag ebenfalls eine gewisse Quantität ohne Beize zu fixiren, für ein gutes Ausfärben ist dieselbe jedoch zuvor mit Tannin zu beizen.

Vesuvin (Phenylenbraun, Manchesterbraun, Bismarckbraun) wird durch Einwirkung von Natriumnitrit auf eine Lösung von salzsaurem Phenylendiamin dargestellt. Der Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt und durch nochmaliges Auflösen und Fällen gereinigt.

Besteht aus einem Gemenge von Triamidoazobenzol und anderen Farbstoffen. Das reine Triamidoazobenzol bildet gelbbraune, bei 137° schmelzende Krystalle, welche wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Es bildet zweisäurige Salze, welche in Wasser (vielleicht unter Abspaltung eines Theils der Säure) leicht löslich sind. Die Lösung derselben ist gelbbraun und wird durch einen Säureüberschuss rothbraun gefärbt. Es ist ein starker, schön gelbbrauner Farbstoff, welcher für Wolle, Seide und Baumwolle, vorzugsweise jedoch für Leder Verwendung findet. Sein Färbeverhalten ist dem des Chrysoïdins analog.

Säuregelb (Echtgelb) besteht in der Regel aus einem Gemisch der Natriumsalze von Amidoazobenzolmono- und Disulfosäure und wird durch Behandlung des Amidoazobenzols oder eines Salzes desselben mit rauchender Schwefelsäure dargestellt. Je nach der Stärke der Säure, der Dauer der Einwirkung oder der Temperatur, erhält man vorwiegend die Mono- oder Disulfosäure, welche beim Verdünnen mit Wasser beide gefällt werden.

Die Sulfosäuren zeigen im Allgemeinen dieselben Reaktionen, wie das Amidoazobenzol: verdünnte Säuren färben sie roth, concentrirte Säuren gelbbraun. Das Echtgelb färbt sich auf Wolle und Seide im schwach schwefelsauren Bade. Für Baumwolle findet es keine Verwendung. Die höheren Homologen des Amidoazobenzols, z. B. das Amidoazotoluol, liefern ein mehr ins Röthliche spielendes Gelb. In der Färberei dient das Echtgelb meistens als Nüancierungsmittel. Ausserdem

bilden die Amidoazobenzolsulfosäuren das Ausgangsmaterial für die Darstellung des „Biebricher Scharlach“ und anderer Tetrazofarbstoffe.

Diphenylaminorange (Orange IV, Tropäolin 00). Zu dessen Darstellung lässt man eine dünne, freie Säure enthaltende Diphenylaminchlorhydratpaste in Diazobenzolsulfosäurelösung einfließen. Die sich ausscheidende Farbstoffsäure wird nach dem Auswaschen ins Natrium- oder Kaliumsalz übergeführt.

Die Sulfosäure bildet violette, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Das Natriumsalz bildet in kaltem Wasser schwierig, in heissem Wasser leicht lösliche Blättchen. Seine Lösungen werden durch Säuren rothviolett gefärbt, und selbst bei ziemlicher Verdünnung scheiden sich schillernde Nadeln der Sulfosäure ab. Das Kaliumsalz ist ganz unlöslich. Im Handel kommt das Kalium- oder Natriumsalz vor.

Das Diphenylaminorange ist ein sehr schöner und starker Farbstoff, dessen Nüance ein gelbliches Orange ist. Es wird wie die meisten Säurefarbstoffe unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gefärbt.

Verschiedene Isomeren und Homologen des Diphenylaminorange kommen jetzt in den Handel. Das eine, unter der Bezeichnung Metanilgelb bekannte, ist ein Derivat der Diazobenzolmetasulfosäure. Es ist dem Obigen in seinen Reaktionen sehr ähnlich, unterscheidet sich davon jedoch durch die gelblichere Nüance und durch grössere Löslichkeit seiner Salze. Ein zweites unter dem Namen Jaune N. bekanntes Produkt wird aus Paratoluidinsulfosäure und Diphenylamin dargestellt. Es unterscheidet sich von den vorstehenden dadurch, dass es durch konzentrierte Schwefelsäure grün gefärbt wird, welche Farbe beim Verdünnen mit Wasser in Violett übergeht. Orange IV und Metanilgelb werden durch Schwefelsäure violett gefärbt.

Azogelb, Azoflavin S, Indischgelb, Citronin, Kurkumäin, Jaune indien, Azosäuregelb u. s. w. sind Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Nitrosamin des Diphenylaminorange entstehen und ohne Zweifel Gemische verschiedener Nitroverbindungen darstellen.

Sie färben Seide und Wolle aus saurem Bade gelb und werden durch Säuren nicht so leicht verändert, wie das Diphenylaminorange. Durch konzentrierte Schwefelsäure werden sie roth gefärbt.

Orange III (Tropäolin D, Helianthin, Methylorange, das Natriumsalz der Dimethylamidoazobenzolsulfosäure) kommt höchst selten als Farbstoff in den Handel. (Ueber eine ausgedehnte Anwendung als Indikator vgl. Bd. I, S. 56 ff., 69 ff.) Die grosse Veränderlichkeit durch Säuren steht seiner Anwendung entgegen. Es färbt sich auf Wolle und Seide am besten mittelst Alaun oder Zinnchlorid und giebt ein hübsches Orange.

Die Sulfosäure bildet rothviolette, stahlblau schimmernde Nadeln, welche sich schwierig mit rother Farbe in Wasser lösen. Schwefelsäure

löst sie mit gelbbrauner Färbung, welche beim Verdünnen in Roth übergeht. Das Natronsalz bildet schön goldgelbe, in heissem Wasser mit orangegelber Farbe leicht lösliche Blättchen. Die Lösung wird schon durch geringe Mengen einer Mineralsäure roth gefärbt. Behandelt man den Farbstoff in saurer Lösung mit Zinkstaub, so spaltet er sich in Sulfanilsäure und Dimethylparaphenylendiamin. Man kann die letztere Base sehr leicht durch die Methylenblaureaktion erkennen. Man leitet zu diesem Zweck Schwefelwasserstoff in die Lösung und fügt Eisenchlorid hinzu. Der durch Kochsalz abgeschiedene Farbstoff ist leicht als Methylenblau zu charakterisiren.

Orseille-Ersatz V wird durch Kombination von p-Nitrodiazobenzol mit Naphtionsäure dargestellt. Das Handelsprodukt stellt eine braune Paste dar, die aus dem Natriumsalz besteht. Ist in Wasser mit rothbrauner Farbe löslich und färbt Wolle in saurem Bade mit orseillerother Farbe an. Sein Hauptvorzug ist ein ganz vorzügliches Egalisierungsvermögen. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen braunrothen Niederschlag; von konc. Schwefelsäure wird der Farbstoff mit fuchsinrother Färbung gelöst.

Apolloroth entsteht aus p-Nitrodiazobenzol und α -Naphtylamin-disulfosäure D und ist ein braunes, in Wasser mit braunrother Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt eine fuchsinrothe Färbung, Natronlauge einen braunen, in Wasser löslichen Niederschlag; konc. Schwefelsäure giebt eine fuchsinrothe Lösung. Wolle wird aus saurem Bade ebenfalls orseilleroth angefärbt.

Wollviolett S bildet sich aus Diazodinitrobenzol und Diäthylmetanilsäure. Das Handelsprodukt ist ein schwarzes Pulver, das sich in Wasser und Alkohol mit rothvioletter Farbe löst. Durch Salzsäure wird die Lösung orange. Natronlauge giebt einen blauvioletten Niederschlag; mit konc. Schwefelsäure entsteht eine scharlachrothe Lösung. Wolle färbt sich in saurem Bade rothviolett an.

2. Oxyazoverbindungen.

Tropäolin Y (Oxyazobenzolsulfosäure) findet wegen seiner geringen Ausgiebigkeit kaum noch Anwendung in der Färberei.

Tropäolin O (Resorcingelb, Chrysoin); dioxyazobenzolsulfosaures Natron, entsteht beim Eintragen einer Lösung von p-Diazobenzolsulfosäure in eine schwach alkalische Resorcinlösung.

Die freie Säure bildet fast schwarzbraune, grünlich schillernde Blättchen, welche in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich leicht löslich sind. Koncentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe. Das Natronsalz bildet schön orangegelbe Blättchen oder grössere Prismen. Aus seiner wässerigen Lösung wird die Säure durch Zusatz von ver-

dünnter Salzsäure nicht gefällt. Erst eine grössere Menge concentrirter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure veranlasst die Ausscheidung derselben. Das Resorcingelb ist ein schöner, sehr starker Farbstoff, dessen Nüance etwas gelblicher ist, als die des Diphenylaminorange. Seine Färbung geschieht wie die der vorstehenden.

Phenoflavin wird dargestellt aus m-Diazobenzolsulfosäure und Amidophenolsulfosäure (III) und kommt in Form des Natriumsalzes als braungelbes, in Wasser mit gelber Farbe lösliches Pulver in den Handel. Mit Salzsäure oder Natronlauge wird die Lösung orangefarbig; conc. Schwefelsäure erzeugt eine gelbe Lösung. Wolle wird in saurem Bade gelb gefärbt.

Neuphosphin G entsteht aus p-Diazobenzoldimethylamin und Resorcin; $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$. Das Handelsprodukt stellt ein gelblichbraunes Pulver dar, das sich in Wasser mit orangebrauner Farbe auflöst; durch Salzsäure wird die wässrige Lösung getrübt, Natronlauge macht sie brauner. Conc. Schwefelsäure giebt eine bräunlichorange Lösung. Gleicht in seinen Färbeeigenschaften dem gewöhnlichen Phosphin, giebt etwas grünstichigere Töne. Wird zum Färben von Leder und Baumwolle (mit Tanninbeize) gebraucht.

Tanninorange R wird aus p-Diazobenzoldimethylamin und β -Naphthol erhalten. $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH} - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$. Das Handelsprodukt stellt eine rothbraune Paste dar. Löst sich in destillirtem Wasser mit orangebrauner Farbe auf; durch Ammoniak- und Natronlauge wird in der wässrigen Lösung ein Niederschlag erzeugt, der sich in Säuren wieder löst. Ueberschüssige Salzsäure erzeugt ebenfalls einen braunen Niederschlag. Wird mit conc. Schwefelsäure rothviolett.

Orange I (Tropäolin 000 Nr. I; Naphtholorange).



Darstellung. Diazobenzolsulfosäure wird in eine alkalische Lösung von Alphanaphtol eingetragen und der gebildete Farbstoff durch Kochsalz gefällt.

Die freie Säure bildet fast schwarze, grünlich schillernde Blättchen, welche schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Körper mit violetter Farbe gelöst, beim Verdünnen mit Wasser geht diese durch Roth in Orange über. In den Handel kommt ausschliesslich das Natronsalz, dasselbe bildet orangegelbe, in Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen. Mineralsäuren fällen daraus die Säure als schwarze Krystallschüppchen. Ein Alkaliüberschuss färbt die Lösung schön karmoisinroth. Die Lösung des neutralen Salzes lässt auf Zusatz von Chlorcalcium das unlösliche Kalksalz als amorphen Niederschlag fallen.

Das Orange I findet gegenwärtig nur noch beschränkte Anwendung. Die Ursache dafür ist wohl in der leichten Veränderlichkeit durch Alkalien zu suchen. Ausserdem stehen die α -Naphtholfarben den mit β -Naphthol erzielten an Schönheit nach. Es färbt Wolle und Seide nach Art der sauren Azofarben. Seine Nüance ist ein rothstichiges Orange.

Orange II (Tropäolin 000 Nr. II, β -Naphtholorange; Chrysaurein, Mandarin G extra; Goldorange) $\text{SO}_3 \cdot \text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH} (\beta)$. Wird in derselben Weise aus β -Naphthol dargestellt, wie das Orange I aus α -Naphthol.

Die Sulfosäure bildet ein mennigrothes, in heissem Wasser leicht lösliches Pulver. Koncentrirte Schwefelsäure löst sie mit fuchsinrother Farbe, welche beim Verdünnen in Orange übergeht. Das Natronsalz, welches dem Handelsprodukt zu Grunde liegt, krystallisirt aus heissem Wasser in langgestreckten, orangegelben Blättchen, welche Krystallwasser enthalten. Das wasserfreie Salz bildet ein scharlachrothes Pulver. Alkalien verändern die orangegelbe Lösung desselben nicht. (Unterschied von den α -Naphtholfarbstoffen.) Das durch Zusatz von Chlorcalcium zu der Lösung entstehende Kalksalz ist in heissem Wasser ziemlich löslich, wenngleich viel schwieriger als das Natriumsalz. Das Baryumsalz ist fast ganz unlöslich.

Das β -Naphtholorange ist ein sehr wichtiger Azofarbstoff, der sich durch Schönheit und Beständigkeit auszeichnet. Seine Nüance ist etwas gelber als die des betreffenden Alphanaphtholfarbstoffes. Er findet sowohl für sich, als zum Nüanciren scharlachrother Farbstoffe, eine ausgedehnte Verwendung in der Färberei. Er wird nach Art der sauren Azofarbstoffe gefärbt.

Azarin S, entsteht durch Einwirkung von Ammoniumbisulfit auf den durch Kuppeln von Diazodichlorphenol und β -Naphthol sich bildenden Farbstoff. Das Handelsprodukt stellt eine gelbe, in Wasser schwer lösliche Paste dar. Mit Salzsäure entsteht ein orangegelber Niederschlag; Natronlauge erzeugt in der Kälte einen violetten Niederschlag, beim Kochen eine rothe Lösung. Mit konc. Schwefelsäure bildet sich eine rothe Lösung, aus der durch Wasser rothbraune Flocken gefällt werden.

Giebt mit Thonerdebeizen auf Baumwolle rothe Lacke.

Croceinorange $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \overset{1}{\text{N}}\text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \overset{2}{\text{OH}} \cdot \overset{6}{\text{SO}_3} \text{Na}$. (Brillantorange, Pyrotinorange, Ponceau 4 GB) entsteht aus Diazobenzol und der 2,6 Naphtholmonosulfosäure (Schaeffer). Das Handelsprodukt (Natriumsalz) stellt ein rothes Pulver dar, welches in Wasser mit orangegelber Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt einen braunen Niederschlag; konc. Schwefelsäure eine orangegelbe Lösung. Färbt Wolle in saurem Bade orangegelb.

Echthroth, $\text{SO}_3 \text{Na} \cdot \text{C}_{10} \text{H}_6 \text{N}_2 \cdot \text{C}_{10} \text{H}_6 \cdot \text{OH} (\beta)$ (Roccellin, Rauracienne, Cerasine).

Darstellung. Naphtionsäure (α -Naphtylaminsulfosäure) wird in die entsprechende Diazoverbindung verwandelt und diese in eine alkalische β -Naphtollösung eingetragen.

Freie Säure und Natriumsalz bilden in kaltem Wasser schwierig, in heissem Wasser leichter lösliche braune Nadeln. Die Lösung derselben ist unansehnlich braunroth. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauvioletter Farbe, welche beim Verdünnen unter Abscheidung der Sulfosäure braun wird. Das Kalksalz ist ganz unlöslich.

Das Echthroth ist ein sehr starker Farbstoff, dessen Nüance zwischen Scharlach und Bordeaux in der Mitte steht. Es ist wie die vorigen ein Säurefarbstoff.

Brillantechthroth¹⁾ (B. A. S. F.) aus diazotirter 1,5 = Naphtylaminsulfosäure und β -Naphtol; liefert brillant gelbstichige Nüancen.

Azorubin S, $\text{SO}_3 \text{Na} \cdot \text{C}_{10} \text{H}_6 \overset{4}{\text{N}} - \overset{1}{\text{N}} - \overset{2}{\text{C}_{10}} \text{H}_5 \cdot \overset{1}{\text{OH}} \cdot \overset{4}{\text{SO}_3} \text{Na}$ (Azosäurerubin, Karmoisin, Echthroth C etc.) entsteht durch Einwirkung von Diazonaphtalinsulfosäure auf α -Naphtol- α -sulfosäure. Das Handelsprodukt ist ein braunes Pulver, das sich in Wasser mit fuchsinrother Farbe löst. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine violette Lösung, die sich auf Zusatz von Wasser fuchsinroth färbt. Salzsäure scheidet aus der wässerigen Lösung braune Flocken ab; Natronlauge zieht die Farbe ins Gelbliche. Wolle wird in saurem Bade roth gefärbt.

Crocein 3 B X, $\text{Na SO}_3 \cdot \text{C}_{10} \text{H}_6 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_{10} \text{H}_5 (\overset{\beta}{\text{OH}}) \cdot \text{SO}_3 \text{Na}$, wird durch Einwirkung von α -Diazonaphtalinsulfosäure auf β -Naphtol- α -sulfosäure (Croceinsäure) dargestellt. Stellt ein rothes Pulver dar, welches sich in Wasser mit gelbrother Farbe auflöst. Färbt Wolle in saurem Bade scharlachroth. Wird mit konc. Schwefelsäure rothviolett.

Brillantscharlach entsteht aus β -Diazonaphtalinsulfosäure (Brönner) und α -Naphtol- α -Sulfosäure. Ist ein braunrothes, in Wasser mit gelbrother Farbe lösliches Pulver, welches mit konc. Schwefelsäure eine fuchsinrothe Lösung giebt und Wolle in saurem Bade scharlachroth färbt.

Eosamin B²⁾ bildet sich aus Diazokresoläthyläther und ϵ -Naphtolsulfosäure und stellt ein braunrothes Pulver dar, das sich in Wasser leicht mit rother Farbe auflöst. Salzsäure verändert die Farbe der wässerigen Lösung nicht, durch Alkalien wird sie etwas dunkler.

In konc. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauvioletter

¹⁾ Chem.-Ztg. 1900, Ref. 115.

²⁾ Chem. Ind. 1896, S. 8.

Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser sofort wieder in rosenroth umschlägt. Färbt Wolle und Seide in saurem Bade.

Guinea-Karmin B¹⁾ (Berliner Aktiengesellschaft). Dunkelrothes Pulver, das sich kaltem in Wasser schwer, leicht in heissem Wasser mit violetter Farbe auflöst. Aus der heissen Lösung scheiden sich beim Erkalten röthlich blaue Flocken aus. Salzsäure macht die wässerige Lösung blauer, Natronlauge dagegen orange. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung.

Färbt Wolle aus saurem Bade in lebhaften, blaustichigrothen Tönen, die ziemliche Alkali-, Säure- und Schwefelechtheit besitzen. Egalisirt sehr gut. Zum Färben wird der Farbstoff zweckmässig in angesäuertem Wasser (1 % Schwefelsäure) gelöst. Die Ausfärbungen sollen in Holzgefässen vorgenommen werden, weil Kupfer und Zinn die Nüance trüben.

Mit den Disulfosäuren des β -Naphtols werden zahlreiche werthvolle Farbstoffe dargestellt, von denen die folgenden erwähnt werden sollen, wobei zu bemerken ist, dass die gleichen Farbstoffe von verschiedenen Fabriken oft unter verschiedenen Namen in den Handel gebracht werden.

Ponceau 2 G aus Diazobenzol und R-Salz (Natriumsalz der 2.3.6 Naphtoldisulfosäure); färbt Seide und Wolle in saurem Bade röthlich orange.

Ponceau R aus Diazoxylol und R-Salz.

Ponceau 2 R aus Diazopseudocumol und R-Salz.

Ponceau 3 R aus Diazoäthylmetaxylol und R-Salz.

Die Nüance dieser drei Farbstoffe ist ein schönes Scharlachroth; R ist das gelblichste, 3 R das bläulichste Produkt.

Palatinscharlach aus Diazoxylol und einem Gemisch von R- und G-Salz.

Coccinin, aus o-Diazoanisol und R-Salz, ist ein sehr schöner scharlachrother Farbstoff, der etwas blaustichige Nüancen giebt. In den Reaktionen ist er wenig von den Xylidinfarbstoffen verschieden.

Phenetolroth aus Diazophenetol und R-Säure.

Bordeau B aus Diazonaphtalin und R-Salz. Ist in Wasser etwas schwer löslich. Conc. Schwefelsäure löst es mit blauer, beim Verdünnen violett werdender Farbe. Das Kalksalz ist unlöslich. Färbt bläulichroth mit einem Stich ins Braune.

Amaranth ist das Einwirkungsprodukt von Diazonaphtalinsulfosäure auf R-Salz.

Die G-Säure oder 2.6.8 Naphtoldisulfosäure liefert Farbstoffe, deren Nüancen viel gelbstichiger sind, als die der R-Säure.

¹⁾ Rev.-Génér. Mat. Col. 1900, 64.

Orange G, $C_6H_5N=N.C_{10}H_4OH(SO_3Na)_2$ bildet sich aus Diazobenzol und 2.6.8 Naphtholdisulfosäure. Färbt Wolle aus saurem Bad gelborange und giebt mit konc. Schwefelsäure eine orangegelbe Lösung.

Ponceau 2 G aus Diazopseudocumol und G-Salz.

Krystallponceau aus α -Diazonaphtalin und G-Salz. Das Handelsprodukt besteht aus braunrothen, glänzenden Krystallen.

Neu-Coccein aus α -Diazonaphtalinsulfosäure und G-Salz.

Wollscharlach R wird aus Diazoxytol und 1-Naphtol-4,8-Disulfosäure (Schöllkopf) dargestellt und bildet ein braunrothes Pulver, das sich in Wasser mit gelbrother Farbe auflöst. Salzsäure färbt die wässerige Lösung mehr ins Blaurothe, Natronlauge macht gelbroth. Conc. Schwefelsäure giebt eine kirschrothe Lösung. Färbt Wolle in saurem Bade roth.

Azordeau, aus α -Diazonaphtalin und Schöllkopf's α -Naphtol-disulfosäure. Das Handelsprodukt (Na-Salz) ist ein braunes Pulver, das sich in Wasser mit fuchsinrother Farbe auflöst. Salzsäure und Natronlauge bewirken keine Veränderung; mit konc. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung. Wolle wird in saurem Bade roth gefärbt.

Azocochenille wird aus o-Anisidin und 1-Naphtol-4.8-Disulfosäure (Schöllkopf) hergestellt und besteht aus einem rothen, in Wasser leicht löslichen Pulver, das von konc. Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe gelöst wird. Salzsäure und Natronlauge verändern das Aussehen der wässerigen Lösung nicht. Wolle wird in saurem Bade roth gefärbt.

Ponceau 6 R aus α -Diazonaphtalinsulfosäure und 2-Naphtol-3.6.8-Trisulfosäure. Ist ein braunes, in Wasser mit fuchsinrother Farbe sich lösendes Pulver (Na-Salz), das mit konc. Schwefelsäure eine violette Lösung giebt. Salzsäure verändert die wässerige Lösung nicht, Natronlauge macht sie braunroth. Färbt Wolle in saurem Bade roth.

Brillantsulfonroth B (Sandoz), ein rothes Pulver, das in Wasser mit bläulichrother Farbe löslich ist. Die Lösung erleidet weder durch Salzsäure noch durch Natronlauge eine Veränderung. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine rothe Lösung, die beim Verdünnen blauroth wird. Färbt Wolle in kochendem Bade lebhaft roth.

Echtsulfonviolett 4 R (Sandoz), ist ein violettschwarzes Pulver, welches sich in Wasser leicht mit rothvioletter Farbe auflöst. Salzsäure und Natronlauge bewirken keine Veränderung. In konc. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit violetter Farbe, die beim Verdünnen rothviolett wird.

Echtsulfonviolett 5 BS (Sandoz). Grünschwaches, in Wasser

mit violetter Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der wässrigen Lösung einen ziegelrothen Niederschlag; Natronlauge macht braunroth. Conc. Schwefelsäure giebt eine rothe Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser ein ziegelrother Niederschlag ausfällt.

3. Azofarbstoffe aus Karbonsäuren.

Die hierher gehörenden Farbstoffe zeigen alle eine bemerkenswerthe Verwandtschaft zu metallischen Beizen, namentlich zu Chromverbindungen.

Alizarin gelb G G. Der durch Kombination von Metanitrodiazobenzol (aus Metanitränilin) mit Salicylsäure dargestellte Farbstoff besitzt die Eigenschaft, sich ähnlich den Alizarinfarben auf metallischen Beizen zu fixiren.

Der Farbstoff kommt als Paste in den Handel und erzeugt namentlich auf Chrombeize eine grünstichiges Gelb, welches durch seine Licht- und Seifenechtheit ausgezeichnet ist.

Er findet in der Kattundruckerei als Ersatz für Kreuzbeeren und in der Wollfärberei als Ersatz für Gelbholz Verwendung.

Alizarin gelb R aus p-Nitränilin und Salicylsäure. Das Handelsprodukt bildet einen 20 %-igen, aus der Farbstoffsäure bestehenden Teig, der in Wasser unlöslich ist. Das Natriumsalz liegt vor im **Terracotte R** (Geigy), welches durch Nitriren von Benzol-azo-salicylsäure erhalten wird; es stellt ein braungelbes, in Wasser lösliches Pulver dar, das durch Natronlauge roth gefärbt wird; Salzsäure erzeugt eine bräunlich gelbe Fällung, concentrirte Schwefelsäure giebt eine orangegelbe Lösung. Chromgebeizte Wolle wird gelbbraun gefärbt.

Prager Alizarin gelb G ist m-Nitrobenzoldazo- β -Resorcylsäure und stellt ein gelbes, in Wasser mit gelber Farbe lösliches Pulver dar. Durch Salzsäure wird in der wässrigen Lösung ein gelber Niederschlag erzeugt, durch Natronlauge wird die Farbe der Lösung nach orange verändert; concentrirte Schwefelsäure giebt eine gelbe Lösung. Chromgebeizte Wolle färbt sich gelblichbraun. Die isomere p-Nitroverbindung liegt im **Prager Alizarin gelb R** vor.

Persisch gelb wird durch Nitriren von p-Toluol-azo-salicylsäure gewonnen und kommt als 20 %-ige braune Paste, die in kochendem Wasser mit gelber Farbe löslich ist, in den Handel. Durch Natronlauge wird die Lösung orangebraun, mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine orangegelbe Lösung. Färbt chromgebeizte Wolle gelb.

Flavazol, p-Toluolazosalicylsäure, ist ein orangegelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Die orangefarbige Lösung wird durch Natronlauge etwas dunkler gefärbt, Salzsäure erzeugt darin einen Niederschlag.

Koncentrirte Schwefelsäure löst mit oranger Farbe. Färbt Wolle aus saurem Bade gelb, fixirt sich aber auch auf Chrom- oder Thonerde-, Zinn-, gebeizter Faser.

Chromgelb G G (Berliner A. G. f. A.) ist wahrscheinlich aus diazotirtem p-Anisidin und Salicylsäure hergestellt.

Beizengelb¹⁾ (Anthracengelb BN, Walkgelb), aus β -Diazonaphtalinsulfosäure (namentlich von der Stellung 2:8 und 2:5) und Salicylsäure. Gelbes, in Wasser mit orangerother Farbe lösliches Pulver; Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen schmutziggrauen, gallertartigen, Natronlauge einen orangerother Niederschlag. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine orangerothe Lösung.

Crumpsall Yellow bildet sich aus β -Naphthylamin- γ -disulfosäure und Salicylsäure.

Diamantgelb G (Bayer) wird durch Kuppeln von m-Diazobenzoösäure mit Salicylsäure gewonnen und stellt eine graugelbe, in Wasser schwer, in Soda- oder Natriumacetatlösung leicht lösliche graugelbe Paste dar. Salzsäure erzeugt in den Lösungen gelbe Niederschläge; mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine röthlichgelbe Lösung. Färbt auf chromebeizte Wolle ein sehr licht- und walkechtes Gelb. Die isomere, aus o-Amidobenzoösäure hergestellte Verbindung liegt im **Diamantgelb R** (Bayer) vor, einem braunen Teig, der Wolle etwas rothstichiger färbt wie der vorhergehende Farbstoff, in seinen Reaktionen dem letzteren aber sehr ähnlich ist.

Anthracengelb C (Cassella) aus diazotirtem Thioanilin und Salicylsäure, stellt ein braungelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver dar. In der grünstichig gelben Lösung erzeugt Salzsäure eine missfarbige Fällung; mit Natronlauge entsteht eine orange gelbe, mit Schwefelsäure eine dunkelbraune Lösung. Beim Verdünnen der Schwefelsäurelösung mit Wasser tritt ein schmutzigbrauner Niederschlag auf.

Anthracengelb G G²⁾ (Cassella) giebt etwas grünstichigere und reinere Färbungen als die Marke C. Das Handelsprodukt ist ein hellgelbes, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver. Die grünstichig gelb gefärbte Lösung giebt auf Zusatz von Salzsäure einen orangebraunen Niederschlag; ein grosser Ueberschuss an Natronlauge erzeugt ebenfalls eine Fällung. Koncentrirte Schwefelsäure giebt eine gelbe Lösung, aus der beim Verdünnen der Farbstoff ausfällt. Ist in Alkohol wenig mit gelber Farbe löslich.

Anthracengelb R²⁾ (Cassella) ist ein braungelbes Pulver, welches in kaltem Wasser schwer, in heissem besser mit braungelber Farbe

¹⁾ Nietzki, Farbstoffe 1897, 64.

²⁾ Rev. Mat. Col. 1898, 420.

löslich ist. Beim Erkalten der heissen Lösung scheidet sich der Farbstoff aus. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen braunen, Natronlauge einen orangegelben Niederschlag. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist braunviolett; beim Verdünnen mit Wasser wird der Farbstoff präcipitirt.

Ist in Alkohol wenig löslich.

Grenat en pâte (Sandoz) ist eine ziegelrothe, fein krystallinische 10%-ige Paste, die in Wasser ziemlich schwer mit ziegelrother Farbe löslich ist. Durch Salzsäure entsteht in der wässerigen Lösung ein eosinrother Niederschlag; Natronlauge färbt mehr blauroth. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine blaurothe Lösung, die beim Verdünnen einen eosinrothen Niederschlag fallen lässt.

Unter Säurezusatz erhält man auf Seide und Wolle direkt granatrothe Nüancen; von besonderem Werth sind aber die mehr blaurothen, äusserst walk- und lichtechten Färbungen auf Chromsüd beziehungsweise die Chromlacke, die man durch Nachsieden der direkten Seide- und Wollfärbung mit Fluorchrom erhält. Der Farbstoff eignet sich infolgedessen vorzüglich zu Mischzwecken mit anderen Chromlacke liefernden Produkten wie Alizarinfarbstoffen, Blauholz etc.

Alizarin gelb FS bildet sich durch Kuppeln von diazotirtem Fuchsin mit Amidosalicylsäure. Das Handelsprodukt stellt eine 20%-ige Paste dar, welche Seide und Wolle direkt lebhaft gelb, mit Chrom gebeizte Baumwolle messinggelb anfärbt. Durch Zinnsalz wird der Farbstoff in Fuchsin und Salicylsäure gespalten.

4. Dioxynaphtalinfarbstoffe.

Azofuchsin B (Bayer), aus Diazotoluol und Dioxynaphtalinsulfosäure S, ist ein schwarzbraunes Pulver, das sich in Wasser mit blaurother Farbe auflöst. Salzsäure macht die Lösung roth und erzeugt einen rothbraunen Niederschlag; durch Natronlauge wird die Lösung blauer. Koncentrirte Schwefelsäure giebt eine violette, beim Verdünnen bläulichroth werdende Lösung.

Azofuchsin G (Bayer) entsteht durch Kombination von p-Diazobenzolsulfosäure und Dioxynaphtalinsulfosäure S. Ist ein rotbraunes, in Wasser mit blaurother Farbe sich lösendes Pulver; Salzsäure macht gelber, Natronlauge blauer. Koncentrirte Schwefelsäure erzeugt eine violette Lösung, die beim Verdünnen blauroth wird.

Azosäureviolett 4 R (Bayer) stellt ein dunkelbraunes Pulver dar und gehört wahrscheinlich, wie die drei folgenden, auch in diese Gruppe. Die wässrige Lösung ist roth und wird durch Salzsäure blauer. Natronlauge erzeugt eine lösliche orangerothe Fällung. Koncentrirte Schwefelsäure giebt eine violettrothe Lösung.

Roth G für Seide (B. A. S. F.)¹⁾. Das Handelsprodukt ist ein rothes Pulver, das sich in Wasser mit orangerother Farbe auflöst. Beim Erkalten gelatinirt die Lösung. Die alkoholische Lösung ist orange-farbig. Mit Salzsäure entsteht in der wässerigen Lösung ein gelatinöser, brauner Niederschlag. Ueberschüssige Natronlauge fällt die Lösung unvollständig. In concentrirter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit fuchsinrother Farbe löslich; bei Verdünnen entsteht ein schmutzigbrauner Niederschlag. Die wässrige Lösung wird durch Zinnsalz und Salzsäure bei Siedhitze entfärbt.

Seide wird aus gebrochenem Bastseifenbad lebhaft roth gefärbt.

Roth R für Seide (B. A. S. F.)¹⁾ färbt Seide blaustichiger und reiner als Roccellin. Stellt ein rothbraunes Pulver dar, das in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser mit kirschrother Farbe löslich ist. Aus der heissen Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus. Die alkoholische Lösung besitzt rothe Farbe. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen braunen Niederschlag. Natronlauge macht die Lösung dunkler und rothviolett. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine violettrothe Lösung; beim Verdünnen mit Wasser bildet sich ein brauner Niederschlag.

Durch Erhitzen mit Zinnsalz und Salzsäure tritt Entfärbung ein.

Azosaurekarmín B (Höchst)²⁾, ein braunes Pulver, das in Wasser leicht mit blaustichigrother Farbe löslich ist. Weder Salzsäure noch Natronlauge verändern die wässrige Lösung. Concentrirte Schwefelsäure liefert eine gelblichbraune Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser blaustichigroth wird. Färbt Wolle aus saurem Bad ähnlich dem Azofuchsin und egalisirt gut.

Roxamin (Durand & Huguenin) aus Diazonaphtalinsulfosäure und 2,7-Dioxynaphtalin. Ist ein ziegelrothes Pulver, das sich in Wasser mit scharlachrother Farbe auflöst. Salzsäure bewirkt keine Veränderung, während Natronlauge dunkler macht. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine tiefviolette Lösung. Soll als Orseille-Ersatz dienen.

Chromazonroth (Geigy) ist das Natriumsalz von Benzaldehydazo-dioxynaphtalindisulfosäure und färbt Wolle aus saurem Bade in brillanten, weinrothen Nüancen.

Chromazonblau (Geigy) ist das Natriumsalz des Aethylphenylhydrazons der Benzaldehydazodioxynaphtalindisulfosäure. Giebt auf chromgebeizter Wolle sehr walk- und säureechte blaue Färbungen.

Chromotropfarben (Höchst) werden durch Kombination verschiedener Diazoverbindungen mit Chromotropsäure (1,8-Dioxynaphtalin-

¹⁾ Rev. Mat. Col. 1898, 386.

²⁾ Rev. Mat. Col. 1899, 90.

3,6-disulfosäure) dargestellt, und können mit oder ohne Beizen gefärbt werden. Behandelt man die in saurem Bade hergestellten mehr oder weniger blaustichig-rothen Wollfärbungen mit Kaliumbichromat, so gehen sie in dunkelblau bis schwarz über, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

	Direkte Färbung	Mit $K_2Cr_2O_7$ behandelt
Chromotrop 2 R	Cochenillescharlach	Marineblau
- 2 B	Blaustichig Scharlach	Schwarzblau
- 6 B	Fuchsinroth	Grau
- 8 B	Fuchsinroth blaustichig	Grauschwarz
- 10 B	Violett	-
- F B	Karmoisin	Purpurblau

Viktoriaviolett 4 B S entsteht durch Abspalten des Acetylrestes im Chromotrop 6 B oder durch alkalische Reduktion von Chromotrop 2 B. Ist ein graugrünes Pulver, das sich in Wasser mit dunkelvioletter Farbe löst; durch Zusatz von Salzsäure wird die Färbung gelbroth, ebenso durch Natronlauge. Koncentrirte Schwefelsäure giebt eine blaurothe Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser gelbrothe Flocken ausgeschieden werden.

Aehnliche Verbindungen liegen vor im **Viktoriaviolett 8 B S** und **Azosaureblau B**.

5. Amidonaphtolfarbstoffe.

Lanacylfarben (Cassella) sind echte Monoazofarbstoffe, die aus diazotirten Peri-Amidonaphtolsulfosäuren und sekundärem α -Naphtylamin bzw. $\alpha_1\alpha_3$ -Amidonaphtol dargestellt werden. Färben Wolle aus saurem Bade in alkali-, säure- und lichtechten Tönen an.

Lanacylviolett B wird aus $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure und sekundärem α -Naphtylamin (Aethyl- α -Naphtylamin) dargestellt, ist ein schwarzbraunes Pulver, das sich in Wasser mit violettrother Farbe auflöst. Salzsäure macht die Farbe röther, Natronlauge hellponceaufarbig. In koncentrirter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit grünlich-blauer Farbe löslich.

Lanacylblau R löst sich in Wasser mit rothvioletter Farbe, verhält sich im Uebrigen dem Vorigen ähnlich.

Lanacylblau B B ist das Kombinationsprodukt aus diazotirter $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure und $\alpha_1\alpha_3$ -Amidonaphtol. Löst sich in Wasser mit violetter Farbe; Salzsäure und Natronlauge machen die Farbe röther. Koncentrirte Schwefelsäure giebt eine grünblaue Lösung.

Lanacylmarineblau ist in Wasser mit blauvioletter Farbe lös-

lich; Natronlauge macht die Färbung der wässrigen Lösung rothviolett, Salzsäure ist ohne Einwirkung. Konzentrierte Schwefelsäure giebt eine grüne Lösung.

Lanafuchsin SB¹⁾ ist ein dunkelrothes Pulver, das sich in Wasser und in Alkohol mit karmoisinrother Farbe auflöst. Die wässrige Lösung wird durch Salzsäure nicht verändert, Natronlauge macht sie dagegen braun. Konzentrierte Schwefelsäure giebt eine dunkel-karmoisinrothe Lösung.

Die Marke SG¹⁾ zeigt ähnliche Eigenschaften, giebt jedoch gelbstichigere Roth als die Marke SB.

6. Tetrazofarbstoffe.

Das Amidoazobenzol und seine Homologen besitzen vermöge der in ihnen enthaltenen Amidogruppe die Fähigkeit, bei der Behandlung mit salpetriger Säure in Diazoverbindungen überzugehen, welche sich wie das Diazobenzol und seine Homologen mit Phenolen zu Farbstoffen kondensiren. Die entstehenden Farbstoffe erhalten demnach die Azogruppen ($N=N$) zweimal. Hauptsächlich die mit β -Naphthol und dessen Sulfosäuren dargestellten Farbstoffe sind von technischer Wichtigkeit.

Biebricher Scharlach (Neuroth L, Kaiserscharlach, Ponceau B etc.) wird aus einem Gemisch von diazotirter Amidoazobenzolmono- und disulfosäure und β -Naphthol dargestellt und stellt ein rothbraunes Pulver dar, das sich in Wasser mit gelbrother Farbe auflöst. Zusatz von Salzsäure erzeugt in der wässrigen Lösung einen dunkelrothen, flockigen Niederschlag, Natronlauge giebt braune Flocken. Die Kalksalze beider Sulfosäuren sind unlöslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine schön grüne Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser durch Violett in Roth übergeht. Dabei tritt schliesslich eine braune Fällung ein. Behandelt man eine schwach alkalische Lösung des Körpers mit Zinkstaub oder Natriumamalgam, so wird nur das Naphthol als Amido-naphthol abgespalten und es entsteht wieder Amidoazobenzolsulfosäure.

Wolle und Seide werden in saurem Bade schön kochenilleroth angefärbt.

Crocein-Scharlach. Unter obiger Bezeichnung kommt eine isomere Disulfosäure in den Handel, welche durch Kombination der α -Monosulfosäure des β -Naphthols mit der Monosulfosäure des Diazoazobenzols dargestellt wird. Das Natronsalz des Croceins bildet ein scharlachrothes krystallinisches Pulver, welches sich mit schön rother Farbe sehr leicht in Wasser löst. Durch Zusatz von Salzsäure wird daraus

¹⁾ Leiten sich vom Acetyl-p-phenylendiamin ab und enthalten als Komponenten Naphtholdisulfosäuren (Dr. S. Jakobi, Ch. Zt. 1900, 493).

die Säure (oder vielleicht ein saures Salz) in Form fast schwarzer, grün-schillernder Krystalle abgeschieden. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe, welche beim Verdünnen in Roth übergeht.

Das Kalksalz bildet rothe, in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen. Durch Alaun werden die Farbstofflösungen nicht gefällt. (Unterschiede vom Biebricher Scharlach.) Chlorbaryum erzeugt in der Lösung des Natronsalzes einen Niederschlag, welcher sich beim Kochen in schwarze, gänzlich unlösliche Krystallblättchen verwandelt. Das Croceïn erzeugt eine etwas gelblichere Nüance als das Biebricher Scharlach und ist einer der schönsten rothen Azofarbstoffe.

Durch Anwendung anderer Sulfosäuren des Naphtols lässt sich eine Anzahl verschiedener Farbstoffe herstellen.

Handelsname	Aus Diazoverbindung von	Und Komponente
Brillant-Croceïn	Amidoazobenzol	β -Naphtol-6,8-disulfosäure
Croceïnscharlach 7 B	Amidoazotoluolsulfosäure	β -Naphtolsulfosäure B
Croceïnscharlach 0 extra	Amidoazobenzoldisulfosäure	β -Naphtolsulfosäure B
Echtscharlach B	Amidoazobenzolsulfosäure	β -Naphtolsulfosäure S
Echtponceau 2 B	Amidoazobenzoldisulfosäure	β -Naphtoldisulfosäure R
Bordeau G	Amidoazotoluolsulfosäure	β -Naphtolsulfosäure S
Bordeau B X	Amidoazoxyloldisulfosäure	β -Naphtol
Erythrin X	Amidoazobenzol	β -Naphtoltrisulfosäure
Croceïn B	Amidoazobenzol	α -Naphtoldisulfosäure Sch
Croceïn 3 B	Amidoazotoluol	α -Naphtoldisulfosäure Sch

Tuchroth. Hierher zählen auch Farbstoffe, welche unter der Bezeichnung „Tuchroth“ im Handel zu finden sind, die theils zum Färben auf ungebeizte, theils auf chromgebeizte Wolle angewendet werden. Z. B.

Handelsbezeichnung	Aus Diazoverbindung von	Und Komponente
Tuchroth G (Bayer)	Amidoazobenzol	α -Naphtolsulfosäure NW
Tuchroth B	Amidoazotoluol	α -Naphtolsulfosäure NW
Tuchroth 3 G (Bayer)	Amidoazotoluol	β -Naphtylaminsulfosäure Br
Tuchroth 3 B (Bayer)	Amidoazotoluol	Aethyl- β -Naphtylamin- δ -sulfosäure
Tuchroth G (Oehler)	Amidoazotoluol	β -Naphtolsulfosäure S
Tuchroth B (Oehler)	Amidoazotoluol	β -Naphtoldisulfosäure R
Tuchroth G (Kalle)	Amidoazobenzolsulfosäure	β -Naphtol
Tuchscharlach R	Amidoazotoluolsulfosäure	β -Naphtol

Walkorange (Dahl) entsteht aus Diazoazobenzolsulfosäure und Salicylsäure, färbt chromgebeizte Wolle orangeroth und stellt ein in

Wasser lösliches Pulver dar. Salzsäure erzeugt einen graugelben, Natronlauge einen dunkelrothen Niederschlag; konzentrierte Schwefelsäure giebt eine violette Lösung.

Azoschwarz. Unter dieser Bezeichnung kommen Produkte in den Handel, welche durch Einwirkung von diazotirten Amidoazonaphthalinsulfosäuren (oder Amidonaphtalinazobenzolsulfosäuren u. s. w.) auf Naphtolsulfosäuren, Naphtylaminsulfosäuren, Phenyl- α -Naphtylamin etc. dargestellt werden und eine starke Verwendung in der Wollfärberei finden.

Die hier in Betracht kommenden Amidoazosulfosäuren werden durch Kombination der diazotirten Amidosulfosäure (β -Naphtylamin- α -monosulfosäure, β -Naphtylamin-disulfosäure G etc.) mit α -Naphtylamin (oder Amidonaphtoläther) dargestellt. Die hierhergehörigen Produkte leiten sich somit vom Amidoazonaphtalin und seinen Analogen ab; sie sind Tetrazofarbstoffe, welche Naphtylamin in „Mittelstellung“ enthalten. Solche Farbstoffe sind:

Handelsname	Diazotiren von	Kuppeln mit	Zwischenprodukt Diazotiren und Kuppeln mit
Naphtolschwarz B (Cassella)	β -Naphtylamin- γ -di-sulfosäure	α -Naphtylamin	β -Naphtoldisulfosäure R
Naphtolschwarz 6 B (Cassella)	α -Naphtylamin-disulfosäure	id.	id.
Azoschwarz O (Höchst)	β -Naphtylamin-mono-(resp. di-) sulfosäure	id.	id.
Naphtylaminschwarz D (Cassella)	α -Naphtylamin-disulfosäure	id.	α -Naphtylamin
Blauschwarz B (Bad. Anilin- u. Sodafabr.)	β -Naphtylamin-monosulfosäure	id.	β -Naphtoldisulfosäure R
Jetschwarz (Bayer)	Amidobenzol-disulfosäure	id.	Phenyl-Naphtylamin
Diamantschwarz (Bayer)	Amidosalicylsäure	id.	α -Naphtolsulfosäure 1,4
Viktoria-schwarz B (Bayer)	Sulfanilsäure	α -Naphtylamin	Dioxynaphtalinsulfosäure S
Echtviolett röthlich (Bayer)	id.	id.	β -Naphtolsulfosäure S
Echtviolett bläulich (Bayer)	p-Toluidinsulfosäure	id.	id.
Anthracitschwarz B (Cassella)	α -Naphtylamin-disulfosäure	id.	Diphenyl-m-Phenylendiamin
Biebricher Patent-schwarz RO, BO, 6 BO, 4 RN (Kalle)	?	Clève'sche α -Naphtylamin-sulfosäuren 1,6 und 1,7	?
Anthracensäure-schwarz (Cassella)	?	id.	?
Wollschwarz	Amidoazobenzol-sulfosäure	Tolyl- α -naphtylamin	—

Hierher zu zählen sind wahrscheinlich die folgenden Farbstoffe, welche wohl ähnlich den obigen zusammengesetzt sein dürften.

Patentschwarz (B. A. S. F.), ein Säurefarbstoff, der als Blauholz-ersatz empfohlen wird.

Chrompatentschwarz TG, TB, T, TR (Kalle) sind Wollfarbstoffe, welche sauer gefärbt und zum Schluss mit 1½ %-igem Kaliumbichromat nachbehandelt werden.

Diaminogenblau (Cassella) findet als Ersatz für Küpenindigo Verwendung.

Azosaureschwarz TL extra (Höchster Farbwerke)¹⁾. Rothbraunes, in Wasser mit schwarzvioletter Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der wässrigen Lösung einen orangeröthen Niederschlag; Natronlauge führt die Farbe der Lösung in Braunvioletts über; Zinnsalz und Salzsäure bewirken Reduktion; konzentrierte Schwefelsäure giebt eine gelblichrothe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser gelbblichbraun wird. Ist in Alkohol schwer löslich.

Ist eine Mischung eines schwarzblauen, grünen, violettblauen und orangen Farbstoffes. Wolle wird in saurem Bade unter Zusatz von Natriumsulfat schwarz gefärbt.

Schwarz für Wolle N4B (Bayer)²⁾ stellt ein schwarzes, in kaltem Wasser mit schwarzvioletter Farbe lösliches Pulver dar und besteht aus dem Gemisch eines röthlich schwarzen und eines grünlichblauen Farbstoffes. Salzsäurezusatz bewirkt einen blauschwarzen Niederschlag; Natronlauge macht die Lösung blau. Konzentrierte Schwefelsäure giebt eine grünlichschwarze Lösung; Wasser erzeugt darin einen schwarzblauen Niederschlag.

Färbt Wolle in einem mit Glaubersalz und Essigsäure versetzten Bade in blauschwarzen Tönen, die dem Blauholzscharz ähnlich sind. Die Färbungen können mit Zinnsalz und mit Zinkstaub weiss geätzt werden.

Nerolschwarz B und BB (Berlin)³⁾ sind schwarzblaue Pulver, die in warmem Wasser mit violett-schwarzer (B) bezw. bläulich violett-schwarzer Farbe (BB) löslich sind. Salzsäure erzeugt in den Lösungen einen blauschwarzen, Natronlauge einen violett-schwarzen Niederschlag. Mit konzentrierter Schwefelsäure bilden sich grünblaue Lösungen, die beim Verdünnen mit Wasser röthlichblau, zuletzt schwarzblau werden.

B ist eine Mischung von BB und einem Orange und giebt deshalb ein Schwarz, das weniger blaustichig ist. Dienen zum Färben der Wolle. Gefärbt wird in Gegenwart von Glaubersalz und Essigsäure. Die Färbungen zeichnen sich durch hohe Waschechtheit aus.

¹⁾ Rev. Mat. Col. 1899, 198.

²⁾ Rev. Mat. Col. 1899, 125.

³⁾ Rev. Mat. Col. 1899, 319.

Wollschwarz (Man. néer. Delft)¹⁾ ist ein dem Naphtholschwarz analoger Farbstoff, der H-Säure als letzte Komponente enthält. Färbt Wolle am besten aus essigsauerm Bad.

Ist ein violett-schwarzes Pulver, das sich schon leicht in kaltem Wasser mit schwarzvioletter Farbe auflöst. Salzsäure und Natronlauge erzeugen in der wässrigen Lösung violett-schwarze Niederschläge. Koncentrirte Schwefelsäure giebt eine grünlich-schwarze Lösung.

Halbwollschwarz B und R (Bayer)²⁾ sind braunschwarze Pulver, die sich mit blauschwarzer Farbe in Wasser lösen. Natronlauge erzeugt einen schwarzblauen, Salzsäure einen blauschwarzen bezw. schwarzvioletten Niederschlag. Die Farbstoffe lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe.

Halbwolle färbt sich gleichmässig in neutralem, Glaubersalzhaltigem Bad. Die Marke B giebt ein tiefes Schwarz, die Marke R ein rothstichiges Schwarz.

Diamantschwarz 2 B (Bayer)³⁾ scheint ein Gemisch aus einem violett-schwarzen und einem blaugrünen Farbstoff zu sein und stellt ein schwarzes, in Wasser leicht mit dunkelblauer Farbe lösliches Pulver dar. Natronlauge bewirkt in der wässrigen Lösung keine Aenderung; Salzsäure erzeugt darin einen dunkelblauen Niederschlag. In konc. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit grünstichig blauschwarzer Farbe; beim Verdünnen entsteht ein blauschwarzer Niederschlag.

Färbt Wolle in Gegenwart von Glaubersalz, Essigsäure und etwas Bichromat bläulich-schwarz.

Dianilschwarz H W (Höchst)⁴⁾ ist im Besonderen zum Färben gemischten Fasermaterials bestimmt. Halbwolle wird aus kurzem Bad bei 90° bis 100° mit 20—30% Glaubersalz gefärbt; Halbseide aus einem Bad von Seife, Soda und Kochsalz.

Ist ein bläulich-graues Pulver, welches sich in kaltem Wasser mit blauschwarzer Farbe löst. Natronlauge macht die Lösung schwarz-violett; Salzsäure erzeugt einen schwarzblauen Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine grünlich-schwarze Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser blau wird und in der zuletzt ein schwarzblauer Niederschlag entsteht.

Kupferblau B (Höchst)⁵⁾ färbt Wolle, in Gegenwart von Kupfervitriol nach einem speciellen Verfahren, in rothstichig-blauen Nüancen.

¹⁾ Rev. Mat. Col. 1900, 9.

²⁾ Rev. Mat. Col. 1899, 248.

³⁾ Rev. Génér. Mat. Color. 1900, 129.

⁴⁾ Rev. Génér. Mat. Color. 1900, 94.

⁵⁾ Rev. Génér. Mat. Color. 1900, 94.

Stellt ein braunes, in Wasser mit violettblauer Farbe lösliches Pulver dar. Salzsäure macht die Lösung gelbroth; Natronlauge erzeugt einen blauröthlichen Niederschlag. Die violette Lösung in konc. Schwefelsäure wird durch Hinzufügen von Wasser violett, dann gelbroth, dann blauröthlich.

Kupferschwarz S (Höchst)¹⁾ ist Kupferblau B, das mit Gelb abgetönt ist.

Toluylenschwarz G, Halbwollschwarz B und T (Oehler), **Palatinschwarz 4 B** (B. A. S. F.)²⁾ (aus Sulfanilsäure, α -Naphthylamin- und Amido-Naphtolsulfosäure).

Janusfarben (Höchst) sind eine Gruppe stark basischer Azofarbstoffe, die sich durch eine ausgesprochene Verwandtschaft zu den thierischen wie vegetabilischen Fasern auszeichnen und sich deshalb in erster Linie zum Färben von halbwollenen Garnen und Geweben in einem Bade, am besten unter Zusatz von Glaubersalz und Schwefelsäure, empfehlen. Auf vegetabilische Fasern können sie auch mit Tannin und Antimon in Form von sehr seifen- und kochechten Lacken fixirt werden. Sie können auch auf ungebeizte Baumwolle gefärbt und durch Nachbehandlung mit einem Tannin, Antimonsalz und Säure enthaltenden Bade in die echten Tannin-Antimon-Lacke übergeführt werden.

Die gelben, rothen und braunen Farbstoffe sind Diazoderivate von Amidoammonium- und Amidobenzylaminverbindungen, die blauen und grünen Azoderivate verschiedener Safranine (verwandt mit Indoïn, s. S. 708) und finden sich unter folgenden Benennungen im Handel.

Janusgelb R; Janusbraun R und B; Janusroth B; Janusbordeaux B; Janusgrau B (aus Diazosafranin und Phenol [scheint identisch zu sein mit Diazinschwarz [Kalle]]); Janusblau R und G; Janusdunkelblau B und R; Janusgrün B und G (aus Diazosafranin und Dimethylanilin), identisch mit Diazingrün [Kalle]).

7. Tetrazofarbstoffe aus Benzidin und seinen Analogen.

Aus dem Benzidin und homologen bzw. analogen Basen sind im Laufe der letzten fünfzehn Jahre zahlreiche Azofarbstoffe dargestellt worden, welche die Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle anzufärben. Die erhaltenen Färbungen sind meist sehr echt gegen Seife; geringer ist bei vielen die Lichtechtheit; manche werden durch Säuren in auffallender Weise modificirt.

Chrysamin G bildet sich beim Kuppeln von Tetrazodiphenyl mit 2 Mol. Salicylsäure und stellt ein gelbbraunes Pulver oder eine Paste dar.

¹⁾ Rev. Génér. Mat. Color. 1900, 94.

²⁾ Dr. S. Jakobi, Ch. Ztg. 1900, 493.

Ist in Wasser sehr schwer löslich; in der wässrigen Lösung erzeugt Salzsäure einen braunen Niederschlag; Natronlauge giebt eine rothbraune Färbung. Mit Schwefelsäure bildet sich eine rothviolette Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser ein brauner Niederschlag ausfällt. Baumwolle wird mit 10 %-igem phosphorsaurem Natron und $2\frac{1}{2}$ %-iger Seife gelb gefärbt.

Chrysophenin entsteht durch Aethylierung des Brillantgelb und bildet ein orangegelbes Pulver, das in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht mit rothgelber Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wässrigen Lösung einen braunen Niederschlag; Zusatz von Natronlauge macht die Färbung gelb und bewirkt das Auftreten oranger Flocken. Koncentrirte Schwefelsäure giebt eine rothviolette Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser blaue Flocken präcipitirt werden.

Baumwolle wird aus einem Kochsalz- oder Seifenbad gefärbt. Wolle kann aus alkalischem oder saurem Bade gefärbt werden.

Pyraminorange 3 G (B. A. S. F.)¹⁾ ist ein orangebraunes Pulver, welches in kaltem Wasser schwer, besser in warmem Wasser mit orangegelber Farbe löslich ist. Natronlauge erzeugt in der wässrigen Lösung einen orangegelben, Salzsäure einen braunen Niederschlag. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine braungelbe Lösung, auf Zusatz von Wasser tritt ein bläulichrother Niederschlag auf, der zuletzt gelblich-braune Farbe annimmt.

Wird mit Glaubersalz und Soda gefärbt und ist speciell zum Färben von Baumwolle bestimmt, doch können auch Seide, Wolle, Halbseide und Halbwolle damit gefärbt werden. Die Färbungen sind gelbstichiger als die mit Pyraminorange erzeugten.

Weitere, die Baumwolle direkt gelb bis braun färbende Erzeugnisse sind:

Diamingelb A; Diaminechtgelb B; Diaminorange G und B; Baumwollbraun A, N, 3 G; Diaminbraun N, B; Diazobraun; Kolumbiangelb; ferner:

Handelsprodukt	Entstanden durch Diazotiren von	und kombiniren mit
Kongogelb	Benzidin	1 Mol. Phenol 1 - Sulfanilsäure
Chrysamin R	Tolidin	2 - Salicylsäure
Kresotingelb G	Benzidin	2 - Kresotinsäure
Kresotingelb R	Tolidin	2 - id.
Diamingelb N	Aethoxybenzidin	1 - Salicylsäure } nach der Kuppe- 1 - Phenol } lung Aethyliren

¹⁾ Rev. Mat. Col. 1899, 250.

Handelsprodukt	Entstanden durch Diazotiren von	und kombiniren mit
Benzoorange	Benzidin	1 Mol. Salicylsäure 1 - Naphtionsäure
Toluylenorange G	Tolidin	1 - Kresotinsäure 1 - m-Toluylendiaminsulfosäure
- R	id.	2 - id.
- RR	Toluylendiaminsulfosäure	2 - β -Naphtylamin
Pyraminorange	Benzidindisulfonsäure	2 - Nitro-m-phenylendiamin
Alkaligelb R	Benzidin	1 - Salicylsäure 1 - Dihydrothio-p-toluidinsulfosäure
Carbazolgelb	Diamidocarbazol	2 - Salicylsäure
Brillantgelb	Diamidostilbendisulfosäure	2 - Phenol
Hessischgelb	id.	2 - Salicylsäure
Diamingoldgelb	1,5-Naphtylendiamindisulfosäure	2 - Phenol (nach der Kuppelung Aethyliren)
Baumwollgelb G	p-Amido-acetanilid	Salicylsäure (nach dem Kuppeln Verseifen und mit Phosgen behandeln)
Tuchorange	Benzidin	1 Mol. Salicylsäure 1 - Resorcin
Tuchbraun, röthlich	id.	1 - Salicylsäure 1 - α -Naphtolsulfosäure NW
Tuchbraun gelblich	id.	1 - Salicylsäure 1 - 2,7-Dioxynaphtalin
Diamantflavin G	id.	1 - Salicylsäure (das Zwischenprodukt wird verkocht)
Diaminbraun V	id.	1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G (alkalisch) 1 Mol. m-Phenylendiamin
Helgolandgelb	Diamidodiphenylthioharnstoff	2 - Phenol
Diaminkatechu	Naphtylendiamin	2 - α -Naphtylamindisulfosäure

Kongoroth entsteht aus 1 Mol. Benzidin und 2 Mol. Naphtionsäure. Die freie Sulfosäure besitzt eine blaue Farbe, ihre Salze sind roth gefärbt. Das Handelsprodukt stellt ein rothbraunes Pulver dar, welches sich in Wasser mit rothbrauner Farbe auflöst. Salzsäure erzeugt einen blauen, verdünnte Essigsäure einen blauvioletten Niederschlag. Mit Natronlauge entsteht ein rother Niederschlag, der in Wasser löslich ist. Koncentrirte Schwefelsäure löst mit blauer Farbe, Baumwolle wird aus einem Bad mit Seife und Kochsalz oder Glaubersalz direkt roth gefärbt. Die rothe Farbe wird selbst durch verdünnte Säuren in eine blaue verwandelt. Das gebläute Kongoroth ist äusserst empfindlich gegen Alkalien. Anhaltendes Waschen mit Brunnenwasser genügt schon, um die rothe Farbe wieder herzustellen.

Ebenso wird die blaue Farbe durch Anilin geröthet (Anwendung des Kongoröthes zum Titriren von Anilin s. S. 746.)

Benzopurpurin 4 B, aus 1 Mol. Tolidin und 2 Mol. Naphthionsäure. Ist dem Congo ähnlich, aber weniger säureempfindlich und stellt ein braunes, in Wasser mit braunrother Farbe lösliches Pulver dar. Verhält sich im Uebrigen ähnlich dem vorigen.

Deltapurpurin 5 B bildet sich aus 1 Mol. Tolidin und 2 Mol. roher Deltasäure. Ist ebenfalls weniger säureempfindlich als Kongo. Stellt ein Gemisch dar aus Diaminroth B und 3 B, sowie von Benzopurpurin B.

Diaminroth 10 B¹⁾ färbt Baumwolle unter Zusatz von 2% Soda und 20% Glaubersalz karmoisinroth. Wird mit konc. Schwefelsäure schwarzblau; Salzsäure macht olivengrün; Natronlauge bewirkt keine Aenderung.

Anthracenroth bildet sich durch Kuppeln von o-Nitrotetrazodiphenyl mit 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. α -Naphtholsulfosäure N W. Das Handelsprodukt stellt ein braunrothes Pulver dar, welches in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem mit rother Farbe löslich ist. Natronlauge bewirkt in der wässerigen Lösung keine Veränderung, während darin durch Salzsäure rothe Flocken gefällt werden. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine karmoisinrothe Lösung, in der beim Verdünnen mit Wasser ein braunrother Niederschlag auftritt. Eignet sich nicht zum Färben von Baumwolle, dagegen gut zum Färben von ungebeizter oder mit Chrom gebeizter Wolle.

Salicinroth 2 G, G und B (Kalle)²⁾. Sind braune (2 G), rothbraune (G) oder grünschwärze (B) Pulver, die schon in kaltem Wasser mit gelblichrother oder blauröther Farbe löslich sind. Salzsäure erzeugt in einer concentrirten Lösung einen rothbraunen Niederschlag, der sich auf Zusatz von viel Wasser wieder auflöst.

Natronlauge giebt gelblichbraune (2 G) oder gelbstichigrothe (G) oder blaustichigrothe Lösungen. Mit konc. Schwefelsäure entstehen kirschrothe oder violette (B) Lösungen.

Färben Wolle mit 10% Glaubersalz und 2% Schwefelsäure in gelblich- bis bläulich-rothen Tönen an. Durch Nachbehandlung mit 1% Bichromat oder 1% Fluorchrom (auf dem gleichen Bade) erhält man walkechte, aber nicht mehr so lebhaft gefärbte. Die Marke B ist dargestellt aus Nitronbenzidin, 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. β -Naphthol und nachträgliches sulfiren³⁾.

¹⁾ L. Cassella & Co. (Journ. Soc. Dy. und Col., Juni 1899).

²⁾ Rev. Mat. color. 1899, 250.

³⁾ Ch. Zt. 1900, 493.

St. Denis-Roth, aus Diamidoazoxytoluol und 2 Mol. α -Naphtholsulfosäure NW. Das Handelsprodukt ist ein rothes Pulver, welches in Alkohol wenig, in Wasser mit rother Farbe löslich ist. In der wässerigen Lösung bewirkt Salzsäure einen rothen, Natronlauge einen ziegelrothen Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine rothe Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser der Farbstoff als rother Niederschlag ausfällt.

Wird von Baumwolle nicht so leicht aufgenommen, wie die Benzindinfarben. Es wird in natronlaugehaltigem Bade gefärbt.

Handelsprodukt	Entstanden durch Diazotieren von	und kombinieren mit
Diaminechthroth F	Benzidin	1 Mol. Salicylsäure
		1 - Amidonaphtolsulfosäure G
Dimaninscharlach B	id.	1 - Phenol
		1 - Naphtholdisulfosäure G (nach dem Kuppeln äthyliren)
Benzopurpurin B	Tolidin	2 - β -Naphthylaminsulfosäure Brönnner
id. 6 B	id.	2 - α -Naphthylaminsulfosäure L
Diaminroth B	id.	1 - β -Naphthylaminsulfosäure F
id. 3 B	id.	1 - - Br.
		2 - - F
Rosazurin G	id.	1 - Aethyl- β -naphthylaminsulfosäure F
id. B	id.	1 - β -Naphthylaminsulfosäure F
Brillantpurpurin R	id.	2 - Aethyl- β -naphthylaminsulfosäure F
		1 - β -Naphthylamindisulfosäure R
		1 - Naphtionsäure
Kongo 4 R	id.	1 - -
		1 - Resorcin
Brillantkongo R	id.	1 - β -Naphthylamindisulfosäure R
		1 - β -Naphthylaminsulfosäure Br
Glycinroth	Benzidin	1 - α -Naphthylglycin
		1 - Naphtionsäure
Brillantkongo G	id.	1 - β -Naphthylamindisulfosäure R
		1 - - Br
Rouge M	id.	1 - m-Amidophenol
		1 - Naphtionsäure
Hessisch-Bordeaux	Diamidostilben- disulfosäure	2 - α -Naphthylamin
Hessisch-Purpur N	id.	2 - β -Naphthylamin
Hessisch-Brillant- purpur	id.	2 - β -Naphthylaminsulfosäure Br
Hessisch-Purpur B	id.	2 - eines Gemenges von β -Naphthylaminsulfosäure Br und F
Hessisch-Purpur D	id.	2 - - D
Rock Scarlet YS	Diamidoazo- xytoluol	1 - α -Naphtholsulfosäure NW
		1 - β -Naphthol

Handelsprodukt	Entstanden durch Diazotieren von	und kombinieren mit
Acid and Milling Scarlet	Diamidoazoxy- toluol	1 Mol. α -Naphtholsulfosäure NW 1 - β -Naphtholdisulfosäure R
Salmroth	p-Amidoacet- anilid	Naphtionsäure (nach dem Kuppelnver- seifen und mit Phosgen behandeln)
Naphtylenroth	1,5 Diamido- naphtalin	2 Mol. Naphtionsäure
Lachsroth	Diamido- diphenylthio- harnstoff	2 - -
Toluylenroth(Oehler) Dianolbrillantroth (Levinstein) Chlorantinroth 8 B (Ges. für chem. Ind. Basel)	Dichlorbenzidin	2 - β -Naphtylamin- β_2 - β_3 -disulfosäure
Diaminroth NO	Aethoxybenzidin	1 - β -Naphtylaminmonosulfosäure F 1 - - Br

Hier anzureihen sind ferner **Diaminbordeaux B und S**, wahrscheinlich auch **Benzoroth S G** (Bayer)¹⁾; ist ein braunschwarzes Pulver, das sich schon in kaltem Wasser mit blaustichigrother Farbe auflöst.

Natronlauge und Salzsäure erzeugen in der wässrigen Lösung violettrothe Niederschläge. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine violettschwarze Lösung, aus der beim Verdünnen der Farbstoff in violettbraunen Flocken gefällt wird.

Färbt Baumwolle direkt am besten mit Glaubersalz und Seife in blaustichrothen Tönen (ähnlich den Geraninfärbungen).

Braun SPD (Porrier) ist dem Rouge de St. Denis verwandt. Löst sich in kochendem, stark alkalischem Wasser. Färbt Baumwolle unter Zusatz von 20% Soda und 20% Kochsalz. Hierher gehört wahrscheinlich auch **Tronarot** (Bayer)²⁾.

Kongo-Korinth B bildet sich durch Kuppelung von Tetrazoditolyl mit 1 Mol. Naphtionsäure und 1 Mol. α -Naphtholsulfosäure NW.

Das Handelsprodukt stellt ein grünschwarzes Pulver dar, welches in Wasser mit fuchsinrother Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wässrigen Lösung einen violetten Niederschlag, Natronlauge eine kirschrothe Färbung. Conc. Schwefelsäure bildet eine blaue Lösung, in welcher beim Verdünnen mit Wasser ein violetter Niederschlag auftritt.

Baumwolle wird braunviolett angefärbt.

Benzoazurin G entsteht durch Kombinieren von diazotirtem

¹⁾ Rev. Général. des Mat. Color. 1900, 129.

²⁾ Ch. Ztg. 1900, 493.

Dianisidin mit 2 Mol. α -Naphtolsulfosäure NW. Das Handelsprodukt ist ein blauschwarzes, in Wasser mit blauvioletter Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen violetten Niederschlag, Natronlauge giebt eine rothe Färbung. In konc. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung, aus der durch Verdünnen mit Wasser ein Niederschlag erzeugt wird. Färbt Baumwolle blau. Beim Erwärmen wird die gefärbte Faser röthlich, beim Erkalten wieder blau.

Diaminblau 3 R entsteht aus Aethoxybenzidin und 2 Mol. Naphtolsulfosäure NW. Das Handelsprodukt stellt ein schwarzes, in heissem Wasser leicht lösliches Pulver dar; ist in Alkohol schwer löslich. Die wässerige Lösung wird durch Salzsäure nicht verändert, dagegen durch Natronlauge rothviolett. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine dunkelblaue Lösung, in welcher beim Verdünnen mit Wasser ein violetter Niederschlag auftritt. Ungebeizte Baumwolle wird rothstichig blau gefärbt.

Diaminreinblau (Benzoreinblau) bildet sich durch Kuppeln von diazotirtem Dianisidin mit 2 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H in alkalischer Lösung. Stellt ein blauschwarzes, in Alkohol unlösliches, in Wasser mit blauer Farbe lösliches Pulver dar. Natronlauge färbt die wässrige Lösung röther und dunkler; Salzsäure ist ohne Wirkung. In konc. Schwefelsäure ist der Farbstoff mit blaugrüner Farbe löslich. Färbt ungebeizte Baumwolle rein blau.

Analoge Farbstoffe sind: Diaminblau RW, BG; Diaminreinblau FF; Diaminbrillantblau G; Diaminneublau R und G; Chicagoblau; Chicagograu; Diaminogen B, extra; Diaminogenblau; Diazoblau; Columbiablau G und R; ferner:

Trisulfonviolett B (Sandoz). Ist ein dunkelbronzeglänzendes Pulver, das in Wasser leicht mit violetter Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt einen blauvioletten Niederschlag; Natronlauge macht die Lösung violettroth. Mit konc. Schwefelsäure bildet sich eine grünblaue Lösung, die beim Verdünnen einen violetten Niederschlag giebt.

Mit 30 % Kochsalz aus neutralem oder schwach alkalischem Bade färbt es auf ungebeizte Baumwolle ein schönes, klares Violett; das Bad wird nur unvollständig ausgezogen; bei Zusatz von 2 % Alaun dagegen fallen die Färbungen erheblich tiefer aus.

Wolle wird aus essigsauerm Bade ziemlich rothstichiger als Baumwolle angefärbt; auch aus neutralem Bade wird bei Halbwollfärbungen die Wolle stärker und rothstichiger gefärbt als die Baumwolle.

Trisulfonblau R (Sandoz). Dunkelbronzeglänzendes Pulver. In Wasser leicht mit blauvioletter Farbe löslich; Natronlauge macht rothviolett; Schwefelsäure giebt eine grünblaue Lösung, die beim Verdünnen durch einen violetten Niederschlag getrübt wird.

Wird gefärbt wie Trisulfonviolett B und giebt dabei auf ungebeizter Baumwolle ein schönes Rothblau von Brune-Nuance, färbt wie Trisulfonviolett B aus neutralem Bade bei gemischten Geweben Wolle bezw. Seide etwas stärker und rothstichiger als Baumwolle.

Trisulfonblau B stellt ein blaugraues Pulver dar, welches in Wasser leicht mit reinblauer Farbe löslich ist. In der wässerigen Lösung erzeugt Salzsäure einen blauen Niederschlag. Natronlauge macht rothviolett, H_2SO_4 grünblau, beim Verdünnen blauvioletter Niederschlag.

Färbevorschrift wie für Trisulfonviolett B; liefert dabei ein lebhaftes Blau, in Nüance zwischen Diaminblau 2 B und 3 B liegend. Da es aus neutralem oder schwach alkalischem Bade Halbwolle wie Halbseide annähernd seidengleich anfärbt (die animalische Faser ist um ein Geringes rothstichiger und stärker), so eignet sich Trisulfonblau B sehr gut zum Färben gemischter Stoffe.

Der Farbstoff ist wie Trisulfonblau R und Trisulfonviolett B kupferempfindlich, wobei die Nüance stark geröthet wird.

Eine Behandlung in kalter Flotte mit 1–2 % Bichromat dagegen ändert die Nüance aller drei Farbstoffe kaum, macht die Färbungen aber bedeutend licht- und waschechter.

Diaminschwarz Ro (Cassella) entsteht durch Kuppelung von 1 Mol. Tetrazodiphenyl mit 2 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G in alkalischer Lösung. Das Handelsprodukt ist ein schwarzes Pulver, das in Wasser mit violettschwarzer Farbe, in Alkohol schwer löslich ist. Die wässerige Lösung wird durch Natronlauge violett, Salzsäure erzeugt darin einen blauen Niederschlag. Conc. Schwefelsäure giebt eine blaue Lösung; beim Verdünnen mit Wasser tritt ein rothblauer Niederschlag auf.

Ungebeizte Baumwolle wird direkt grau-blau gefärbt. Nach dem Diazotiren und Kuppeln mit geeigneten Entwicklern, wie β -Naphtol und Resorcin, entsteht ein sattes Schwarz.

Diaminschwarz BH aus 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G und 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure H.

β -Diaminschwarz B¹⁾ (Cassella). Bläulichgraues Pulver, das sich in Wasser mit röthlichblauer Farbe leicht auflöst. Salzsäure und Natronlauge erzeugen in der wässerigen Lösung blaue Niederschläge. Mit conc. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung, aus der beim Verdünnen der Farbstoff in blauen Flocken wieder ausfällt.

Färbt Baumwolle direkt. Durch Diazotiren auf der Faser und Entwickeln mit β -Naphtol entsteht ein sehr wasch- und lichtechtes Blauschwarz.

¹⁾ Rev. Génér. Mat. Color. 1900, 6.

Handelsprodukt	Entstanden durch Diazotieren von	und kombinieren mit
Azoviolett	Dianisidin	1 Mol. Naphtionsäure 1 - α -Naphtolsulfosäure NW
Heliotrop B	id.	2 - Aethyl- β -naphtylaminsulfosäure F
Rosazurin G	Tolidin	2 - -
id. B	id.	2 - - δ
Kongo-Corinth G	Benzidin	1 - Naphtionsäure 1 - α -Naphtolsulfosäure NW
Heliotrop 2 B	id.	1 - β -Naphtolsulfosäure B 1 - α -Naphtolsulfosäure Sch
Kongoviolett	id.	2 - β -Naphtolsulfosäure B
Azoorsellin	id.	2 - α -Naphtolsulfosäure NW
Diaminviolett N	id.	2 - Amidonaphtolsulfosäure G (in saurer Lösung)
Oxaminviolett	id.	2 - β_1 -Amido- α_3 -naphtol- β_4 -sulfosäure (in alkalischer Lösung)
Glycinkorinth	id.	2 - Naphtylglycin
Hessisch-Violett	Diamidostilben- disulfosäure	1 - α -Naphtylamin 1 - β -Naphtol
Diaminblau B B	Benzidin	2 - Amidonaphtoldisulfosäure H (in alkalischer Lösung)
Azoblau	Tolidin	2 - α -Naphtolsulfosäure NW
Diaminblau B X	id.	1 - - 1 - Amidonaphtoldisulfosäure H (in alkalischer Lösung)
id. 3 B	id.	2 - Amidonaphtoldisulfosäure H (in alkalischer Lösung)
Oxaminblau R	id.	1 - α -Naphtolsulfosäure NW 1 - β_1 -Amido- α_3 -naphtol- β_4 -sulfosäure (in alkalischer Lösung)
Benzoazurin 3 G	Dianisidin	2 - α -Naphtolsulfosäure C
Brillantazurin 5 G	id.	2 - Dioxynaphtalinsulfosäure S
Direktblau B	id.	1 - α -Naphtolsulfosäure NW 1 - Dioxynaphtoëmonosulfosäure
Diaminblau B	Aethoxybenzidin	1 - β -Naphtoldisulfosäure δ 1 - α -Naphtolsulfosäure NW
Glycinblau	Benzidinsulfon	2 - α -Naphtylglycin
Naphtylblau 2 B	Benzidindicarbon- säure	2 - Benzoyl-1-amido-8-naphtol-5- monosulfosäure
Direktgrau R	Benzidin	2 - Dioxynaphtoëlsulfosäure
Azoschwarzblau	Tolidin	1 - m-Oxydiphenylamin 1 - Amidonaphtolsulfosäure H
Azomaueve B	id.	1 - α -Naphtylamin 1 - Amidonaphtolsulfosäure H (in alkalischer Lösung)
Direktblau R	id.	1 - α -Naphtolsulfosäure NW 1 - Dioxynaphtoëlsulfosäure
Direktgrau B	id.	2 - -

Handelsprodukt	Entstanden durch Diazotieren von	und kombinieren mit
Diaminblauschwarz E	Aethoxybenzidin	1 Mol. β -Naphtholdisulfosäure δ 1 - Amidonaphtolsulfosäure G (in alkalischer Lösung)
Diaminschwarz B o	id.	2 - Amidonaphtolsulfosäure G (in alkalischer Lösung)
Violettsschwarz	Acetanilid	1 - α -Naphtholsulfosäure NW (Abspalten der Acetylgruppe, Diazotieren des Zwischenproduktes und kombinieren mit 1 Mol. α - Naphthylamin)
Diazoschwarz	Benzidin	2 - α -Naphthylaminsulfosäure L
Diazobrillantschwarz	Tolidin	2 - -
Diazurin	Dianisidin	2 - -

Ferner: Diaminschwarz B H; Diamintiefschwarz SS, OO; Diamin-
schwarzblau B; Oxydiamintiefschwarz N, NR, SOOO; Diazoblauschwarz
RS; Direkttiefschwarz R, T; Direktblauschwarz B; Columbiaschwarz;
Nyanzaschwarz; Taboraschwarz; Sambesischwarz B R.

Sambesi-Indigoblau R¹⁾ (Berliner Aktiengesellschaft). Dunkel-
violett Pulver, das sich in Wasser mit violettsschwarzer Farbe auflöst.
Salzsäure erzeugt in der wässrigen Lösung einen blauen, Natronlauge
einen schwarzvioletten Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure bildet
sich eine grünlichblaue Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser
der Farbstoff als blauer Niederschlag ausfällt.

Färbt Baumwolle direkt und erzeugt darauf durch Diazotieren und
Entwickeln mit β -Naphthol ein etwas rothstichiges, wasch-, säure- und
alkaliechtes Dunkelblau.

Sulfonazurin entsteht aus Benzidinsulfondisulfosäure und 2 Mol.
Phenyl- β -Naphthylamin. Das Handelsprodukt stellt ein graublaues Pulver
dar, das in Alkohol und Wasser mit blauer Farbe löslich ist. Salzsäure
fällt aus der wässrigen Lösung einen blauen Niederschlag, Natronlauge
ebenfalls. Conc. Schwefelsäure löst den Farbstoff mit violetter Farbe;
beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich schwarzviolette Flocken aus.

Eignet sich mehr zum Färben von Wolle (mit Glaubersalz und
essigsäurem Natron) als zum Färben von Baumwolle.

Ihm nahe verwandt sind Brillantsulfonazurin, Sulfon-
cyanine, Sulfonbraun und wahrscheinlich auch die nachstehenden
Farbstoffe.

Sulfonsäureblau R (Bayer)²⁾ stellt ein blaues, in Wasser mit

¹⁾ Rev. Génér. Mat. Color. 1900, 64.

²⁾ Rev. Mat. Col. 1898, 26.

violettblauer, in Alkohol mit blauer Farbe lösliches Pulver dar. Salzsäure verändert die Farbe der wässerigen Lösung in grünlichblau, Natronlauge in roth. Konc. Schwefelsäure giebt eine blaue Lösung, die beim Verdünnen grünlichblau wird.

Die Wolle wird gefärbt in einem Bade mit Glaubersalz und Essigsäure.

Sulfonsäureblau B (Bayer)¹⁾ ist dem vorigen ähnlich. Das blaue Pulver löst sich in Wasser mit blauer Farbe; Salzsäure macht die Lösung grünlichblau, Natronlauge hellroth. Die Lösung in konc. Schwefelsäure ist blau.

Polyazofarbstoffe. Benzoschwarzblau G (Bayer) (aus 1 Mol. Benzidindisulfosäure, 1 Mol. α -Naphtholsulfosäure NW und 1 Mol. α -Naphthylamin; das entstandene Zwischenprodukt wird wieder diazotirt und mit einem weiteren Molekul α -Naphtholsulfosäure NW gekuppelt). Das Handelsprodukt ist ein schwarzes Pulver, das in Alkohol unlöslich ist, sich aber mit blauschwarzer Farbe in Wasser auflöst. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen schwarzblauen Niederschlag; Natronlauge färbt blau. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine schwarzgrüne Lösung; beim Verdünnen tritt ein Niederschlag auf.

Baumwolle wird direkt schwarzblau angefärbt.

Benzoschwarzblau R leitet sich vom Tolidin ab und ist dem vorigen ähnlich.

Benzoschwarz 5 G (Bayer) ist:

Benzidindisulfosäure $\left\{ \begin{array}{l} \alpha\text{-Naphthylamin-Dioxynaphtalindisulfosäure S} \\ \text{Dioxynaphtalindisulfosäure S.} \end{array} \right.$

Direktschwarz V (Sandoz). Das Handelsprodukt ist ein grauschwarzes Pulver, das in Wasser mit violettschwarzer Farbe löslich ist. Salzsäure giebt in der Lösung einen blauschwarzen Niederschlag. Natronlauge macht rothviolett.

Konc. H_2SO_4 : blau, beim Verdünnen blauschwarzer Niederschlag. Ungebeizte Baumwolle wird aus neutralem oder schwach alkalischem kochenden Bade unter Zusatz von 15 % Kochsalz oder calc. Glaubersalz in mauvegrauen bis schwarzvioletten Nüancen gefärbt. Der Farbstoff zieht aus neutralem Bade ziemlich gleichmässig auf gemischte Gewebe, so dass er sich gut für Halbwolle und Halbseideartikel eignet. Wie Direktindonblau R lässt er sich ferner nach Diazotirung auf der Faser mit β -Naphthol zu Dunkelmarineblau, mit Diaminen zu Blauschwarz entwickeln.

Chloraminschwarz N (Sandoz). Ist ein dunkel, bronzeglänzendes

¹⁾ Rev. Mat. Col. 1898, 26.

Pulver. Lösung in Wasser dunkelblaugrün; Salzsäure giebt in derselben einen blauen, Natronlauge einen blaugrünen Niederschlag.

Konc. H_2SO_4 : Blau, beim Verdünnen blauer Niederschlag. Giebt wie Chloramingrün gefärbt auf ungebeizte Baumwolle sowie Halbwolle und Halbseide in hellen Nüancen graue, in 5–6%-iger dagegen grünlich schwarze Färbungen.

Benzograu (Bayer):

Benzidin $\begin{cases} \text{Salicylsäure} \\ \alpha\text{-Naphtylamin-}\alpha\text{-Naphtolsulfosäure NW.} \end{cases}$

Baumwolle wird grau angefärbt. Der Farbstoff stellt ein grauschwarzes, in Wasser mit rothbrauner Farbe lösliches Pulver dar. Natronlauge bewirkt keine Veränderung; Salzsäure erzeugt einen schwarzen Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser der Farbstoff in schwarzen Flocken gefällt wird.

Benzoindigblau (Bayer):

Tolidin $\begin{cases} \text{Dioxynaphtalinsulfosäure S} \\ \alpha\text{-Naphtylamin-Dioxynaphtalinsulfosäure S} \end{cases}$

Ist ein graues, in Wasser leicht mit violetter Farbe lösliches Pulver; durch Natronlauge wird die wässrige Lösung rothviolett; Salzsäure erzeugt einen blauvioletten Niederschlag. Conc. Schwefelsäure giebt eine graublaue Lösung, aus der beim Verdünnen violettblaue Flocken niedergeschlagen werden.

Färbt Baumwolle indigoblau.

Hierher gehören auch Benzomarineblau, Benzocyanin und Congoechtblau.

Toledoblau V (Leonhardt)¹⁾ gehört wahrscheinlich auch in diese Gruppe; ist ein graublaues, schon in kaltem Wasser leicht mit blauer Farbe lösliches Pulver. Natronlauge bewirkt in der wässrigen Lösung keine Veränderung, während Salzsäure darin einen blauen Niederschlag erzeugt. Mit konc. Schwefelsäure wird eine grünlichschwarze Lösung erhalten, die beim Zugießen von Wasser eine violettrothe, dann rothe Farbe annimmt und schliesslich einen schmutzig-grauen Niederschlag ergibt.

Färbt Baumwolle direkt unter Zusatz von Glaubersalz und Soda oder Seife zum Bade.

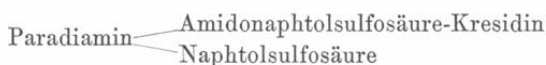
Acetylenblau 6 B, 3 B, B X, 3 R (Ges. f. chem. Industrie)²⁾ färben Baumwolle direkt aus neutralem Bad in Gegenwart von Glaubersalz.

¹⁾ Rev. Mat. Col. 1898, 419.

²⁾ Rev. Mat. Col. 1899, 249.

Lösen sich in kaltem Wasser mit blauer bezw. violetter Farbe. Salzsäure erzeugt in den wässerigen Lösungen Niederschläge von blauer bezw. röthlichblauer (3 R) Farbe. Natronlauge ist auf 6 B ohne Wirkung; die Lösung von 3 B wird röthlicher, diejenige von B X rothblau und diejenige von 3 R roth. Conc. Schwefelsäure giebt eine grünlichblaue (6 B) oder bläulichgrüne (3 B) oder blaue (B X und 3 R) Lösung.

Indigenblau B B, B, R (Ges. f. chem. Industrie)¹⁾ sind nach dem Typus



zusammengesetzt und gleichen in ihrem Verhalten den Diaminogenfarbstoffen. Sie werden auf kochendem Bade mit Kochsalz oder Glaubersalz und wenig Seife oder Soda gefärbt. Die direkten Färbungen sind matt und bieten kein Interesse. Durch Diazotiren und Kuppeln mit β -Naphtol erhält man aber grünstichig- bis rothstichigblaue Töne. Sie stellen graue oder rothbraune (R) Pulver dar, die sich in kaltem Wasser mit blauer bezw. röthlichblauer (R) Farbe lösen. Natronlauge erzeugt blaue Niederschläge; die Lösung von R wird etwas röthlicher, zuletzt bildet sich ebenfalls ein bläulichrother Niederschlag. Salzsäure giebt violette Niederschläge. Conc. Schwefelsäure färbt blau, beim Verdünnen entstehen blaue Fällungen.

Direktindonblau R (Sandoz) ist ein blauschwarzes Pulver. Lösung in Wasser blauschwarz; Salzsäure giebt eine dunkelblaue Fällung; Natronlauge: violette Lösung; konc. H_2SO_4 : blau, beim Verdünnen dunkelblaue Fällung.

Giebt mit 2% Soda und 15% Glaubersalz oder Kochsalz aus kochendem Bade auf ungebeizte Baumwolle graublaue bis indigoblaue Färbungen von guter Wasch- und Lichtechtheit; die Färbungen sind etwas rothstichiger als diejenigen von Diaminschwarz BH und lassen sich wie letztere auf der Faser durch Diazotirung und Entwickeln mit Phenolen und Aminen in vollkommen wasch- und gut lichtechte Dunkelblau und Schwarz überführen. Direktindonblau R eignet sich auch für Halbwole- und Halbseidefärberei; hierbei wird die animalische Faser etwas rothstichiger gefärbt.

Melogenblau BH (Sandoz). Blauschwarzes Pulver, das sich in Wasser mit blauvioletter Farbe löst. Mit Salzsäure entsteht in der Lösung ein violetter Niederschlag. Natronlauge macht die Lösung violett.

H_2SO_4 : Blau, beim Verdünnen blauvioletter Niederschlag. Melogenblau BH färbt aus neutralem oder schwach alkalischem Bade unter Zusatz von 20–30% Kochsalz oder Glaubersalz auf ungebeizte Baum-

¹⁾ Rev. Mat. Col. 1899, 249.

wolle Indigoblau etwas grünstichiger als Diaminschwarz BH. Diese direkten Färbungen geben bei Diazotirung und nachheriger Entwicklung mit β -Naphтол bei 1—2% Farbstoff ein schönes Grau, bei Anwendung von 6% Melogenblau BH ein tiefes, ziemlich grünstichiges Schwarz, von vollkommener Wasch- und sehr guter Lichtechtheit. Ein etwas bläulicheres, ebenso echtes Entwicklungsschwarz liefert eine Mischung von 90% Melogenblau BH und 10% Direktindonblau R.

Melogenblau BH auf der Faser diazotirt und mit Resorcin entwickelt, giebt andererseits gut waschechte dunkelgrüne Färbungen.

Chloraminblau 3 G und HW. Dunkel-bronzegläzendes Pulver, in Wasser mit blauer Farbe löslich. Salzsäure und Natronlauge geben blaue Färbung.

H₂SO₄: Blau, beim Verdünnen violettblauer Niederschlag.

Die Marken 3 G und HW geben, wie Chloramingrün gefärbt, auf ungebeizter Baumwolle 3 G ein grünstichiges, HW mehr ein schwarzstichiges Blau und eignen sich vorzüglich zur Färberei gemischter Gewebe.

Azokorinth (Oehler) ist:

Tolidin $\left\{ \begin{array}{l} \text{Amidophenolsulfosäure III} \\ \text{Azonaphtionsäure-Resorcin} \end{array} \right.$

Das Handelsprodukt stellt ein schwarzbraunes Pulver dar, das in Wasser mit braunrother Farbe löslich ist. Natronlauge macht die Lösung mehr violettroth; Salzsäure erzeugt einen röthlichbraunen Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure bildet sich eine violettblaue Lösung, die beim Verdünnen einen braunen Niederschlag giebt. Ungebeizte Baumwolle wird braunviolett gefärbt.

Diaminbronce (Cassella):

Benzidin $\left\{ \begin{array}{l} \text{Salicylsäure} \\ \text{Amidonaphtoldisulfosäure H-m-Phenylendiamin.} \end{array} \right.$

Das Handelsprodukt ist ein schwarzes Pulver, das sich in heissem Wasser mit brauner Farbe auflöst. Natronlauge macht die Lösung heller, Salzsäure erzeugt einen braunen Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine braunviolette Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser ein dunkler Niederschlag präcipitirt wird.

Färbt ungebeizte Baumwolle braun.

Benzoolive (Bayer):

Benzidin $\left\{ \begin{array}{l} \text{Salicylsäure} \\ \alpha\text{-Naphtylamin-Amidonaphtoldisulfosäure H.} \end{array} \right.$

Ungebeizte Baumwolle wird in olivgrünen Tönen angefärbt. Das Handelsprodukt ist ein schwarzes, in Wasser mit dunkelgrüner Farbe lösliches Pulver. Natronlauge macht die Lösung braun, Salzsäure fällt den Farbstoff in schwarzgrünen Flocken. Mit konc. Schwefelsäure bildet

sich eine violette Lösung; beim Verdünnen entsteht ein grünschwarzer Niederschlag.

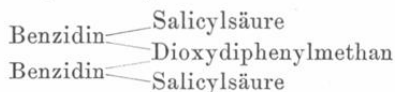
Hierher zu zählen sind wahrscheinlich auch:

Diphenylgelb (Geigy)¹⁾, ein hellrothbraunes Pulver; die Lösung in Wasser ist trübe und braungelb; mit Salzsäure entsteht eine dunklere Lösung, desgleichen mit Natronlauge. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine rothbraune Lösung.

Färbt Baumwolle direkt unter Zusatz von Glaubersalz aus kochendem Bade hellgelb. Durch Nachbehandlung mit Kaliumbichromat wird die Färbung alkaliecht.

Diphenylcitronin G (Geigy)²⁾ stellt ein hellrothbraunes, in Wasser mit hellgelber Farbe lösliches Pulver dar. Die Lösung wird durch Natronlauge nicht verändert, durch Salzsäure aber etwas heller. In konc. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit rothbrauner Farbe.

Mekonggelb G (Durand):



färbt Baumwolle im Seifenbade grünstichig gelb. Ist ein braunes, in Wasser mit gelblichbrauner Farbe lösliches Pulver. In der wässerigen Lösung erzeugt Salzsäure einen braunen Niederschlag; Natronlauge macht die Lösung röther. Conc. Schwefelsäure giebt eine violette Lösung, die auf Zusatz von Wasser sich durch Ausscheiden brauner Flocken trübt.

Aehnliche Farbstoffe liegen im Mekonggelb R und Azorange R derselben Firma vor.

Chrombenzobraun 3 R (Bayer)³⁾. Das Handelsprodukt ist ein graues Pulver, welches in Alkohol wenig, leicht dagegen in Wasser mit orangebrauner Farbe löslich ist. Salzsäure giebt in der wässerigen Lösung einen braunen, Natronlauge einen rothbraunen Niederschlag. In konc. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe; durch Verdünnen mit Wasser wird ein blauer Niederschlag gebildet.

Auf Zusatz von Zinnsalz und Salzsäure entsteht zuerst ein brauner Niederschlag, der allmählich violettschwarz wird und sich in der Säure auflöst.

Eignet sich zum Färben der ungebeizten Baumwolle. Durch Nachbehandlung mit Kaliumbichromat und Kupfervitriol entstehen sehr widerstandsfähige Färbungen.

Trisulfonbraun B (Sandoz). Graubraunes Pulver, das in

¹⁾ Rev. Mat. Col. 1898, 68.

²⁾ Rev. Mat. Col. 1898, 68.

³⁾ Rev. Mat. Col. 1898, 421.

Wasser mit kaffeebrauner Farbe löslich ist. Durch Salzsäure entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag. Natronlauge macht rothbraun.

H_2SO_4 : Blauviolette Lösung, beim Verdünnen dunkelbrauner Niederschlag.

Trisulfonbraun B giebt mit 2% Soda und 15–20% Kochsalz gefärbt auf ungebeizter Baumwolle schön kaffeebraune Nüancen von guter Wasch- und Lichtechtheit, die durch Nachbehandlung in kochendem Bade mit 1% Bichromat und 2% Kupfersulfat noch wesentlich verbessert werden können.

Aus neutralem Bade wird Halbwolle und auch Halbseide ziemlich gleichmässig angefärbt, die animalische Faser etwas gelbstichiger.

Trisulfonbraun G und GG sind die zwei gelbstichigeren Marken mit im Uebrigen ähnlichen Reaktionen und derselben Verwendung.

Oxydiaminorange G und R (Cassella)¹⁾ stellen braunrothe Pulver dar, die sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem mit gelblichbrauner Farbe lösen. Salzsäure erzeugt einen orangebraunen, Natronlauge einen gelblichbraunen Niederschlag. Die Lösung in konc. Schwefelsäure zeigt eine orangebraune Farbe, die auf Zusatz von Wasser gelbbraun wird, indem schliesslich ein orangebrauner Niederschlag ausfällt.

Sind substantive Baumwollfarbstoffe, können aber auch auf Wolle und Seide gefärbt werden.

Diamingrün (Cassella). Zu dessen Darstellung wird p-Nitrodiazobenzol gekuppelt mit 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure H, die entstandene Verbindung sodann mit 1 Mol. Tetrazodiphenyl und letzteres Zwischenprodukt mit 1 Mol. Salicylsäure.

Das Handelsprodukt ist ein schwarzes Pulver, das in Alkohol und Wasser mit grüner Farbe löslich ist. Natronlauge macht gelber; Salzsäure erzeugt einen dunkel gefärbten Niederschlag; konc. Schwefelsäure bildet eine violette Lösung, aus der durch Wasser ein blauschwarzer Niederschlag gefällt wird. Färbt ungebeizte Baumwolle grün.

Ein ähnliches Produkt liegt im Kolumbiagrün der Berliner A. f. Anilinfabrikation, wahrscheinlich auch im Eboligrün (Leonhardt) und im

Benzodunkelgrün B (Bayer)²⁾ vor; letzteres bildet ein grauschwarzes, schon in kaltem Wasser mit dunkelgrüner Farbe lösliches Pulver; ist in Alkohol mit blaugrüner Farbe löslich. Durch Natronlauge wird die Farbe der Lösung violett-schwarz; Salzsäure erzeugt einen blauen, überschüssige Säure einen schwarzen Niederschlag. In konc.

¹⁾ Rev. Mat. Col. 1899, 249.

²⁾ Rev. Mat. Col. 1899, 56.

Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe, beim Verdünnen entsteht ein schwarzer Niederschlag. Eine Mischung von Zinnchlorür und Salzsäure giebt einen blauen, dann schwarz werdenden Niederschlag, der sich beim Erwärmen unter Entfärbung langsam auflöst.

Baumwolle färbt sich in einem Bade mit 10–15 % Glaubersalz bei Kochhitze (1 Stunde) in dunkelgrünen Tönen. Kann mit Zinnsalz und Zinkstaub geätzt werden. Eignet sich auch gut zum Färben von Halbwolle aus neutralen, mit Glaubersalz versetzten Bädern. Kann auch für Seide und Wolle gebraucht werden.

Chloramingrün (Sandoz), ein dunkles, leicht bronzeglänzendes, in Wasser mit dunkelgrüner Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der wässrigen Lösung einen violetten Niederschlag; Natronlauge macht schwarzgrün.

H_2SO_4 : Violette Lösung, beim Verdünnen violetter Niederschlag. Chloramingrün B giebt aus neutralem oder schwach alkalischem Bade auf ungeheizte Baumwolle blaugüne, erheblich lebhaftere Nüance als Diamingrün B und zeichnet sich vor letzterem Produkt auch durch grössere Alkaliechtheit vortheilhaft aus.

Aus neutralem Bade erhält man auf Halbseide und Halbwolle schön gleichmässige Färbungen; bei zu schnellem Anheizen fällt die animalische Faser etwas dunkler aus.

Hierher gehören wahrscheinlich auch die folgenden Farbstoffe.

Polyphenylschwarz (Geigy).

Direktiefschwarz G¹ ist ein grauschwarzes Pulver, welches selbst in kaltem Wasser mit braunschwarzer Farbe löslich ist. Wird die wässrige Lösung mit Salzsäure versetzt, so entsteht ein violettschwarzer Niederschlag. Natronlauge giebt eine schmutzig-violettschwarze Fällung. In konc. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe, durch Wasserzusatz wird er in violettschwarzen Flocken gefällt.

Ist ein substantiver Farbstoff und zum Färben von Baumwolle, Halbwolle und Jute geeignet. Dem Färbebad setzt man 10 % Kochsalz (für Baumwolle) zu und kocht 1 Stunde; Halbwolle wird mit 15–20 % Kochsalz oder 20–25 % Glaubersalz $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden kochend gefärbt. Der Farbstoff kann auf der Faser diazotirt werden.

Direktiefschwarz R W (Bayer)²). Graues, schon in kaltem Wasser leicht mit violettschwarzer Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in dieser Lösung einen violettschwarzen, Natronlauge einen rothstichig blauen Niederschlag. Ist in konc. Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich; Zusatz von Wasser giebt einen röthlichblauen Niederschlag.

¹) Rev. Mat. Col. 1899, 124.

²) Rev. Mat. Col. 1899, 125.

Baumwolle wird auf kochendem Bade unter Zusatz von 5–15 % Kochsalz violettsschwarz gefärbt. Wird auch zum Färben von Leinen und namentlich von Jute empfohlen. Kann mit Zinnsalz und Zinkstaub geätzt werden. Eignet sich auch zum Grundieren für Anilinschwarz.

Direkttiefschwarz E (Bayer)¹⁾ ist ein schwarzbraunes Pulver, das sich in kaltem Wasser schwer, jedoch leicht in heissem Wasser mit braunschwarzer Farbe auflöst. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen violettsschwarzen Niederschlag, währenddem Natronlauge die Farbe ins Blauschwarze zieht. Konc. Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wird der Farbstoff gefällt.

Wird auf Baumwolle unter Zusatz von Kochsalz zum Bade gefärbt.

Direktblauschwarz 2 B (Bayer)²⁾. Braunschwarzes Pulver, das in kaltem Wasser wenig, in heissem dagegen leicht mit blauschwarzer Farbe löslich ist. Durch Natronlauge und durch Salzsäure werden in der wässerigen Lösung blaue Niederschläge erzeugt. Konc. Schwefelsäure giebt eine blaue Lösung, die beim Verdünnen durch Wasser getrübt wird.

Ungebeizte Baumwolle wird in Gegenwart von Glaubersalz und etwas Soda in schwarzblauen Tönen von grosser Lebhaftigkeit angefärbt.

Plutoschwarz (Bayer).

Karbidsschwarz BO (Ges. f. chem. Ind.)³⁾ ist ein in Alkohol unlösliches, dagegen in kaltem und namentlich in heissem Wasser mit violettsschwarzer Farbe lösliches, graues Pulver. Salzsäure giebt einen violettsschwarzen Niederschlag, Natronlauge eine bläulichrothe Lösung. Mit konc. Schwefelsäure bildet sich eine blaue Lösung, aus der beim Verdünnen ein blauschwarzer Niederschlag ausfällt. Zinnsalz und Salzsäure geben einen blauschwarzen Niederschlag, der sich allmählich in der Säure unter Entfärbung auflöst.

Baumwolle wird in Gegenwart von Kochsalz blauschwarz angefärbt. Die Färbungen sind wenig echt.

Karbidsschwarz RI scheint etwas bessere Eigenschaften zu besitzen.

Ebenschwarz (Ges. f. chem. Ind.)⁴⁾ besteht aus einem Gemisch eines schwarzbraunen und geringer Mengen eines blauen Farbstoffes, das in Alkohol unlöslich, dagegen schon in kaltem Wasser mit schwarzblauer Farbe löslich ist. Durch Salzsäure wird ein blauer, durch

¹⁾ Rev. Mat. Col. 1898, 418.

²⁾ Rev. Mat. Col. 1899, 248.

³⁾ Rev. Mat. Col. 1899, 57.

⁴⁾ Rev. Mat. Col. 1899, 56.

Natronlauge ein schwarzblauer Niederschlag erzeugt. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung, aus welcher beim Verdünnen mit Wasser der Farbstoff in blauen Flocken gefällt wird. Eine Mischung von Zinnsalz und Salzsäure erzeugt zuerst einen blauen Niederschlag, der sich aber bald unter Entfärbung auflöst.

Soll zum Färben von Baumwolle und Halbwolle dienen. Aus einem Bade von Soda und Glaubersalz erhält man auf erstere grünschwarze Töne; die Färbungen sind diazotirbar.

Dunkelblau 3 B (Bayer)¹⁾ stellt ein grauschwarzes Pulver dar, das sich schon in kaltem Wasser mit violett-schwarzer Farbe auflöst. Salzsäure erzeugt in der wässrigen Lösung einen blauschwarzen, Natronlauge einen violett-schwarzen Niederschlag. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung, in welcher beim Verdünnen mit Wasser ein blauer Niederschlag auftritt.

Färbt Baumwolle direkt in einem Bade mit 10 % Glaubersalz und 1 % Soda und gibt namentlich beim Diazotiren auf der Faser und Kombinieren mit β -Naphthol u. s. w. waschechte Färbungen.

Diazoblau 3 R (Bayer)²⁾ ist ein substantiver Baumwollfarbstoff, dessen direkte Färbungen jedoch keinen Werth haben. Dagegen liefert er durch Diazotiren auf der Faser und Kuppeln mit β -Naphthol ein rothstichiges, sehr reines Blau, das namentlich in Verbindung mit Diazindigoblau B zur Erzeugung indigoähnlicher Nüancen geeignet ist. Gefärbt wird mit Kochsalz.

Das Handelsprodukt ist ein dunkelbraunes Pulver, das in Wasser mit röthlichblauer Farbe löslich ist. Salzsäure giebt in der wässrigen Lösung eine blaue Fällung; Natronlauge färbt die Lösung gelblichroth. In konc. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe; beim Verdünnen mit Wasser bildet sich ein blauer Niederschlag.

Columbiaschwarz FF extra (Aktiengesellschaft Berlin)³⁾ ist ein braunschwarzes Pulver, das in Wasser mit violett-schwarzer Farbe, in Alkohol unlöslich ist. Natronlauge und Salzsäure erzeugen in der wässrigen Lösung violette Niederschläge. Conc. Schwefelsäure giebt eine blaue Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser durch das Auftreten eines violetten Niederschlages getrübt wird. Zinnsalz und Salzsäure erzeugen einen violetten Niederschlag, der sich in der Kälte langsam unter Entfärbung auflöst.

Färbt Baumwolle mit Glaubersalz und Soda in der Siedehitze blauschwarz.

¹⁾ Rev. Mat. Col. 1899, 124.

²⁾ Rev. Mat. Col. 1899, 419.

³⁾ Rev. Mat. Col. 1899, 284.

Hier anzuschliessen sind einige Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Diazo- und Tetrazoverbindungen auf Phenyl- resp. Toluylen-diamin und deren Sulfosäuren entstehen, und welche ungebeizte Baumwolle färben:

Toluylenbraun, Benzobraun G, Katechubraun, Benzodunkelbraun, Benzoschwarzbraun, Direktbraun T, Diaminkatechin, Pegubraun, Lederbraun u. a. m.

Azofarbstoffe, welche sich für das sog. „Zweibadverfahren“ eignen.

Bei diesem Verfahren werden die auf der Faser fixirten Farbstoffe mit Diazolösungen gekuppelt. Die erste Färbung geschieht wie üblich mit Glaubersalz und Soda u. s. w. Darauf zieht man die Waare bei gewöhnlicher Temperatur ca. $\frac{1}{2}$ Stunde durch ein Diazobad (in der Regel p-Nitrodiazobenzolchlorid). Dadurch erhält man besonders licht- und waschechte, meist auch sattere Färbungen.

An Farbstoffen, welche sich zu solchen Zwecken eignen, sind zu nennen: Primulin, Chloraminorange, Benzobraun, Toluylenorange, Direkt-schwarz, Plutoschwarz, Chicagoblau, Chrysamin, Congobraun, Columbia-braun, Chromanilbraun R und 2 G, Sambesischwarz DR, O, Columbia-schwarz u. a. m.

Von mehreren Firmen werden besondere Marken in den Handel gebracht, z. B.

Diaminnitrazolbraun G, B, RD, BD (Cassella). Die Marken RD und BD können auch ohne nachheriges Kuppeln gebraucht werden.

Benzonitrolbraun G (Bayer)¹⁾. Das Handelsprodukt ist ein braunes Pulver, das in Alkohol wenig, in heissem Wasser mit orange-brauner Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wässrigen Lösung einen blaurothen, Natronlauge einen orangerothern Niederschlag. In konc. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser bildet sich ein blauschwarzer Niederschlag.

Färbt ungebeizte Baumwolle direkt, doch bieten diese Färbungen kein praktisches Interesse.

Behandelt man dieselben jedoch in einem Bade von p-Nitrodiazobenzol, so wird deren Echtheit bedeutend gehoben.

Benzonitrolbraun 2 R (Bayer)¹⁾ ist ein analoger Farbstoff, der ebenfalls zum Kuppeln mit p-Nitrodiazobenzol auf der Faser bestimmt ist.

Findet sich im Handel in Form eines bronzeglänzenden, braunen

¹⁾ Rev. Mat. Col. 1898, 460.

Pulvers, das in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem Wasser mit orangebrauner Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen braunen, Natronlauge einen orangebraunen Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine bläulichrothe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser einen blauen Niederschlag giebt, der durch einen Ueberschuss von Wasser schliesslich eine rothbraune Farbe annimmt.

Benzonitrol dunkelbraun N (Bayer).

Benzonitrol braun 5 B (Bayer)¹⁾. Das Handelsprodukt ist ein braunes, in warmem Wasser leicht mit gelblichbrauner Farbe lösliches Pulver. In der wässerigen Lösung erzeugt Salzsäure einen gelblich-braunen Niederschlag. Natronlauge macht die Lösung mehr orangegeb. Conc. Schwefelsäure giebt eine blaue Lösung, aus der durch Wasser ein braunschwarzer Niederschlag gefällt wird. Zinnsalz und Salzsäure geben zuerst einen gelbbraunen Niederschlag, der sich allmählich löst; beim Sieden wird die Lösung entfärbt. In Alkohol wenig mit bräunlich-gelber Farbe löslich.

Wird mit Soda und Glaubersalz gefärbt. Durch Nachbehandlung mit Kaliumbichromat und Kupfervitriol wird die Echtheit bedeutend erhöht.

Hierher zu zählen ist auch ***Dianilschwarz PR***, (Höchst), identisch mit ***Kubaschwarz R*** (Petersen).

8. Azoxystilbenfarbstoffe.

Zu den Azofarbstoffen können auch die Azoxystilbensulfosäure und deren Abkömmlinge gezählt werden.

Sonnengelb, Curcumin S. u. a. m. bilden sich beim Erwärmen von p-Nitrotoluolsulfosäure mit Natronlauge. Die Handelsprodukte stellen braune Pulver dar, die in Alkohol unlöslich sind, sich aber in Wasser leicht mit rothgelber Farbe auflösen. In der wässerigen Lösung erzeugen Salzsäure und Natronlauge braungelbe Niederschläge. Conc. Schwefelsäure löst die Farbstoffe mit rothvioletter bzw. rother Färbung; beim Verdünnen wird der Farbstoff präcipitirt.

Färben ungebeizte Baumwolle in Gegenwart von Kochsalz, Seide und Wolle aus saurem Bade in goldgelben Nüancen.

Aehnliche Farbstoffe liegen vor in Direktgelb G und 2R (Kalle), Chicagoorange G und KR (Geigy) Arnicagelb (Geigy), den Mikadofarben (Leonhardt) (Mikadoorange, Mikadogelb, Mikadobraun) und wahrscheinlich auch im Direktgelb R (Bayer)²⁾.

¹⁾ Rev. Mat. Col. 1898, 421.

²⁾ Rev. G. Mat. Col. 1898, 458.

III. Thiazolfarbstoffe.

Durch Erhitzen von Paratoluidin und seinen Homologen, z. B. dem unsymmetrischen Metaxyloidin, entstehen Thiazolderivate (Dehydrothio-paratoluidin, Dehydrothio-m-xyloidin, Primulin und Homologe), die entweder in Form von Sulfosäuren direkt als Farbstoffe gebraucht, oder als Ausgangsmaterialien für die Gewinnung von theilweise recht werthvollen Farbstoffen benutzt werden.

Primulin (Thiochromogen, Polychromin, Aureolin, Sulphin u. s. w.) bildet sich beim Erhitzen von p-Toluidin und viel Schwefel auf höhere Temperatur und nachheriges Sulfiren der entstandenen Primulinbase. Das Handelsprodukt ist das Natriumsalz und stellt ein schmutziggelbes Pulver dar, welches in Wasser mit hellgelber Farbe löslich ist. Natronlauge bewirkt in der wässerigen Lösung keine Veränderung; Salzsäure erzeugt einen gelben Niederschlag. Conc. Schwefelsäure giebt eine gelbe, fluorescirende Lösung, aus der durch Wasser ein grüner Niederschlag gefällt wird. Färbt ungebeizte Baumwolle gelb.

Das Primulin wird als gelber Farbstoff benutzt; man macht aber, gestützt auf seine Eigenschaften, noch eine andere Anwendung. Der auf der Baumwolle fixirte Körper lässt sich durch Behandlung mit salpetriger Säure in eine Diazoverbindung verwandeln, und durch Einwirkung alkalischer Lösungen von Phenolen werden daraus die verschiedensten Farbennüancen direkt auf der Faser erzeugt.

Mit β -Naphtol entsteht das Primulinroth.

Chromin G (Kalle), lässt sich nicht diazotiren. Das Handelsprodukt ist ein braunes Pulver, welches sich in heissem Wasser mit braungelber Farbe löst. Salzsäure und Natronlauge fällen den Farbstoff in bräunlichen bzw. grüngelben Flocken. Mit conc. Schwefelsäure entsteht eine gelbe, fluorescirende Lösung, aus der durch Wasser braune Flocken gefällt werden.

Färbt Baumwolle und Halbseide aus alkalischem Bade.

Thioflavin T (Cassella). Behandelt man Dehydrothiotoluidin mit Chlormethyl oder Holzgeist und Salzsäure, so werden zunächst die Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Methylgruppen ersetzt, schliesslich aber entsteht eine quatiäre Ammoniumverbindung. Das Chlorid derselben ist ein schön gelber wasserlöslicher Farbstoff, welcher unter dem Namen „Thioflavin“ in den Handel kommt.

Das Thioflavin fixirt sich nach Art der basischen Farbstoffe auf tannirter Baumwolle und erzeugt ein dem Auramin ähnliches grünstichiges Gelb.

Seide wird aus gebrochenem Bastseifenbade grünstichig gelb gefärbt.

Das Handelsprodukt ist ein gelbes, krystallinisches Pulver, das in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe löslich ist. Die alkoholische Lösung zeigt grüne Fluoreszenz. Salzsäure und Natronlauge verändern die Lösung nicht. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine farblose Lösung, die beim Verdünnen gelb wird.

Thioflavin S ist das Natriumsalz einer Sulfosäure methylirter Primulinbasen und stellt ein gelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver dar. Die alkoholische Lösung fluorescirt grün. In der gelben wässerigen Lösung erzeugt Salzsäure einen orangegelben Niederschlag; Natronlauge ist ohne Einwirkung. Conc. Schwefelsäure giebt eine braune Lösung; beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein orangegelber Niederschlag. Färbt ungebeizte Baumwolle grünlichgelb.

Chloramingelb M (Bayer) entsteht durch Oxydation von Dehydrothiotoluidinsulfosäure in alkalischer Lösung mit Chlorkalk, Bleisuperoxyd u. s. w. und färbt Wolle und ungebeizte Baumwolle in sehr echten, gelben Tönen.

Das Handelsprodukt ist ein gelbbraunes Pulver, das sich in Wasser mit gelber Farbe löst. Mit Salzsäure und Natronlauge entstehen orangegelbe Fällungen. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine rothe Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser ein brauner Niederschlag gefällt wird.

Oxyphenin (Clayton), **Chloraminorange** (Bayer) und **Chloraminbraun** sind ähnliche Farbstoffe.

Chloramingelb GG (Bayer)¹⁾. Orangebraunes Pulver, das sich in Wasser mit gelber Farbe löst. Salzsäure und Natronlauge erzeugen in der wässerigen Lösung einen braungelben Niederschlag. In konc. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit braungelber Farbe und fällt beim Verdünnen als röthlich gelber Niederschlag aus.

Färbt Baumwolle aus kochsalzhaltigem Bad in grünstichgelben Tönen.

Mimosa (Geigy) ist das Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf diazotirtes Primulin. Das Handelsprodukt ist ein bräunlichgelbes Pulver, das sich in Wasser mit gelber Farbe löst. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen orangegelben, Natronlauge einen orangerothern Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure bildet sich eine gelbe Lösung. Ungebeizte Baumwolle wird gelb gefärbt.

Thiazolgelb (Bayer) oder **Claytongelb** (Clayton) entsteht durch Einwirkung von Dehydrothiotoluidinsulfosäure auf die Diazoverbindung derselben Säure. Stellt ein gelbes, in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe lösliches Pulver dar. Salzsäure und Natronlauge er-

¹⁾ Rev. Génér. Mat. Col. 1900, 8.

zeugen in der wässerigen Lösung einen röthlichgelben Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine braungelbe Lösung. Färbt ungebeizte Baumwolle im Seifenbade gelb.

Oriolgelb (Geigy), aus diazotirtem Primulin und Salicylsäure, ist ein rothes Pulver, das in Wasser mit orangerother Farbe löslich ist. Salzsäure und Natronlauge erzeugen in der wässerigen Lösung gelbe bezw. orangegelbe Niederschläge. Conc. Schwefelsäure giebt eine rothe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser durch das Auftreten bräunlichgelber Flocken getrübt wird. — Die gleiche Verbindung liegt vor in den Marken **Baumwollgelb R** (B. A. S. F.), **Alkaligelb** (Dahl).

Wird zur Kuppelung m-Phenylendiamin anstatt Salicylsäure angewandt, so entsteht Alkalibraun R, welches ungebeizte Baumwolle braun färbt und gegen Reagentien ein ähnliches Verhalten zeigt wie Oriolgelb. Hierher gehören auch Terracotta F (Geigy), Baumwollorange R (Badische), Diaminechtgelb A (Cassella).

Thiamingelb (Brooke, Simpson) ist das Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Primulin.

Nitrophenin entsteht durch Kuppeln von p-Diazonitrobenzol und Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure und färbt ungebeizte Baumwolle grünstichig gelb. Das Handelsprodukt ist ein braunes Pulver, das sich in Wasser mit röthlichgelber Farbe löst. Salzsäure giebt einen gelben Niederschlag; Natronlauge macht die Lösung violett. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine gelbe Lösung; beim Verdünnen mit Wasser bildet sich ein gelber Niederschlag.

Curcupheningelb (Clayton)¹⁾, ein braunrothes Pulver, das in Wasser mit orangegelber, in Alkohol mit violetter Farbe löslich ist. Salzsäure macht die Farbe der wässerigen Lösung braun; Natronlauge erzeugt einen flockigen Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure entsteht ein rothbraune Lösung.

Färbt ungebeizte Baumwolle im Kochsalzbade. Verwandte Farbstoffe liegen vor im Chloropheninorange R und 2 R¹⁾.

Dianilgelb G, 3 G und R²⁾ (Höchstler Farbwerke) sind substantive Monoazofarbstoffe, welche wahrscheinlich aus Primulin oder Dehydrothio-toluidin und einem β -Diketon hergestellt sind. Die Marke G giebt ein grünstichigeres Gelb als das Chrysophenin, 3 G ist sehr grünstichig. Die Baumwolle wird in Gegenwart von Kochsalz oder Glaubersalz gefärbt.

Marke G ist ein braunes Pulver, das in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht mit gelbbrauner Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt

¹⁾ Rev. G. Mat. Col. 1897, 81.

²⁾ Rev. des Mat. Col. 1899, 197.

in der wässerigen Lösung einen orangen, Natronlauge einen violettrothen Niederschlag. Mit Zinnsalz und Salzsäure bildet sich ein orangegelber, in der Wärme sich lösender Niederschlag. Konc. Schwefelsäure giebt eine gelbe Lösung, durch Verdünnen mit Wasser entsteht ein gelber Niederschlag. Ist in Alkohol wenig mit gelber Farbe löslich.

Marke 3 G. Schmutziggelbes Pulver, das sich schon in kaltem Wasser auflöst. Salzsäure giebt einen orangen, Natronlauge einen orangegelben Niederschlag. Verhält sich gegen Zinnsalz und Salzsäure und gegen konc. Schwefelsäure wie die Marke G. Ist in Alkohol unlöslich.

Marke R ist ein orangegelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver, das ähnliche Reaktionen zeigt wie die beiden vorangehenden Farbstoffe.

Erika B (Aktiengesellschaft Berlin) entsteht aus diazotirtem Dehydrothio-m-xyloidin und α -Naphtol- ϵ -disulfosäure und bildet ein rothbraunes, in Wasser und Alkohol mit rother Farbe lösliches Pulver. In der wässerigen Lösung erzeugt Salzsäure einen rothen, Natronlauge einen blautichigrothen Niederschlag. Mit konzentrirter Schwefelsäure entsteht eine rothe Lösung; beim Verdünnen tritt ein rother Niederschlag auf. Färbt auf ungebeizte Baumwolle ein sehr schönes Rosa. Hierher zu zählen sind wahrscheinlich auch Salmroth, Eminroth, Erika 2 G N, 4 G N der gleichen Firma¹⁾; ferner Geranin B B und G, Brillantgeranin B, 3 B (Bayer); Titanrosa (Holliday; aus diazotirtem Dehydrothiotoluidin und β -Naphtolsulfosäure S); Patent-Atlasroth (Brooke, Simpson); Erika G (Levinstein; aus diazotirtem Dehydrothio-m-xyloidin und β -Naphtol- γ -disulfosäure); Clayton-Tuchroth (aus diazotirter Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure und β -Naphtol); Thiazinroth G und R; Thiazinbraun G und R; (Badische).

IV. Pyrazolonfarbstoffe.

Tartrazin ist der einzige, hierher zu zählende Farbstoff, welcher technische Bedeutung erlangt hat. Er entsteht durch Einwirkung von 1 Mol. Dioxyweinsäure auf 2 Mol. p-Phenylhydrazinmonosulfosäure und stellt ein orangefarbiges Pulver dar, welches in Wasser leicht mit goldgelber Farbe löslich ist. Durch Natronlauge wird die Färbung dunkler; Salzsäure bewirkt keine Veränderung. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine gelbe Lösung.

Färbt Wolle und Seide aus saurem Bade gelb. Die Wollfärbungen zeichnen sich durch grosse Echtheit aus.

Ein dem Tartrazin ähnlicher Farbstoff, dessen Zusammensetzung nicht bekannt ist, wird neuerdings als **Flavazin S** (Höchst)²⁾ in den

¹⁾ Paul, Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 679.

²⁾ Red. Génér. Mat. Col. 1900, 93.

Handel eingeführt, und wird, wie dieses, auf Wolle aus einem mit Weinsteinersatz versetzten Bade gefärbt. Egalisirt besser als Tartrazin.

Ist ein orangegelbes, in Wasser lösliches Pulver. Salzsäure und Natriumhydroxydlösung erzeugen in der wässrigen Lösung orangefarbige Niederschläge. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine gelbbraune Lösung, aus der beim Verdünnen der Farbstoff in gelben Flocken gefällt wird.

Hierher gehört wahrscheinlich auch das Oehler'sche *Hydrazin-gelb O*, das etwas grünstichiger färbt als Tartrazin.

V. Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe.

1. Diphenylmethanfarbstoffe.

Auramin ist ein gelber, basischer Farbstoff, der auf tannirte Baumwolle in rein gelben Tönen färbt und auch zum Färben von Leder und Papier gebraucht werden kann. Das Handelsprodukt, das Chlorhydrat einer farblosen Base, ist ein gelbes Pulver, das sich in warmem Wasser mit hellgelber Farbe auflöst. Salzsäure macht die Lösung dunkelgelb; beim Kochen mit Säuren wird der Farbstoff in Ammoniak und Tetramethyldiamidobenzophenon gespalten. Natronlauge erzeugt in der wässrigen Lösung einen weissen Niederschlag, der in Aether löslich ist. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine farblose Lösung, die beim Verdünnen gelb wird.

Auramin G färbt tannirte Baumwolle beträchtlich grünstichiger als das gewöhnliche Auramin, dem es übrigens im Verhalten gegen Reagentien gleicht. Es entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von Dimethyldiamido-di-o-tolylmethan, Schwefel, Kochsalz und Salmiak im Ammoniakstrom.

Beim Erhitzen mit Säuren tritt Spaltung ein in Ammoniak und Dimethyldiamido-di-o-tolylketon. Unter der Bezeichnung Arnikanin kommt Phenylauramin in den Handel, das seiner geringen Löslichkeit in Wasser wegen nur ganz selten gebraucht wird. Es färbt tannirte Baumwolle schön braun.

Pyronin G bildet sich durch Oxydation von Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd. Das Handelsprodukt löst sich in Wasser und Alkohol mit rother Farbe. Die stark fluorescirende, wässrige Lösung wird durch Salzsäure heller. Natronlauge erzeugt einen rothen Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure bildet sich eine gelbrothe Lösung, die beim Verdünnen röther wird. Dient zum Färben von Baumwolle, Wolle und Seide. Das entsprechende Aethylderivat liegt im Pyronin B vor, das blaustichigere Färbungen erzeugt, im Uebrigen der Marke G ähnlich ist. Durch vorsichtige Oxydation von Pyronin B entsteht Akridinroth.

2. Triphenylmethanfarbstoffe.

Malachitgrün (Bittermandelölgrün, Viktoriagrün, Solidgrün o, Diamantgrün u. s. w.).

Darstellung. Durch Erhitzen von Bittermandelöl mit Chlorzink und Dimethylanilin wird die dem Grün entsprechende Leukobase, das Tetramethyldiamidotriphenylmethan, dargestellt und diese durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in den Farbstoff übergeführt.

Die farblose Base bildet, analog dem Rosanilin, mit Säuren unter Wasserabspaltung gefärbte Salze.

Von den Salzen zeichnen sich besonders das Chlorzinkdoppelsalz und das Oxalat durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Das Handelsprodukt stellt meist grosse, metallisch grünlänzende Blättchen (Oxalat) oder gelbe prismatische Krystalle (Zinkdoppelsalz) dar. Die Salze lösen sich leicht in Wasser und Alkohol mit prachtvoll grüner Farbe. — Alkalilauge fällt daraus sofort, Natriumkarbonat und Ammoniak langsam die farblose Base. Starke Mineralsäuren führen die Farbe durch Gelbgrün schliesslich in ein schmutziges Gelbbraun über. Die aus den Salzen abgeschiedene Base löst sich anfangs ziemlich farblos in verdünnten Säuren. Erst beim Erwärmen tritt die Farbstoffbildung ein. Durch Reduktion wird der Farbstoff in die entsprechende Leukobase übergeführt. Das Malachitgrün unterscheidet sich von dem sonst sehr ähnlichen Methylgrün dadurch, dass seine Farbe nicht wie bei diesem durch Erhitzen in Violett übergeht. Man kann durch diese Eigenschaft auch die Produkte auf gefärbten Stoffen leicht von einander unterscheiden. Das Malachitgrün ist ein schöner, sehr starker Farbstoff. Es färbt sich auf Wolle direkt, auf Baumwolle mit Hülfe von Tanninbeize.

Brillantgrün (Malachitgrün G, Diamantgrün G, Aethylgrün).

Dieser Farbstoff ist in chemischer Hinsicht von dem vorigen dadurch unterschieden, dass er statt der Methylgruppen Aethylgruppen enthält. Man erhält ihn durch Einwirkung von Diäthylanilin auf Benzaldehyd und Oxydation der entstandenen Leukobase.

Das Brillantgrün kommt meistens in Form seines krystallisierten Sulfats in den Handel und unterscheidet sich vom Malachitgrün durch eine gelblichere Nüance.

Neusolidgrün 2 B und 3 B werden aus Dichlorbenzaldehyd bezw. einem Gemisch von Mono- und Dichlorbenzaldehyd und Dimethylanilin erhalten. Lösen sich in heissem Wasser mit grünblauer Farbe, beim Erkalten gestehen die Lösungen gallertartig. Färben blaustichiger als Malachitgrün.

Aus Dichlorbenzaldehyd und Monomethyl-o-Toluidin bildet sich

das Firnblau, welches sich durch die Reinheit seiner Färbungen auf Seide auszeichnet.

Lichtgrün S F gelblich. Dieser Farbstoff unterscheidet sich von den vorhergehenden wesentlich dadurch, dass er eine Sulfosäure ist und nach Art der Säurefarbstoffe im sauren Bade anfärbt.

Man stellt durch Einwirkung von Benzyläthylanilin auf Benzaldehyd das entsprechende Diäthylidibenzylamidotriphenylmethan dar. Dieses wird durch Behandlung mit Schwefelsäure in eine Sulfosäure übergeführt und letztere zum Farbstoff oxydirt.

Die Nüance ist ein gelbstichiges Grün.

Das Handelsprodukt ist ein hellgrünes, in Wasser und Alkohol mit grüner Farbe lösliches Pulver. Durch Salzsäure wird die wässrige Lösung gelbbraun; Natronlauge entfärbt und trübt die Lösung. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine gelbe Lösung, die beim Verdünnen grün wird. Diesem ähnlich ist Lichtgrün S F bläulich, das sich vom Methylbenzylanilin ableitet und etwas blaustichigere Nüancen liefert.

Durch Kondensation von Benzaldehyd mit Aethylbenzylanilinsulfosäure und Oxydation der erhaltenen Leukoverbindung bildet sich das **Guineagrün B**.

Guineagrün BV ist ein Derivat des m-Nitrobenzaldehyds.

Patentblau V (Höchst)¹⁾ leitet sich, wie alle Patentblauarken, vom m-Oxybenzaldehyd ab. Das Handelsprodukt ist das saure Calcium- oder Natriumsalz der m-Oxytetraäthylidiamidotriphenylkarbinoldisulfosäure und stellt ein braunrothes, in Wasser mit blauer Farbe lösliches Pulver dar. Durch Salzsäure tritt zunächst grüne, dann gelbe Färbung auf. Natronlauge verändert die Lösung nicht. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine gelbliche Lösung, die beim Verdünnen gelb, dann grün wird.

Wolle wird aus saurem Bade grünstichigblau gefärbt. Die Färbungen zeichnen sich durch Alkaliechtheit aus. Ein ähnlicher Farbstoff ist **Patentblau A**, das Calciumsalz der m-Oxydiäthylidibenzylamidotriphenylkarbinoldisulfosäure. Durch Oxydation mit geeigneten Agentien geht Patentblau V in einen licht- und alkaliechteren Farbstoff, das **Cyanin B** über, welches Wolle in indigoblauen Tönen anfärbt.

Hierher zu zählen sind wahrscheinlich auch die folgenden Farbstoffe.

Neupatentblau B (Bayer)²⁾ ist ein blaugraues Pulver, das sich schon in kaltem Wasser mit grünblauer Farbe auflöst. In Alkohol ist der

¹⁾ Siehe auch: Ann. 1897, 377. Bd. 294.

²⁾ Rev. Mat. Col. 1898, 421.

Farbstoff wenig löslich. Salzsäure macht die wässrige Lösung grünlichgelb; Natronlauge erzeugt einen blauen Niederschlag. Konc. Schwefelsäure giebt eine gelbe Lösung, die beim Verdünnen orange gelb und dann grünlichgelb wird. Egalisirt vorzüglich.

Neupatentblau 4B¹⁾ (Bayer) stellt ein rothstichigblaues Pulver dar, das sich in Wasser mit blauer Farbe auflöst. Die wässrige Lösung wird durch Salzsäurezusatz gelb; Natronlauge erzeugt einen braunen Niederschlag. Konc. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe; beim Verdünnen wird sie grünlichgelb. Ist in Alkohol wenig löslich.

Cyanol extra (Cassella) bildet sich durch Kondensation von m-Oxybenzaldehyd und 2 Mol. Monoäthyl-o-Toluidin, Sulfuren der Leukobase und Oxydiren der entstandenen Disulfosäure. Färbt Wolle in saurem Bade blau. Das Handelsprodukt ist ein dunkelblaues Pulver, das in Wasser mit blauer Farbe löslich ist; durch Salzsäure wird die Lösung zuerst grün, dann gelb; mit Natronlauge entsteht beim Erwärmen eine rothe Lösung. Konc. Schwefelsäure giebt eine gelbe Lösung, die beim Verdünnen grün, dann blau wird. Ein ohne Zweifel hierherzuzählender Farbstoff ist **Cyanol FF**, der Wolle und Seide aus saurem Bade reiner färbt als die vorige Marke²⁾.

Cyanolgrün B (Cassella)³⁾ ist ein blaugrünes, in Wasser mit blaugrüner Farbe lösliches Pulver. Natronlauge verändert die Farbe der wässrigen Lösung nicht, während sie durch Salzsäure braungelb wird. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine braungelbe Lösung, die beim Verdünnen zuerst rothbraun, dann braungelb wird. Färbt Wolle aus einem mit Schwefelsäure und Glaubersalz versetzten Bade in blau-stichig grünen Tönen.

Erioglaucin (Geigy) wird dargestellt aus Benzaldehyd-o-sulfosäure und 2 Mol. Aethylbenzylanilinsulfosäure und ist das Ammoniak-salz des Anhydrids des Diäthyl-dibenzyl-diamidotriphenyl-karbinol-di-p-mono-o-trisulfosäure.

Färbt Seide und Wolle aus saurem Bade in blaugrünen, alkalischen Tönen und zieht gut aus.

Setocyanin (Geigy)⁴⁾ ist ein blaugraues, in Wasser mit grünlichblauer Farbe lösliches Pulver. Beim Erkalten gelatiniren die Lösungen, Zusatz von Salzsäure macht die Lösung gelblich grün, im Ueberschuss braungelb. Natronlauge erzeugt einen braungelben Niederschlag, der in Aether mit gelber Farbe löslich ist. Mit konc. Schwefelsäure

¹⁾ Rev. Mat. Col. 1898, 421.

²⁾ Journ. Soc. Dy. and Color. 1899. Juni.

³⁾ Rev. Génér. Mat. Col. 1900, 463.

⁴⁾ Rev. G. Mat. Color. 1899, 173.

entsteht eine braungelbe Lösung, deren Färbung beim Verdünnen mit Wasser in gelblichgrün umschlägt.

Ist ein Derivat des o-Chlorbenzaldehyds und färbt Seide aus saurem Bade in etwas weniger grünstichigen Nüancen als Bleu-glacier.

Setoglaurin (Geigy)¹⁾, ein blaugraues in Wasser mit grünblauer Farbe lösliches Pulver, färbt Seide aus saurem Bad sehr rein blaugrün. Die wässrige Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure gelblichgrün, durch einen Ueberschuss braungelb. Natronlauge bewirkt in der Kälte einen blauen Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine braungelbe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser gelblichgrün wird.

Echtgrün extra bläulich (Bayer) ist ein blaugrünes, krystallinisches Pulver, das in Wasser und Alkohol mit grünlichblauer Farbe löslich ist. Salzsäure macht die Lösung gelb, Natronlauge entfärbt beim Erwärmen. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine gelbrothe Lösung, die beim starken Verdünnen grünstichblaue Färbung annimmt.

Chromgrün (Bayer) entsteht durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Benzoësäure und darauf folgender Oxydation. Das Handelsprodukt ist ein braunes, in Wasser und Alkohol mit grünblauer Farbe lösliches Pulver. Salzsäure macht die Lösung gelb, Natronlauge entfärbt. Conc. Schwefelsäure bildet eine orangegelbe Lösung. Färbt mit Chrom angesottene Wolle grün.

Chromviolett (Bayer) entsteht wie Chromgrün, nur verwendet man Salicylsäure an Stelle von Benzoësäure. Das Handelsprodukt stellt eine schwarze, in Wasser unlösliche Paste dar. Mit Salzsäure entsteht eine rothbraune Lösung, mit Natronlauge eine violettrothe Lösung nebst dunklem Niederschlag. Conc. Schwefelsäure giebt eine gelblichbraune Lösung, die beim Verdünnen rothbraun wird. Chromgebeizte Wolle wird violett angefärbt.

Ketonblau G, R und 4BN (Höchst) entstehen durch Kondensation von m-Methoxybenzoësäure mit tertiären Aminen und Phosphoroxchlorid.

Azogrün ist ein Azofarbstoff, der chromgebeizte Wolle grün anfärbt. Er entsteht durch Diazotiren von m-Amidotetramethyl-p-Diamidotriphenylmethan, Kombiniren mit Salicylsäure und Oxydiren. Das Handelsprodukt ist eine grüne, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Paste. Salzsäure färbt braunroth; beim Erwärmen mit Natronlauge tritt Lösung ein. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine braunrothe Lösung, die sich beim Verdünnen durch Ausscheiden von bräunlichen Flocken trübt.

Rosanilin (Triamidotoluyldiphenylkarbinol). Das Rosanilin bildet

¹⁾ Rev. G. Mat. Color. 1899, 173.

im reinen Zustande farblose, an der Luft sich röthende Blättchen. Gegen Säuren verhält es sich wie eine ziemlich starke Base und bildet unter Wasserabspaltung mit denselben zwei Reihen von Salzen. Die Salze mit einem Molekül Säure zeichnen sich durch ihren Farbstoffcharakter aus und sind vor Allem von Wichtigkeit. Sie besitzen eine grosse Krystallisationsfähigkeit, ihre Lösungen sind schön roth und zeigen ein sehr bedeutendes Farbvermögen. Die dreifach sauren Salze sind schwach bräunlich gefärbt und werden schon durch Wasser wieder zerlegt.

Aus der Lösung der Salze wird durch Zusatz von Alkalien die Base wieder regenerirt. Ammoniak bewirkt diese Abscheidung langsamer als Natron- oder Kalihydrat. Andererseits treibt das Rosanilin beim Kochen mit einer Salmiaklösung Ammoniak aus und verwandelt sich allmählich in das Chlorhydrat.

Die einsäurigen Salze des Rosanilins sind in Wasser meist ziemlich schwierig löslich. Bei ihrem ausserordentlich hohen Färbvermögen genügt diese Löslichkeit jedoch, um der Flüssigkeit eine tiefrothe Färbung zu geben. Die Base selbst löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem jedoch ziemlich bedeutend. Beim Erkalten scheidet sie sich daraus fast vollständig in Gestalt zarter, farbloser Blättchen wieder ab.

In den Handel kommen: das Chlorhydrat, das Acetat und die freie Base. Ersteres wird namentlich unter dem Namen Fuchsin direkt als Farbmaterial benutzt, seltener das zweite, während das letztere nur zur Herstellung von Anilinblau Verwendung findet.

Das Handelsprodukt, welches ausschliesslich zur Anilinblaufabrikation dient, bildet gewöhnlich mehr oder weniger rothbraun gefärbte Krystallblättchen. Seine Untersuchung besteht ebenfalls in einem Färbeversuch und einer Wasserbestimmung bei 100°. Da aber manche Rosanilinsorten, trotzdem sie diese Proben bestanden, sich nicht gut zur Blaufabrikation eignen, so sind ausserdem in dieser Richtung Versuche anzustellen. Der Grund liegt wohl darin, dass das Blau eine viel subtilere Nüance ist, als die des Rosanilins, vielleicht auch darin, dass sich die Homologen und Isomeren des Rosanilins in dieser Hinsicht nicht gleich verhalten.

Man färbt das Fuchsin im neutralen Bade einfach in Wasser gelöst. Das freie Rosanilin bringt man durch Zusatz von etwas Essigsäure in Lösung. Es fixirt sich auf Wolle, Seide und Leder ohne Beize. Baumwolle wird am besten mit Tannin gebeizt. Die Nüance der Rosanilinfärbung ist ein ins Bläuliche ziehendes Roth.

Koncentrirte Säuren, z. B. Salzsäure, färben das Rosanilin gelb, Wasser stellt die rothe Färbung wieder her. In wässrigen Lösungen der Rosanilinsalze erzeugen Alkalien einen braunrothen, Tannin einen schön rothen Niederschlag.

Schüttelt man die mit Alkali versetzte Lösung mit Aether, so nimmt dieser eine gelbbraune Fluorescenz an. Schüttelt man den Aether mit verdünnter Essigsäure, so ertheilt er dieser wieder die rothe Fuchsinfarbe. Schweflige Säure entfärbt das Rosanilin; die Färbung tritt jedoch bei längerem Stehen an der Luft wieder hervor.

Das Rosanilin wird durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und Toluidin mittelst Arsensäure oder Nitrobenzol dargestellt. Dabei liefern Gemenge von Anilin und Paratoluidin das Pararosanilin, während bei gleichzeitiger Gegenwart von Orthotoluidin das gewöhnliche Rosanilin entsteht. Ein Gemisch von Orthotoluidin mit Anilin liefert nach den Untersuchungen von Fischer kein Rosanilin.

Das Pararosanilin findet neben den höheren Homologen Anwendung in der Blaufabrikation und kommt gegenwärtig in den Handel. Für seine Untersuchung ist eine Blau-Probeschmelze maassgebend. Das mittelst des Paraanilins erzeugte Blau zeichnet sich durch eine weit reinere grünstichigere Nüance vor dem gewöhnlichen Triphenylrosanilin aus und hat in letzter Zeit das Diphenylaminblau ziemlich verdrängt.

Fuchsin. Das Handelsprodukt ist ein Gemisch der Chlorhydrate von Pararosanilin und Rosanilin.

Das salzsaure Rosanilin bildet mehr oder weniger gut ausgebildete kantharidenglänzende Krystalle. Es ist in kaltem Wasser nur schwierig, etwas leichter in heissem, sehr leicht in Spiritus löslich.

Das Fuchsin des Handels wird nicht nur nach seiner Reinheit und Nüance, sondern auch nach dem äusseren Ansehen und der Grösse seiner Krystalle zu verschiedenen Marken sortirt. Die grössten und schönsten Krystalle werden gewöhnlich als Diamant-Fuchsin bezeichnet. Die kleinkrystallisirte Handelswaare wird weniger hoch bezahlt, obwohl ihre Qualität der ersteren häufig nicht nachsteht.

Bei der Untersuchung des Fuchsins ist einmal eine Färbung und ausserdem eine Feuchtigkeitsbestimmung bei 100° vorzunehmen. In einzelnen Fällen ist auch der Arsengehalt zu prüfen, welcher in dem nach dem Arsensäureverfahren dargestellten Produkt stets vorhanden ist.

Ausser dem Chlorhydrat kommt hier und da noch das Acetat im Handel vor, welches sich von jenem durch grössere Löslichkeit auszeichnet und gewöhnlich nicht krystallisirt ist.

Neufuchsin (Höchst) entsteht durch Erhitzen von Diamidoditolylmethan mit o-Toluidinchlorhydrat und einem Oxydationsmittel. Das Handelsprodukt ist ein grünes Pulver, das sich in Wasser leichter löst als das gewöhnliche Fuchsin. Im Uebrigen zeigt es ein dem letzteren ähnliches Verhalten.

Säurefuchsin (Fuchsin S). Der unter dem Namen Säurefuchsin in den Handel kommende Farbstoff ist meistens das saure Natron- oder

Kalksalz der Rosanilinsulfosäure. Die rothe Lösung desselben wird durch einen Alkaliüberschuss entfärbt, starke Säuren färben es nur bei grosser Konzentration gelbbraun. Gegen die thierische Faser verhält es sich als Säurefarbstoff. Die Nüance ist der des gewöhnlichen Fuchsin's ziemlich gleich.

Das Säurefuchsin findet in der Wollfärberei eine ausgedehnte Anwendung und bietet vor dem gewöhnlichen Fuchsin den Vortheil, dass es sich mit anderen Säurefarbstoffen beliebig mischen lässt.

Methylviolett entsteht durch Oxydation von Dimethylanilin (Erhitzen eines Gemenges von Dimethylanilin, Phenol, Kochsalz und Kupfervitriol) und besteht im Wesentlichen aus den Chlorhydraten des Penta- und Hexamethyl-p-Rosanilins.

Das Methylviolett bildet grünlänzende amorphe Massen. Es löst sich leicht mit schön violetter Farbe in Wasser sowie in Alkohol. Aus der wässerigen Lösung scheiden Alkalien die Base in Gestalt eines violettbraunen Niederschlages ab. Alkoholische Lösungen werden durch Alkalien entfärbt; Kochsalz fällt den Farbstoff aus wässriger Lösung fast vollständig aus. Versetzt man eine wässrige Lösung von Methylviolett allmählich mit einer starken Mineralsäure, so färbt sich dieselbe zuerst blau, bei weiterem Zusatz grün, bei einem grossen Ueberschuss verschwindet die Farbe mit Zurücklassung eines schmutzigen Brauns. Beim Verdünnen mit Wasser treten dieselben Farbeveränderungen in der umgekehrten Reihenfolge auf. Durch Reduktionsmittel wird das Methylviolett in eine ziemlich luftbeständige Leukobase verwandelt. Durch Behandlung mit Jod- oder Chlormethyl wird es theilweise in Methylgrün übergeführt.

Das Methylviolett gehört zu den wichtigsten Farbstoffen.

Man findet im Handel, abgesehen von den benzylirten Violett und dem Krystallviolett (siehe weiter unten), verschiedene blauere und röthere Marken vertreten. Von diesen sind die letzteren meist Produkte, welche aus einem Gemenge von Di- und Monomethylanilin dargestellt sind. Stärker rothstichige Marken enthalten oft Fuchsin.

Das Methylviolett ist wie das Rosanilin ein basischer Farbstoff und färbt sich wie dieses direkt auf Wolle, Seide und Leder, während Baumwolle einer Tanninbeize bedarf. Säuren und saure Salze verhindern das Aufgehen auf die Faser.

Benzylviolett. Es finden sich Violettfarbstoffe im Handel, die im Allgemeinen ein dem Methylviolett sehr ähnliches Verhalten zeigen, sich von diesem jedoch durch ihren viel blauerem Ton unterscheiden. Dieselben werden durch Behandlung der Methylviolettbase mit Benzylchlorid dargestellt. Das Benzylchlorid wirkt dabei nur auf die niedriger methylylirten Bestandtheile des Violetts ein, während das Hexamethyl-

rosanilin intakt bleibt. Die gebläuten Violett sind in ihrem allgemeinen Verhalten dem Methylviolett durchaus analog. Sie sind in Wasser löslich und färben sich genau wie dieses.

Krystallviolett wird hergestellt durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin in Gegenwart von Chlorzink.

Kommt in zwei Marken in den Handel, als **Krystallviolett 5 Bo** in Form von kantharidenglänzenden Krystallen oder wasserhaltig (8 Mol. Krystallwasser) als bronceglänzende (sog. gelbe) Krystalle, wie sie durch Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur erhalten werden. Gleicht in seinem Verhalten dem Methylviolett.

Aus Diäthylanilin und Phosgen entsteht das **Aethylviolett**, ein grünes, krystallinisches Pulver, welches blautichiger färbt als das vorige.

Hofmann's Violett (Jodviolett), Violett 4 R N, Farbstoffe, die durch Einwirkung von Jodmethyl oder Chlormethyl oder von Aethylierungsmitteln auf Rosanilin entstehen, werden nur noch in geringem Umfange gebraucht. Dasselbe gilt für die Einwirkungsprodukte von Chlormethyl und Bromäthyl auf Methylviolett, die früher als Methylgrün bzw. Aethylgrün in grösserem Umfange gebraucht wurden.

Werden die alkylirten Rosaniline, wie Violett 4 R N u. s. w. mit rauchender Schwefelsäure behandelt, so gehen sie in Säurefarbstoffe über, welche als Rothviolett 5 R S, 4 R S, Violett 4 R S N u. s. w. nur noch beschränkte Anwendung finden. Sie färben Seide in reinen, rothvioletten Tönen an. Auch Sulfosäuren von Benzylviolett finden sich als „Säureviolett“ im Handel.

Säureviolett 4 B N. (B. A. S. F.; Ges. f. chem. Ind.) Darstellung. Tetramethyldiamidobenzophenon und Benzyläthylanilin werden mit Phosphoroxychlorid erwärmt und das entstandene Benzylpentamethylpararosanilin sulfirt.

Färbt Wolle und Seide aus saurem Bade blauviolett. Das Handelsprodukt ist ein blaues, in Wasser mit blauvioletter Farbe lösliches Pulver. Mit Salzsäure entsteht zunächst ein blauer Niederschlag, beim Verdünnen wird die Farbe grün, zuletzt entsteht eine blaue Lösung. Natronlauge fällt blaue Flocken; beim Erwärmen bildet sich eine farblose Lösung. In konc. Schwefelsäure ist der Farbstoff mit gelber Farbe löslich; Wasser macht olive, dann grün und schliesslich blau.

Formylviolett (Geigy, Cassella) bildet sich beim Behandeln von Aethylbenzylanilinmonosulfosäure mit Formaldehyd und nachfolgender Oxydation der entstandenen Methandisulfosäure mit 1 Mol. Diäthylanilin. Verhält sich Reagentien gegenüber ähnlich wie das Vorige.

Säureviolett 6 B N (B. A. S. F.; Ges. f. chem. Ind.) Darstellung: Michler'sches Keton wird mit p-Tolyl-m-Aethoxyphenylamin kondensirt und das entstandene Produkt sulfirt.

Das Handelsprodukt ist ein dunkelviolettes Pulver, das in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Salzsäure macht die Lösung röther; Natronlauge entfärbt. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine orangerothe Lösung, die beim Verdünnen rothviolett, dann blauviolett wird. Färbt Wolle und Seide aus saurem Bade violettblau.

Säureviolett 7B (B. A. S. F.; Ges. f. chem. Ind.) Zur Darstellung wird das Chlorid der p-Diäthylamidobenzoësäure mit Methyldiphenylamin behandelt und nachher sulfirt.

Färbt Seide und Wolle aus saurem Bade blauviolett. Der Farbstoff ist ein violettes Pulver, das in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Salzsäure giebt eine grüne Lösung; Natronlauge fällt einen blauvioletten Niederschlag; beim Erwärmen wird die Lösung entfärbt. Ist in konc. Schwefelsäure mit orangerother Farbe löslich; beim Verdünnen wird die Lösung violett.

Alkaliviolett (B. A. S. F.; Ges. f. chem. Ind.). Tetraäthylamidobenzophenon wird mit Methyldiphenylamin kondensirt, das hierbei gebildete Produkt sulfurirt und die Sulfosäure ins Natriumsalz übergeführt.

Letzteres ist ein blauviolettes Pulver, das in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wässrigen Lösung einen blauen Niederschlag, ein Ueberschuss an Säure bewirkt eine gelblichrothe Lösung. Natronlauge fällt blaue Flocken. Mit Schwefelsäure entsteht eine gelbrothe Lösung, die sich beim Verdünnen mit Wasser durch Bildung eines schmutzigrünen Niederschlages trübt.

Wolle wird in saurem, neutralem oder alkalischem Bade ziemlich walkecht in blauvioletten Tönen angefärbt.

Echtsäureviolett 10B (Bayer). Darstellung: Tetramethyldiamidobenzhydrol wird mit Aethylbenzylanilinsulfosäure behandelt; die hierbei gebildete Verbindung wird oxydirt.

Stellt ein graues, in Wasser mit rothvioletter Farbe lösliches Pulver dar. Natronlauge bewirkt keine Veränderung; Salzsäure giebt eine citronengelbe Lösung. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine orangegelbe Lösung. Wolle färbt sich in saurem Bade violettblau.

Säureviolett 6B (Aktiengesellschaft Berlin) bildet sich durch Kondensation von Dimethyl-p-Amidobenzaldehyd mit Aethylbenzylanilinsulfosäure und darauf folgende Oxydation. Färbt Wolle in saurem Bade blauviolett. Das Handelsprodukt ist ein blauviolettes Pulver, das in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Salzsäure giebt eine blaugrüne Lösung, Natronlauge macht hellblau bis farblos. Conc. Schwefelsäure löst mit bräunlichgelber Farbe; beim Verdünnen wird die Lösung dunkler, zuletzt blaugrün.

Echtvollblau (Geigy) ist das saure Natriumsalz der Tetra-

methyl-äthylbenzyl-p-rosanilintrisulfosäure und färbt Wolle in saurem Bade blau an.

Ist ein dunkelblaues, in Wasser mit blauer Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt einen blauen Niederschlag, dann eine grüne Lösung; Natronlauge ist ohne Aenderung. Schwefelsäure bildet eine braungelbe Lösung, die beim Verdünnen grün wird.

Höchster Neublau. Darstellung: Das Einwirkungsprodukt von Phosgen auf Methyldiphenylamin wird sulfurirt. Wolle wird in saurem Bade blau gefärbt. Das Handelsprodukt ist ein dunkelblaues Pulver, das in Wasser mit blauer Farbe löslich ist. Salzsäure bewirkt einen Niederschlag; Natronlauge entfärbt. Conc. Schwefelsäure giebt eine braunrothe Lösung.

Eriocyanin (Geigy) ist das Natriumsalz des Anhydrids der Tetramethyldibenzyl-p-rosanilin-mono-p-mono-o-disulfosäure.

Färbt Wolle mit Glaubersalz und Schwefelsäure in blauen, alkalischen Tönen an.

Anilinblau (Triphenylrosanilin). Bildet die Grundlage einer Reihe von sehr wichtigen blauen Farbstoffen. Es findet einmal in Form seines salzsauren oder essigsäuren Salzes, vor Allem aber in Form seiner verschiedenen Sulfosäuren Anwendung.

Man unterscheidet unter den Handelsprodukten folgende Hauptgruppen:

Spritblau (Triphenylrosanilin; Chlorhydrat oder Acetat).

Alkaliblau (Triphenylrosanilinmonosulfosäure).

Wasserblau (Triphenylrosanilindi-tri- oder tetrasulfosäure).

Spritblau. Das salzsaure Triphenylrosanilin bildet in reinem Zustande kleine, grünlänzende Krystallnadeln, welche sich nicht in Wasser, sehr schwierig in Alkohol, etwas leichter in heissem Anilin und Eisessig lösen. Die Farbe der Lösungen ist ein reines, ins Grün spielendes Blau. Die dem Salze zu Grunde liegende Base ist farblos, in Alkohol leicht, schwieriger in Aether löslich. Die Lösungen sind schwach roth gefärbt. Salzsäure scheidet aus der alkoholischen Lösung das Chlorhydrat aus. Das Acetat ist etwas leichter in Spiritus löslich als das Chlorhydrat.

Im Handel finden sich verschiedene Marken, welche von einem reinen, grünstichigen Blau ins Violett hinüberspielen. Das Spritblau bildet gewissermaassen den Uebergang von den Neutralfarbstoffen zu den Säurefarbstoffen.

Auf Wolle und Seide färbt man es in einem stark mit Schwefelsäure angesäuerten Bade, dem man nach und nach die spirituöse Blaulösung hinzugiebt. Baumwolle beizt man zuvor, indem man sie zuerst mit einer starken Seifenlösung, darauf mit essigsaurer Thonerde behandelt.

Man färbt dann schliesslich in derselben Weise, jedoch in neutralem Bade aus.

Darstellung. Durch Erhitzen von Rosanilinbase mit überschüssigem Anilin unter Zusatz von Benzoësäure.

Das aus Pararosanilin dargestellte Blau zeichnet sich durch eine sehr reine, grünstichige Nüance aus. Wie das gewöhnliche Triphenylrosanilin, wird es selten als solches angewandt, sondern dient hauptsächlich zur Darstellung der unten beschriebenen Sulfosäuren.

Alkaliblau. Die Monosulfosäure des Triphenylrosanilins oder vielmehr die Salze derselben spielen unter dem Namen Alkaliblau eine äusserst wichtige Rolle in der Farbenindustrie. Die Monosulfosäure des Triphenylrosanilins bildet ein in Wasser schwer lösliches blaues Pulver. Die Alkalisalze lösen sich in Wasser mit schwach graublauer Farbe. Sie zeigen die für ihre Anwendung wichtige Eigenschaft, sich in alkalischer Lösung mit der Wolle und Seidenfaser zu vereinigen. In einem sauren Bade, dem Aviribade, kommt darauf die Farbe zur vollständigen Entwicklung. Die Hauptanwendung findet das Alkaliblau in der Wollfärberei. Das Alkaliblau wird in folgender Weise gefärbt: Man netzt die Wolle oder Seide in einem Bade, dem man etwas Borax (etwa 15% des zu färbenden Stoffes) hinzufügt. Man giebt die Farbstofflösung hinzu und zieht, während man auf dem Wasserbade erhitzt, so lange um, bis das Bad fast farblos geworden ist. Die Operation dauert 1—2 Stunden. Man nimmt heraus, spült in Wasser und bringt den Stoff in ein Aviribad, dem man etwa 1% Schwefelsäure hinzufügt. Die schwach graublaue Färbung des Stoffes nimmt in dem sauren Bade die volle blaue Färbung an.

Darstellung. Das Alkaliblau wird durch vorsichtige Behandlung des Triphenylrosanilins mit englischer Schwefelsäure dargestellt. Die durch Wasser ausgefällte Sulfosäure wird gut ausgewaschen und durch Abdampfen mit Natronlauge in das Natronsalz verwandelt. Je nach der Qualität des angewandten Spritblaus erhält man grünstichige oder rothstichige Nüancen.

Wasserblau. Unter Wasserblau versteht man die höheren, leichter löslichen Sulfosäuren des Triphenylrosanilins. Dieselben unterscheiden sich vom Alkaliblau dadurch, dass sie in freiem Zustande leicht in Wasser löslich sind. Man unterscheidet ausser den röthlichen und grünstichigen Handelsmarken Wasserblau für Seide und Wasserblau für Baumwolle. Ersteres ist ein Gemenge von Di- mit etwas Trisulfosäure. Es wird aus wässriger Lösung durch Säure und Kochsalz noch gefällt, während diese Eigenschaft dem letzteren, welches Trisulfosäure neben Tetrasulfosäure enthält, abgeht.

In der Wollfärberei findet das Wasserblau selten Anwendung, da es dem Alkaliblau an Waschechtheit bedeutend nachsteht.

Man färbt das Wasserblau auf Seide unter Zusatz von etwas Schwefelsäure. Baumwolle wird erst mit einer starken Seifenlösung, dann mit Alaunlösung behandelt und schliesslich in schwach saurem Bade ausgefärbt.

Darstellung. Das Wasserblau wird durch länger andauernde und energischere Behandlung des Spritblaus mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. Da die leicht löslichen Sulfosäuren aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser nur unvollständig fällbar sind, wird diese meist mit Kalk neutralisirt, wobei sich schwer lösliches Calciumsulfat ausscheidet, während das Kalksalz der Sulfosäure in Lösung bleibt und aus dieser durch Abdampfen gewonnen wird.

Diphenylaminblau. Aus dem Diphenylamin wird ein blauer Farbstoff dargestellt, welcher dem aus Rosanilin dargestellten Blau sehr ähnlich ist, sich vor diesem jedoch durch eine viel reinere, grünstichige Nüance auszeichnet. Das Diphenylaminblau lässt sich ebenso wie das Triphenylrosanilin in Sulfosäuren verwandeln und kommt sowohl in der Form von Alkali-, als auch von Wasserblau zur Verwendung.

Ueber die Zusammensetzung und Konstitution des Diphenylaminblaus ist noch nichts Sicheres bekannt, doch ist anzunehmen, dass es ein Triphenylpararosanilin sei.

Darstellung. Diphenylamin wird mit Oxalsäure oder Chlorkohlenstoff erhitzt und der entstandene Farbstoff mit Alkohol etc. gereinigt.

Das durch Behandlung des Pararosanilins mit Anilin erhaltene Triphenylpararosanilin ist dem Diphenylaminblau sehr ähnlich, vielleicht sogar mit diesem identisch; es hat zur Zeit das letztere in seiner Anwendung beinahe gänzlich verdrängt. Auch aus Methyldiphenylamin wurde ein Blau dargestellt, welches gegenwärtig aber fast vom Markt verschwunden ist.

Helvetiablau (Geigy). **Darstellung.** 2 Mol. Diphenylaminmonosulfosäure werden mit 1 Mol. Formaldehyd kondensirt. Die entstandene Methandisulfosäure wird mit einem weiteren Mol. Diphenylaminmonosulfosäure oxydirt. Verhält sich ähnlich dem Diphenylaminblau.

3. Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe.

Viktoriablau B. Dieser den Rosanilinfarbstoffen nahe stehende Körper wird durch Einwirkung von α -Naphtylphenylamin auf Tetramethyldiamidobenzophenon gewonnen. Er färbt Wolle, Seide und tannirte Baumwolle mit schön und rein blauer Nüance an. Das Handelsprodukt ist ein violett-schwarzes oder bronzeglänzendes Pulver, das in heissem Wasser und Alkohol mit tiefblauer Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt einen Niederschlag, der sich auf Zusatz von mehr Säure unter Braun-

färbung löst. Natronlauge bewirkt eine rothbraune Fällung. Mit konc. Schwefelsäure bildet sich eine röthlichbraune Lösung, die beim Verdünnen erst gelb, dann olivengrün und schliesslich blau wird.

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt **Viktoriablau 4 R**, welches aus Tetramethyldiamidobenzophenon und Methylphenyl- α -naphtylamin gewonnen wird. Färbt rothstichiger als die Marke B.

Nachtblau entsteht aus Tetraäthyldiamidobenzophenon und p-Tolyl- α -naphtylamin. Liefert auf Seide lebhaft, auch bei künstlicher Beleuchtung grünstichigblau erscheinende Färbungen.

Neuviktoriablau (Bayer), **Viktoriablau R** (B. A. S. F.; Ges. f. chem. Ind.) bildet sich durch Einwirkung von Michler'schem Keton auf Monoäthyl- α -naphtylamin und färbt etwas rothstichiger als Viktoriablau B.

Säureblau R (Sandoz) ist ein blaues Pulver, das in Wasser mit blauer Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt eine blaue Fällung, die in mehr Säure mit grauer bis rothbrauner Farbe löslich ist. Natron lässt die Lösung in der Kälte unverändert; beim Kochen wird sie hellblau. Conc. Schwefelsäure giebt eine rothbraune Lösung, die beim Verdünnen mit H_2O blaugrün wird.

Säureblau R wird unter Zusatz von 10% Glaubersalz und 2% konc. H_2SO_4 gefärbt und liefert so auf Wolle ein schönes Mittelblau, das sich in stärkeren Färbungen zu Dunkelmarineblau anwenden lässt. Die Färbungen sind sehr alkali- und walkecht. Der Farbstoff wird auch zum Uebersetzen von Blauholzschwarz benutzt.

Säureblau B (Sandoz). Das Handelsprodukt stellt ein blaues Pulver dar. Die Lösung in Wasser ist blau; mit Salzsäure entsteht in derselben eine blaue Fällung, die in mehr Säure mit grüner bezw. rothbrauner Farbe löslich ist. Natronlauge ist in der Kälte ohne Aenderung; beim Erhitzen wird die Lösung violett. Conc. Schwefelsäure giebt eine rothbraune Lösung, die beim Verdünnen blaugrüne Farbe annimmt.

Anwendung. Wie Säureblau R; liefert ein grünstichigeres und etwas klareres Blau als letzteres.

Säureviolett 5 BS (Sandoz). Dunkelviolettes Pulver, das sich in Wasser mit violetter Farbe löst. Salzsäure erzeugt in der wässrigen Lösung eine violette Fällung, die sich in mehr Säure mit schmutziggroener, dann gelbbrauner Farbe löst. Mit Natronlauge tritt in der Kälte keine Veränderung ein; in der Wärme wird die Lösung rothviolett. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine gelbbraune Lösung, die beim Verdünnen blauviolett wird.

Anwendung. Wie Säureblau R; liefert auf Wolle ein alkalisches Violett, etwas rothstichiger als

Säureviolett 6 BNS (Sandoz). Ist ein violettes Pulver. Die

wässrige Lösung zeigt violette Farbe. Durch Salzsäure wird in derselben eine violette Fällung erzeugt, die in mehr Säure mit grüner, dann gelbbrauner Farbe löslich ist. Zusatz von Natronlauge macht die Lösung blau, in der Wärme hellblau. Konc. Schwefelsäure giebt eine gelbbraune Lösung, die beim Verdünnen grün, dann blau wird.

Anwendung. Wie Säureblau R; färbt Wolle in der Nüance des Säureviolett 6 BN der Badischen Anilin- und Sodafabrik. Die Färbungen sind alkali- und walkecht.

Säureviolett 7 BS (Sandoz). Violett Pulver. Die wässrige Lösung ist violett. Konc. Salzsäure giebt in derselben eine violette Fällung, die in mehr Säure mit grüner, dann gelbbrauner Farbe löslich ist. In kalter Natronlauge entsteht eine blaue, in heisser eine hellblaue Lösung. Konc. Schwefelsäure giebt eine gelbbraune Lösung, die beim Verdünnen grün, dann blau wird.

Anwendung. Wie Säureblau R; färbt auf Wolle ein sehr reines Blauviolett in der Nüance des Säureviolett 7 B der Badischen Anilin- und Sodafabrik; die Färbungen sind aber alkaliecht.

Wollgrün S wird dargestellt durch Behandeln von Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid mit β -Naphthol und Schwefelsäure.

Das Handelsprodukt ist ein braunes Pulver, das in Wasser mit grünblauer Farbe löslich ist. Salzsäure giebt eine gelblichbraune Lösung; mit Natronlauge wird die Farbe röthlich. Konc. Schwefelsäure bildet eine violettbraune Lösung, die beim Verdünnen gelblichgrün wird.

Hierher gehört auch:

Chromblau (Bayer), ein Farbstoff, der als schwarze Paste in den Handel kommt und durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit α -Oxynaphtoësäure und Oxydation des entstandenen Produktes hergestellt wird. Färbt chromgebeizte Wolle blau — und wahrscheinlich

Naphtalingrün V und Naphtalingrün koncentrirt¹⁾. Dunkelrothes Pulver, das in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht löslich ist. Natronlauge erzeugt einen dunkelgrünen Niederschlag, Salzsäure macht die Lösung orangegelb; Zinnsalz und Salzsäure verwandeln die grüne Lösung in gelb, ohne sie selbst bei Siedhitze zu entfärben. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine orangegelbe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser etwas grünlicher wird. Ist in Alkohol wenig mit grüner Farbe löslich. Wolle färbt sich in saurem Bade etwas blau-stichiger als mit Säuregrün. Ist alkaliechter als Säuregrün.

Brillantwalgrün B (Cassella)²⁾ ist ein bläulichgrünes Pulver, das sich in Wasser mit gleicher Farbe auflöst. Salzsäure erzeugt in

¹⁾ Rev. d. Mat. Color. 1899, 198.

²⁾ Rev. Génér. Mat. Color. 1900, 8.

der wässerigen Lösung einen braungelben, Natronlauge einen hellorange-gefärbten Niederschlag. Conc. Schwefelsäure giebt eine braungelbe Lösung, aus der durch Verdünnen mit Wasser ein gelblichgrüner Niederschlag entsteht.

Färbt Wolle aus saurem Bade.

4. Rosolsäurefarbstoffe.

Gelbes Korallin (Aurin). Das mit obigem Namen bezeichnete Produkt ist wenig einheitlicher Natur. Wenn auch nicht den Hauptbestandtheil derselben, so doch die beststudirte, in dem technischen Farbstoff enthaltene Verbindung bildet die Pararosolsäure $C_{19}H_{14}O_3$.

Ausser dieser Verbindung sind darin noch Homologe derselben, sowie eine grosse Anzahl von anderen Verbindungen enthalten, welche dieser in den färbenden Eigenschaften sehr nahe stehen, so z. B. die eigentliche Rosolsäure. Beide Körper bilden in reinem Zustande rothe Krystalle mit blauem Reflex, welche sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und concentrirter Salzsäure lösen. Ihre Lösungen sind goldgelb gefärbt. Mit saurem schwefligsauren Natron verbinden sie sich zu farblosen Verbindungen. Reducirende Agentien führen sie in die entsprechenden Leukorosolsäuren über. Mit Alkalien verbinden sich die Rosolsäuren zu prachtvoll rothgefärbten wasserlöslichen Salzen.

Das Aurin des Handels (Natronsaltz) bildet orangegelbe, grün-schillernde Massen, welche sich mit schön rother Farbe in Wasser lösen.

Darstellung. Durch Erhitzen eines Gemisches von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure.

Roths Korallin (Päonin). Unter diesem Namen kommt ein Produkt in den Handel, welches aus Aurin durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck erzeugt wird. Wahrscheinlich findet hier eine theilweise Substitution der Hydroxyle durch Amidogruppen statt. Das Produkt zeigt einen viel rötheren Ton, als das Aurin, ist diesem jedoch in den sonstigen Eigenschaften ähnlich. Aus der alkalischen Lösung fällt durch Säuren ein rother Niederschlag.

Das Aurin und das rothe Korallin finden in der Färberei nur eine sehr beschränkte Anwendung. Beide lassen sich weder auf Wolle noch auf Seide gut fixiren. Baumwolle lässt sich mit rothem Korallin auf ähnliche Weise wie mit Eosin, unter Zusatz von Bleiacetat, färben, doch ist diese Färbung sehr vergänglicher Natur. Die Rosolsäurefarbstoffe bilden mit Metallsalzen sehr schöne Lacke, welche in der Tapetenfabrikation ziemlich starke Anwendung finden. Papier färbt man häufig durch blosses Tränken mit den alkalischen Lösungen der Farbstoffe.

Chromviolett (Geigy, Bayer) ist das Natriumsalz der Aurintrikarbonsäure und bildet sich beim Erwärmen eines Gemisches von Salicylsäure, konc. Schwefelsäure, Holzgeist und Natriumnitrit. Dieser Farbstoff fixirt sich namentlich auf Chrombeizen mit violetter Farbe. Er findet hauptsächlich in der Kattundruckerei Anwendung.

Das Handelsprodukt stellt ein braunes, in Wasser mit braunrother Farbe lösliches Pulver dar. Natronlauge giebt eine hellbraune Lösung; Salzsäure schlägt die Säure nieder. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine braune Lösung, aus der beim Verdünnen die Farbstoffsäure ausfällt.

5. Phtaleine.

Die Phtaleine bilden eine Gruppe von meist sehr schönen und lebhaften Farbstoffen, welche sämmtlich den Säurefarbstoffen angehören. Leider verbinden dieselben mit grosser Schönheit eine nur geringe Beständigkeit.

Aurotin, das Natriumsalz des Tetranitrophenolphtaleins, scheint nicht mehr in den Handel zu gelangen.

Resorcinphtalein. Fluoresceïn [$C_{20}H_{12}O_5$]. Das Fluoresceïn bildet im reinen Zustande ein gelbrothes Pulver oder mehr oder weniger ausgebildete hellgelbe bis dunkelrothe Krystalle, je nach dem Lösungsmittel, aus dem es gewonnen wurde. Es ist weder unzersetzt schmelzbar, noch flüchtig, verträgt ohne Veränderung eine Temperatur von $280^{\circ}C.$, zersetzt sich jedoch darüber hinaus unter Bräunung und schliesslicher Verkohlung. In Wasser ist es fast unlöslich, es löst sich jedoch ziemlich reichlich in Alkohol und Aether, noch leichter in Eisessig. Diese Lösungen zeigen meist nur eine schwache Fluorescenz.

Das Fluoresceïn besitzt einen ausgesprochenen Säurecharakter und bildet mit Alkalien Salze, welche sich leicht in Wasser lösen und deren selbst sehr verdünnte Lösungen eine prachtvoll grüne Fluorescenz zeigen. Säuren heben die Eigenschaft zu fluoresciren fast vollständig auf und fällen den Körper aus nicht zu verdünnter Lösung in Gestalt eines gelbrothen Niederschlages. Das Fluoresceïn bildet das wichtige Zwischenprodukt für die Darstellung einer grossen Anzahl von Phtalsäurefarbstoffen, findet aber auch wohl hier und da als gelber Farbstoff Verwendung und wird zu diesem Zwecke von einigen Farbenfabriken in Form eines Alkalisalzes unter der Bezeichnung Uranin in den Handel gebracht. Das Fluoresceïn färbt sich auf Wolle und Seide im sauren Bade und erzeugt ein hübsches, grünstichiges Gelb, welches leider sehr wenig licht- und luftbeständig ist. Für die Beurtheilung eines Handelsproduktes ist die Reinheit der Färbung, vor Allem aber die Qualität eines daraus dargestellten Eosins maassgebend.

Darstellung. 1 Mol. Phtalsäure wird mit 2 Mol. Resorcin gemengt und das Gemenge so lange auf 190—200° erhitzt, bis es völlig fest geworden ist und kein Wasser mehr entweicht.

Aus den gechlorten Phtalsäuren (namentlich Tetrachlorphtalsäure) werden gechlorte Fluoresceine dargestellt und zur Herstellung der unter den Namen Phloxin, Cyanosin und Rose bengale in den Handel gebrachten Farbstoffe benutzt. Diese Produkte zeichnen sich vor den chlorfreien Körpern durch eine sehr viel geringere Fluorescenz aus. Ihre Darstellung ist eine ganz analoge.

Chrysolin wird durch Erhitzen eines Gemisches von Resorcin, Phtalsäureanhydrid, Benzylchlorid und Schwefelsäure gewonnen. Färbt Seide und Wolle gelb.

Eosin, Tetrabromfluoresceïnnatrium (oder -Kalium). Die freie Säure bildet in reinem Zustande ein rothgelbes Pulver oder gelbrothe, mehr oder weniger ausgebildete Krystalle. Sie löst sich sehr wenig in Wasser, etwas leichter in Alkohol und Eisessig, nicht in Benzol. Aus alkoholischer Lösung kann es in alkoholhaltigen Krystallen gewonnen werden. Es ist eine ziemlich starke zweibasische Säure und bildet mit Alkalien in Wasser mit schön rother Farbe leicht lösliche Salze.

Während die Lösungen des freien Eosins nicht fluoresciren, zeigen die seiner Salze eine starke, gelbe Fluorescenz. Beim Ansäuern verschwindet dieselbe, bei genügender Koncentration unter Ausfällung des Farbstoffes. In den Handel kommt gewöhnlich das Natronsalz. Dasselbe bildet ein rothes Pulver, welches sich sehr leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol löst. Aus der wässerigen Lösung der Eosinsalze fallen Metallsalze, z. B. Blei-, Zink-, Zinn- und Thonerdesalze schön gefärbte Lacke. Durch Natriumamalgam wird das Eosin entfärbt; macht man die entstehende Lösung unter Zusatz von Kaliumchromat alkalisch, so tritt die grüne Fluorescenz des Fluoresceïns auf. Wendet man Zinkstaub an, so geht die entfärbte Lösung wieder in Eosin über.

Das Eosin ist einer der brillantesten rothen Farbstoffe. Es erzeugt auf Wolle und Seide einen ganz eigenthümlichen gelbstichigen Ton. Für die Färbung von Baumwolle fügt man dem Bade etwas Bleiacetat hinzu. Der entstandene Bleilack fixirt sich alsdann allmählich auf der Faser.

Im Handel kommen gelbstichige und blautichige Eosine vor, welche sich hauptsächlich durch ihren Bromgehalt von einander unterscheiden. Im Allgemeinen zeigen die bromärmeren Produkte eine gelblichere Nüance als die bromreicheren.

Das Eosin wird durch Bromiren des Fluoresceïns in alkoholischer Lösung dargestellt, meist in Gegenwart von Natriumchlorat.

Spriteosin. Primrose. Eosin BB (Monomethyl- oder Aethyleosin). Die primären Aether des Eosins verhalten sich vermöge des einen noch freien Hydroxyls wie einbasische Säuren. Ihre Salze sind in Wasser fast unlöslich, 50%-iger Weingeist löst sie leicht, absoluter Alkohol sehr wenig. Im Handel ist meistens das Natrium- oder Kaliumsalz vertreten. Vor den wasserlöslichen Eosinen zeichnet sich das Spriteosin durch einen bläulichen Ton aus, welcher namentlich auf Seide prachtvolle Effekte erzeugt. Die konzentrierte Lösung des Spriteosins ist gelblichroth, beim Verdünnen wird sie rosa, mit schön gelbgrüner Fluorescenz. Wie das wasserlösliche Eosin giebt es mit den meisten Metallsalzen schön gefärbte Lacke.

Dinitro-Dibromfluoresceïn (Safrosin, Nopalin, Eosinscharlach). Der Farbstoff ist eine starke Säure, welche aus Alkohol und Eisessig, in dem sie sich nur schwierig löst, in Form von gelben Nadeln krystallisirt. Die Salze lösen sich leicht in Wasser, die Farbe der konzentrierten Lösung ist gelbroth, die der verdünnten rosa. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz, wodurch sich der Körper scharf von den Eosinen unterscheidet. Eine ammoniakalische Lösung wird durch Zinkstaub entfärbt, nimmt aber durch Oxydation an der Luft eine blauröthliche Färbung an. In den Handel kommt meist das Natronsalz.

Der Farbstoff besitzt eine bläulichere Nuance als die Eosine und zeichnet sich vor diesen durch grösseres Färbvermögen aus. Er wird hauptsächlich für Wolle, weniger für Seide und Baumwolle benutzt. Namentlich diente er vor Entdeckung der Azofarbstoffe, mit gelben Farbstoffen (besonders Binitronaphtol) gemischt, zur Erzeugung scharlachrother Töne.

Darstellung. Das Dinitro-Dibromfluoresceïn wird durch successive Behandlung des Fluoresceïns mit Salpetersäure und Brom oder durch Behandlung des Eosins mit Salpetersäure dargestellt.

Tetrajodfluoresceïn. Erythrosin. Eosin J. Das Tetrajodfluoresceïn ist in seinen chemischen Eigenschaften dem Eosin sehr ähnlich, unterscheidet sich von diesem jedoch durch den viel bläulichen Ton, sowie durch das Fehlen der Fluorescenz. Es ist sehr leicht dadurch zu erkennen, dass es im Proberöhrchen mit Schwefelsäure erhitzt violette Joddämpfe entwickelt. Es erzeugt, namentlich auf Seide, ein sehr schönes Rosa und findet fast nur in der Seiden- und Papierfärberei Verwendung.

Phloxin, Cyanosin und Rose bengale. Diese Körper stehen zu den aus gechlorten Phtalsäuren dargestellten Di- und Tetrachlorfluoresceïnen in demselben Verhältniss wie Eosin, Spriteosin und Erythrosin zum gewöhnlichen Fluoresceïn. Phloxin ist das Bromderivat, Rose ben-

gale das Jodderivat dieser Körper; sie zeigen in Lösungen keine Fluoreszenz, diese kommt jedoch an der damit gefärbten Seide zum Vorschein. Cyanosin ist der Aethyläther des Phloxins und ist, den Eosinäthern analog, nur in verdünntem Weingeist löslich.

Vor den chlorfreien Eosinen zeichnen sich diese Derivate durch blaustichigere Nüance aus; sie gehören zu den schönsten rothen Farbstoffen und finden fast ausschliesslich in der Seidenfärberei Verwendung.

Cyklammin (Monnet) ist ein schwefelhaltiges Phtalein, welches durch Bromiren des Thiodichlorfluoresceins erhalten wird und Seide und Wolle in neutralem Bade bläulichroth anfärbt. Das Handelsprodukt löst sich mit fuchsinrother Farbe in Wasser; die Lösung fluorescirt nicht; Salzsäure scheidet daraus die Farbsäure ab. Natronlauge ist ohne Einwirkung. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine orangefarbige Lösung.

Rhodamin B (B. A. S. F.; Ges. f. chem. Ind.; Höchst). Dieser Farbstoff kann als Fluorescein aufgefasst werden, in welchem zwei Hydroxyle durch zwei äthylirte Amidogruppen ersetzt sind.

Man erhält ihn durch Erhitzen von Diäthyl-Metaamidophenol mit Phtalsäureanhydrid oder durch Einwirkung des Fluoresceinchlorids auf Diäthylamin.

Das Rhodamin besitzt vermöge seiner stickstoffhaltigen Gruppen basische Eigenschaften. Es färbt Seide, Wolle und tannirte Baumwolle mit einer bläulichrothen Nüance, welche an Schönheit die Eosinfarben überflügelt. Das Rhodamin ist ziemlich lichtecht.

Das Handelsprodukt ist ein rothes Pulver, welches in Wasser und Alkohol mit rother Farbe löslich ist. Verdünnte Lösungen zeigen starke Fluoreszenz. Natronlauge bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, beim Erhitzen entstehen rothe Flocken und es wird Geruch nach Dimethylamin bemerkbar. Ein Ueberschuss an Salzsäure giebt eine gelbstichigrothe Lösung, die beim Verdünnen violettstichig wird. Löst sich in konc. Schwefelsäure (unter Salzsäureentwicklung) mit bräunlichgelber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser gelblichroth und dann blaustichigroth wird. Ganz ähnlich, nur in der Nüance verschieden, färben: **Rhodamin 3 B** (ist der Aethylester der vorigen Verbindung) **Rhodamin G** (besteht der Hauptsache nach aus Triäthylrhodamin) und **Rhodamin 6 G** (Aethylester des sym. Diäthylrhodamins).

Rhodamin S wird erhalten durch Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid und Dimethyl-m-amidophenol. Das Handelsprodukt löst sich in Wasser mit rother Farbe und gelber Fluoreszenz. Natronlauge entfärbt. Wird zum Färben von Baumwolle an Stelle des Safflorkarmins benutzt. Die ungebeizte Faser färbt sich in essigsauerm Bad sehr schön rosaroth.

Solidsäurecosin G (Höchst)¹⁾, ein rothes Pulver, welches sich leicht in Wasser mit grüngelber Fluorescenz auflöst; Natronlauge macht die Lösung stark rothgelb und vermindert die Fluorescenz; Salzsäure ist ohne Wirkung. Conc. Schwefelsäure erzeugt eine hellgelbe Lösung.

Färbt Wolle mit 10 % Glaubersalz und 4 % Schwefelsäure in sehr reinen, fluorescirenden Rosatönen. Die Lichtechtheit ist besser als diejenige der Rhodamin 6 G-Färbungen.

Hierher gehören auch Farbstoffe, welche als Violamine oder Echtsäureviolett bezeichnet werden. Sie bilden sich durch Erhitzen von Fluoresceinchlorid mit Anilin (und analogen Amiden), oder durch Kondensation von m-Oxydiphenylamin (und seinen Analogen) mit Phtalsäureanhydrid und darauffolgendes Sulfiren.

Violamin B oder Echtsäureviolett B (Höchst) stellt ein dunkelviolettes Pulver dar, das in Wasser mit violetter Farbe löslich ist. Salzsäure fällt aus der wässrigen Lösung blaue Flocken, Natronlauge bewirkt keine Veränderung. Mit Schwefelsäure bildet sich eine gelbrothe Lösung, die beim Verdünnen blaue Flocken ausscheidet. Färbt Seide und Wolle in violetten Tönen, die ziemlich licht- und walkecht sind. Ihm stehen nahe Violamin R, Violamin G (Säurerosamin A), Violamin 2 R (Echtsäureblau R).

Gallein und Coerulein. Das Gallein wird durch Erhitzen von Gallussäure mit Phtalsäureanhydrid gewonnen. Es bildet ein in Wasser unlösliches, in Alkalien mit rother, beim Ueberschuss derselben blauer Farbe, lösliches braunes Pulver.

Das Gallein ist an und für sich für die Färberei von geringer Bedeutung, es bildet jedoch das Ausgangsmaterial zur Darstellung des für die Kattundruckerei hochwichtigen Coeruleins.

Coerulein entsteht durch Erhitzen des Galleins mit concentrirter Schwefelsäure auf ca. 200°.

Es bildet ein bläulich schwarzes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver. Es löst sich wenig in Eisessig mit grüner Farbe.

Mit Natriumbisulfit bildet es eine farblose lösliche Verbindung. Letzteres Verhalten und die Eigenschaft, mit Chromoxyd und Thonerde Lacke zu bilden, ermöglichen seine Anwendung in der Färberei.

Man druckt die Bisulfitverbindung gemischt mit Chromacetat auf und dämpft. Durch letztere Procedur wird die Bisulfitverbindung zersetzt und der Chromoxydlack hergestellt.

Das Coerulein erzeugt auf diese Weise ein dunkles, sehr seifen- und lichtechtes Grün.

¹⁾ Rev. G. Mat. Col. 1899, 90.

Auch für die Färberei auf gechromter Wolle wird das Coerulein vielfach benutzt.

Handelsprodukte: Coerulein in Teig, eine schwarze Paste, und Coerulein S in Pulver oder in Teig (die Bisulfitverbindung).

VI. Oxychinone und Chinonoxime.

1. Anthracenfarbstoffe.

Die vom Anthracen abgeleiteten Farbstoffe, deren wichtigster Repräsentant das Alizarin ist, bilden eine von den übrigen Theerfarbstoffen scharf gesonderte Gruppe und zwar sowohl mit Bezug auf ihre Herstellung, als auch auf ihre Anwendung.

Die Anthracenfarben finden ihre Hauptverwendung im Kattundruck und in der Baumwollenfärberei, doch werden auch in der Wollfärberei in neuerer Zeit grosse Mengen davon konsumirt. Die damit erzeugten Töne besitzen (mit Ausnahme des Türkischroth) im Allgemeinen eine geringe Lebhaftigkeit, vor den übrigen Theerfarbstoffen zeichnen sie sich jedoch vortheilhaft durch die grosse Beständigkeit aus.

Alizarin. (Dioxyanthrachinon) $[C_{14}H_8O_4]$. Das Alizarin ist der wichtigste Anthracenfarbstoff. Im reinen Zustande bildet es rothbraune Nadeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei $289-290^\circ$, es sublimirt bei höherer Temperatur in rothen Nadeln. Es ist fast unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser. Kalter Alkohol löst es ebenfalls schwer, siedender etwas leichter, ziemlich leicht Eisessig, Methylalkohol, Aceton und Glycerin. Alle diese Lösungen besitzen eine gelbrothe Farbe. Koncentrirte Schwefelsäure ist selbst bei einer Temperatur von $150-200^\circ$ ohne Wirkung auf dasselbe. Von siedender Alaunlösung wird es nicht aufgenommen.

Gegen Alkalien verhält es sich wie eine schwache zweibasische Säure. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, und zwar die primären mit rother, die sekundären mit purpurvioletter Farbe. Erstere entstehen namentlich beim Auflösen des Alizarins in Karbonaten und anderen alkalisch reagirenden Salzen, letztere durch überschüssige kautische Alkalien. Die Erd-, Erdalkali- und Schwermetalle bilden meist schwerlösliche Lacke, welche sich durch mehr oder weniger charakteristische Färbungen auszeichnen. Dieselben entstehen durch Fällung der Alizarinalkaliverbindungen mit den betreffenden Metallsalzen, sowie durch direkte Vereinigung des Alizarins mit Metalloxyden.

Die verschiedenen Färbungen der Alizarinlacke sind für die Färbereien von grosser Wichtigkeit und gestatten die Erzeugung ganz verschiedener Nüancen, welche vom feurigen Roth bis zum tiefen Schwarzviolett variiren.

Das Alizarin fixirt sich einzig und allein in Form dieser Lacke auf der Faser, und zwar sind es hauptsächlich die Thonerde-, Chrom- und Eisenlacke, welche in der Färberei eine Rolle spielen.

Das künstliche Alizarin kommt in der Regel in Form einer Paste in den Handel. Der Gehalt der Alizarinpaste schwankt unter Umständen zwischen 20 und 60 %, doch ist eine 20 %-ige Paste die gebräuchlichste.

Die Konsistenz der Paste giebt über deren Farbstoffgehalt keine Anhaltspunkte. Eine ganz neutrale Waare ist dünnflüssig; dicke Pasten, wie sie von manchen Konsumenten vorgezogen werden, enthalten eine geringe Spur freier Säure. Für Export wird auch 100 %-iges Alizarin fabricirt, das theilweise durch Auflösen in Natronlauge und Wiederausfällen mit Säure etc. in 20 %-ige Paste übergeführt, oder dann in Form einer alkalischen Lösung direkt ins Färbebad gegeben und dort durch eine geeignete Säure gefällt wird.

Auch findet sich Alizarin in Mischung mit Stärke in Form von Stücken im Handel. Man hat auch andere Mittel zur Herstellung hochprocentiger bezw. trockner Waare angewendet¹⁾.

Reines Alizarin, sog. Alizarin mit Blaustich (Alizarin VI u. s. w.) färbt thonerdegebeizte Baumwolle blaustichig roth und mit Eisen gebeizte rein violett.

In der käuflichen Waare können neben Alizarin noch andere Körper: Anthrapurpurin, Flavopurpurin, sodann nicht färbende Substanzen wie Oxyanthrachinon, Anthraflavinsäure, Isoanthraflavinsäure etc. enthalten sein.

Zur Werthbestimmung begnügt man sich oft mit einer Probefärbung; für genauere Kenntniss der Beschaffenheit ist eine weiter gehende Untersuchung nothwendig.

Bestimmung des Trockengehaltes. Etwa 20 g der fraglichen Paste werden in einer gewogenen Platinschale im Luftbade bei 100 bis 110° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Durch Verbrennen des Rückstandes erhält man die Menge der Aschenbestandtheile.

Um Oxyanthrachinon (und Anthraflavin- bezw. Isoanthraflavinsäure) nachzuweisen löst man eine Probe mit Natronlauge, versetzt heiss mit Baryumchloridlösung und filtrirt den Niederschlag. Zum Filtrat setzt man bei Siedehitze Sodalösung, filtrirt wieder, lässt erkalten und säuert mit Salzsäure an. Oxyanthrachinon bezw. Anthra- oder Isoanthraflavinsäure scheiden sich in gelben Flocken aus.

Für die Musterfärbungen im Laboratorium bedient man sich am besten eines mit Beizen bedruckten Kattuns. Man findet gegenwärtig eigens für diesen Zweck präparirten Kattun im Handel, auf welchen die

¹⁾ S. Gnehm, „Anthracenfarbstoffe“ 1897, 33.

verschiedenen Beizen in gleich breiten, parallelen Streifen aufgedruckt sind. Gewöhnlich befindet sich darauf reine Thonerdebeize, reine Eisenbeize und ein Gemenge von beiden. Man schneidet einen solchen Kattunlappen quer durch diese Streifen in zwei genau gleiche Hälften, und färbt auf dieselben die zu vergleichenden Farbenmuster quantitativ aus.

Je nach Umständen wird die Probefärbung zweckmässiger auf türkischroth vorgebeizte Lappen oder Stränge ausgeführt. Hierbei kann dann auch das Verhalten der zu untersuchenden Waare bei der Avivage taxirt werden.

Darstellung. Das künstliche Alizarin wird durch Erhitzen der Anthrachinonmonosulfosäure mit kaustischem Natron unter Zusatz eines Oxydationsmittels (Kaliumchlorat oder Salpeter) dargestellt.

Das aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällte Alizarin wird sorgfältig ausgewaschen und in Teigform in den Handel gebracht.

***Anthrapurpurin* (Isopurpurin) 1.2.7-Trioxyanthrachinon.**

Dasselbe krystallisirt in orangefarbenen wasserfreien Nadeln, welche sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwierig in Aether lösen. Es schmilzt über 330°. Die alkalische Lösung ist etwas röther, als die des Alizarins. Von dem Purpurin unterscheidet es sich durch die geringe Löslichkeit in siedender Alaunlösung. Es färbt auf Thonerdebeize etwas gelblicher roth, als das Alizarin, auf Eisenbeize erzeugt es ein graues Violett von geringem Werth.

Reines Anthrapurpurin ist in den Handelsmarken Alizarin G D, R X, Sx extra, Sx, R T, W G (für Wolle) enthalten.

***Flavopurpurin* 1.2.6-Trioxyanthrachinon.**

Das reine Flavopurpurin krystallisirt in wasserfreien gelben Nadeln, welche sich fast nicht in Wasser, leicht in kaltem Alkohol, sowie in Eisessig lösen. Der Schmelzpunkt liegt über 330°.

Die Lösung in Alkalien ist röther als die des Isopurpurins. Beim Verdünnen mit Wasser wird sie schmutzig gelbroth. Kohlensaures Natron löst es mit gelbrother Farbe. Es erzeugt auf Thonerdebeize ein sehr gelbes Roth, auf Eisenbeize ein rothes Violett.

Das reine Flavopurpurin findet sich in den Handelsmarken Alizarin G I, R G, S D G, X, No. 10, F A, Alizarinroth W G G (für Wolle).

Alizarin, Anthrapurpurin und Flavopurpurin lassen sich durch die verschiedene Färbung ihrer alkalischen Lösungen unterscheiden. Alizarin giebt mit Tonerdebeizen die „blautichigsten“ Roth, die schönsten „Rosa“ und „Violett“. Anthrapurpurin liefert gelbere Töne als Alizarin, weniger gelbe als Flavopurpurin. Flavopurpurin liefert die gelbstichigsten Töne; die Färbungen des Letzteren werden aber beim Aviviren stärker angegriffen.

Zur Beurtheilung von Alizarinpaste empfiehlt Perkin¹⁾ folgendes Verfahren.

Man löst 5 g der Paste (20 %ig) mit destillirtem Wasser zu 1 l, mischt 5 ccm davon mit 5 ccm einer 2 %igen Potaschelösung, verdünnt auf 500 ccm und vergleicht die Färbung.

Bei einiger Uebung gelingt es leicht, auf diese Weise selbst sehr geringe Nüancenunterschiede zu erkennen, z. B. einen Zusatz von 3—5 % Anthrapurpurin zu Alizarin.

Auch die Zusammensetzung einer Paste kann bis zu einem gewissen Grade ermittelt werden, indem Mischungen von Alizarin mit Anthrapurpurin klare und helle, solche von Alizarin mit Flavopurpurin erheblich dunklere Lösungen geben.

Unter den Handelsprodukten finden sich auch zahlreiche Gemische dieser drei Oxyanthrachinone nach variablen Verhältnissen.

Alle diese Erzeugnisse werden nach dem beim „Alizarin“ beschriebenen Verfahren geprüft.

Flavopurpurin und Isopurpurin entstehen durch Verschmelzen der beiden isomeren Anthrachinondisulfosäuren, und zwar entsteht das Flavopurpurin aus der α -Säure, das Isopurpurin aus β -Säure. Beide bilden häufige Gemengtheile des käuflichen Alizarins.

Purpurin (1.2.4-Trioxyanthrachinon).

Das Purpurin krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in langen, orangerothern Nadeln, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten und bei 100° unter Rothfärbung wasserfrei werden. Es sublimirt schon bei etwa 150° in rothen federartigen Nadeln und schmilzt bei 253°. In kochendem Wasser ist es viel löslicher als Alizarin, ebenso in Alkohol und Aether. Die Lösung in Alkalien ist roth, in dünnen Schichten purpurfarbig. Eine verdünnte alkalische Lösung wird an Luft und Licht sehr schnell gebleicht. Mit Kalk und Baryt giebt es in heissem Wasser völlig unlösliche Lacke. Kochende Alaunlösung nimmt das Purpurin ziemlich reichlich zu einer gelbrothen, stark fluorescirenden Flüssigkeit auf, aus der sich beim Erkalten ein Niederschlag abscheidet, welcher neben freiem Purpurin den Thonerdelack desselben enthält.

Wird die Lösung von Purpurin in Soda mit einer ungenügenden Menge von Alaun versetzt, so entsteht ein unlöslicher rosenrother Lack. Auf Thonerdebeizen erzeugt das Purpurin scharlach- bis dunkelrothe Töne, welche durch Seife besonders lebhaft werden.

Das künstliche Purpurin entsteht durch Oxydation des Alizarins mit Braunstein oder Arsensäure und Schwefelsäure und kommt unter der Bezeichnung „Alizarin No. 6“ oder Purpurin in Form einer 20 %-igen Paste in den Handel.

¹⁾ J. Chem. Ind. 1894, 496.

Es hat im Ganzen wegen seiner geringen Lichtechtheit und seines hohen Preises wenig Verwendung gefunden, umsomehr als man seine Nüance ebensogut mit dem leichter zugänglichen und solideren Iso-purpurin herstellen kann.

Seines satten Chromlackes wegen findet es in der Baumwoll-druckerei Anwendung.

Anthragallol (1. 2. 3-Trioxyanthrachinon).

Dieser Körper entsteht durch Einwirkung von Benzoësäure auf Gallussäure bei Gegenwart wasserentziehender Mittel.

Das Anthragallol fixirt sich auf Chrombeize mit tief brauner Farbe und findet unter dem Namen „Anthracenbraun“ oder „Alizarinbraun“ ziemlich starke Verwendung in der Wollfärberei. Es stellt eine dunkel-braune Paste dar.

Das Anthragallol ist in konzentrirter Schwefelsäure, sowie in Alka-lien mit brauner Farbe löslich.

Alizarinorange (β -Nitroalizarin).

Das β -Nitroalizarin bildet gelbliche Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 244°. Es sublimirt unter theilweiser Verkohlung in gelben Blättchen. In Betreff seiner Löslichkeit in Wasser, Alkohol, Eisessig etc. verhält es sich dem Alizarin sehr ähnlich. Seine Salze lösen sich mit purpurrother Farbe in Wasser, werden jedoch durch einen Alkali-überschuss gefällt. Das Nitroalizarin giebt mit Kalk und Baryt braune Lacke. Es erzeugt auf Thonerdebeize ein röthliches Orange, auf Eisen-beize ein rothes Violett.

Es bildet den Hauptbestandtheil der unter der Bezeichnung Ali-zarinorange A, D, Alizarin O R, O G etc. im Handel befindlichen Produkte, die eine bräunlichgelbe Paste darstellen.

Darstellung. Das β -Nitroalizarin entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Alizarin, welches zu diesem Zweck entweder in Eisessig oder Nitrobenzol suspendirt, oder in dünnen Schichten aus-gebreitet wird.

Dem vorigen ähnlich ist:

Alizaringelb G (Höchst; β -Nitroflavopurpurin).

Alizarinmarron (B. A. S. F.) ist eine dunkelrothbraune 20 %-ige Paste, die wahrscheinlich aus einem Gemisch verschiedener Amidoalizi-zarine mit Amidopurpurin besteht. Löst sich in Natronlauge mit violetter Farbe und färbt auf Thonerdebeize in Bordeaux-Tönen, mit Chrom-beizen in tiefbraunen Nüancen.

Alizaringranat R (Höchst) und ***Alizarinkardinal*** (Bayer) bestehen aus α -Amidoalizarin und stellen rothbraune Pasten dar. Der Thonerdelack ist violettroth; der Chromlack stahlblau.

Alizarinroth S, Alizarin WS ist das Natriumsalz der Alizarin-

monosulfosäure und findet sich im Handel als orangefarbiges Pulver, das sich in Wasser und Alkohol mit röthlichgelber Farbe löst. Die Lösung wird durch Salzsäure heller, durch Natronlauge violett gefärbt. Conc. Schwefelsäure giebt eine gelbrothe Lösung. Eignet sich zum Färben gebeizter Wolle. Der Thonerdelack ist lebhaft scharlachroth; mit Chrombeize lassen sich braune, mit Eisen violette und mit Zinn orange gelbe Färbungen erzeugen.

Aehnliche Farbstoffe sind Alizarin 2 S (Natriumsalz der Anthrapurpurinmonosulfosäure) und Alizarin 3 S (Natriumsalz der Flavopurpurinmonosulfosäure), welche in gelbstichigeren Tönen anfärben.

Alizarinbordeau B (Bayer) ist ein Tetraoxyanthrachinon und wird durch Behandeln von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure und darauffolgendes Verseifen des zuerst entstandenen Tetraoxyanthrachinonschwefelsäureesters dargestellt. Das Handelsprodukt ist eine braunrothe Paste, die sich in Natronlauge mit rothvioletter Farbe löst. Wird in der Baumwoll- und Wollfärberei gebraucht. Die Thonerdelacke sind bordeauxroth, die Chromlacke violettblau und sehr echt gegen Licht, Seife und Säuren.

Verwandte Verbindungen finden sich als Bordeaux „G“, „BD“, „GG“, „GD“, „GDD“ im Handel, und werden namentlich in Verbindung mit Chrombeizen in der Wollfärberei gebraucht.

Alizarincyanin R (Bayer). Zur Darstellung dieses Farbstoffes wird Alizarinbordeaux in schwefelsaurer Lösung mit Braunstein oxydirt und das gebildete Zwischenprodukt mit verdünnten Säuren zersetzt. Dabei bildet sich Pentaoxyanthrachinon.

Das Handelsprodukt ist eine dunkelbraune Paste, die in Wasser unlöslich, dagegen in Natronlauge mit blauer Farbe löslich ist. Salzsäure fällt aus der alkalischen Lösung den Farbstoff als dunkelblauen Niederschlag. Auf chromgebeizter Wolle entstehen Lacke, die denen des Alizarinblaus sehr ähnlich sind.

Alizarincyanin G (Bayer). Der Farbstoff bildet sich beim Behandeln des bei der Darstellung von Alizarinpentacyanin R auftretenden Zwischenproduktes mit Ammoniak. Das Handelsprodukt stellt eine schwarze, in Wasser unlösliche Paste dar, die sich in Natronlauge oder Ammoniak mit blaugrüner Farbe auflöst. In conc. Schwefelsäure ist der Farbstoff mit rother Farbe löslich. Chromgebeizte Wolle wird in grünstichig blauen Tönen angefärbt. Die Färbungen zeichnen sich durch grosse Licht- und Alkaliechtheit aus.

Von Alizarincyaninen kommen weitere Marken: 2 R, 3 R, R A, R A extra, 3 R A, R G, G, G extra, G G, W R R, W R B, G S extra, 3 R S, R S, R extra, R R, P in den Handel.

Alizarinviridin in Teig (Bayer) giebt einen grünen Chrom-

lack. Eignet sich speciell auch für Baumwolldruck auf geöltem, wie ungeöltem Stoff.

Alizarincyaningrün (Bayer)¹⁾ findet sich im Handel in Form einer schwarzen kochsalzhaltigen Paste, die in Wasser und Alkohol wenig mit grüner Farbe löslich ist. Salzsäure und Natronlauge verändern die Farbe der wässerigen Lösung nicht. Setzt man einen Ueberschuss an Säure zu, so entsteht ein Niederschlag und die Flüssigkeit wird gelblichgrün. Der von Kochsalz befreite und getrocknete Farbstoff ist ein dunkel blauschwarzes Pulver, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe auflöst. Beim Zugießen von Wasser wird die Lösung grün und der Farbstoff fällt aus.

Kann auf Wolle aus saurem Bade und mit Hülfe von Chrombeizen fixirt werden.

Alizarincyaningrün G extra und E kommen auch in Pulverform in den Handel.

Alizarincyaninschwarz G (Bayer) stellt eine dunkelbraune, in Wasser unlösliche Paste dar. Beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure entsteht eine violettrothe Lösung; überschüssige Salzsäure scheidet orangerothe Flocken ab. Natronlauge präcipitirt aus der salzsauren Lösung schwärzliche Flocken. Der trockne Farbstoff löst sich in konc. Schwefelsäure mit violetter Farbe; die Lösung scheidet beim Verdünnen mit Wasser orangerothe Flocken ab. Er liefert auf Chrombeizen ein sehr licht- und walkechtes Schwarz und gehört, wie das Alizarinblauschwarz, wahrscheinlich zu den Anthradichinonen.

Anthracenblau WR (Badische) bildet sich durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf 1.5-Dinitroanthrachinon und besteht aus Hexaoxyanthrachinon. Das Handelsprodukt ist eine schwarzbraune in Wasser unlösliche Paste, die in Natronlauge mit blauer Farbe löslich ist. Mit konc. Schwefelsäure giebt der trockne Farbstoff eine braunviolette fluorescirende Lösung. Chromgebeizte Wolle wird rothstichigblau gefärbt. Aehnliche Farbstoffe sind: Anthracenblau WG (färbt grünlichblau); Anthracenblau WB (färbt rein blau); Anthracenblau WRR, Anthracendunkelblau W.

Ferner die in Wasser löslichen Marken:

Anthracenblau S W G (grünlichblau); S W B (rein blau) und S W R (röthlichblau).

Ein hierher gehöriges Produkt ist wahrscheinlich auch das **Brillantalizarincyanin R** (Bayer).

Säurealizarinblau BB und GR (Höchst) (Natriumsalz der Hexaoxyanthrachinondisulfosäure) entstehen durch Kochen von Diamido-

¹⁾ Rev. G. Mat. Col. 1897, 81.

anthrachrysondisulfosäure mit Alkalien und färben Wolle aus saurem Bade roth an. Durch Nachbehandeln mit Fluorchrom wird die Färbung blau. Die Handelswaare (Pulver) löst sich in Wasser mit rother Farbe. Natronlauge macht die Lösung blaviolett; durch einen Ueberschuss wird der Farbstoff ausgefällt. Salzsäure bewirkt in der wässerigen Lösung keine Aenderung. Mit konc. Schwefelsäure bildet sich eine rothstichig-blaue Lösung.

Säurealizaringrün B und G (Höchst) (Natriumsalz der Disulphydroanthrachrysondisulfosäure) bildet sich durch Reduktion der Dinitroanthrachrysondisulfosäure in alkalischer Lösung mit Schwefelnatrium. Wolle wird in saurem Bade grünblau gefärbt. Durch Nachbehandlung mit Fluorchrom oder Kaliumbichromat kann ein auch bei künstlicher Beleuchtung lebhaftes Grün erhalten werden.

Stellen röthlich- oder grünlichschwarze Pulver dar, die wässerige Lösung besitzt blaugrüne Farbe, die durch Natronlauge in Violett umschlägt. Salzsäure macht röther. Mit konc. Schwefelsäure bildet sich eine blaue bzw. rothe Lösung, die beim Verdünnen violett wird.

Alizarinblau (B. A. S. F.) (Dioxyanthrachinonchinolin).

Das reine Alizarinblau bildet braune, kupferglänzende Krystallnadeln, welche bei 270° schmelzen und sich unter theilweiser Zersetzung sublimiren lassen. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich wenig in Alkohol, leicht in Amylalkohol und Eisessig. Es besitzt sowohl den Charakter einer schwachen Säure, als den einer schwachen Base. Alkalien lösen es, wenn ein Ueberschuss derselben vermieden wurde, mit blauer Farbe. Ueberschüssige Alkalilauge fällt daraus die Salze in Form von grünen Flocken. In starken Säuren löst es sich mit rother Farbe, die entstandenen Salze werden jedoch bereits durch Wasser zersetzt. Zinkstaub bewirkt in alkalischer Lösung die Bildung einer löslichen Küpe.

Das Alizarinblau bildet mit Natriumbisulfit eine wasserlösliche Verbindung und kommt jetzt ausschliesslich in Form derselben zur Verwendung.

Diese Verbindung kommt unter dem Namen **Alizarinblau S** in Form eines braunen Krystallpulvers in den Handel, welches in Wasser leicht mit röthlicher Farbe löslich ist.

Das Alizarinblau dient hauptsächlich zum Färben der mit Chrom gebeizten Wolle, auch in der Druckerei findet es Verwendung. Man benutzt für letztere Zwecke hauptsächlich die Bisulfitverbindung, das Alizarinblau S.

Man druckt diese Verbindung mit Chromacetat auf und erhält durch Dämpfen den betreffenden Metallack, welcher sich auf der Faser fixirt. Die Nüance ist ein indigoähnliches Blau.

Darstellung. Das Alizarinblau entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von β -Nitroalizarin (oder β -Amidoalizarin und Nitrobenzol), Glycerin und Schwefelsäure auf etwa 150°.

Alizaringrün S (Höchst) ist die Bisulfverbindung des α -Alizarinchinolins und entsteht analog dem Vorigen aus α -Amidoalizarin. Das Handelsprodukt ist entweder eine violettblaue Paste oder ein dunkelgefärbtes Pulver; es löst sich in Wasser mit violettrother Farbe, ist dagegen in Alkohol unlöslich. Natronlauge erzeugt eine rothe Lösung. Mit konc. Schwefelsäure bildet sich eine rothe Lösung, aus der beim Verdünnen der Farbstoff in blaugrünen Flocken ausfällt. Giebt mit Chrom und namentlich mit Nickelbeizen grüne Lacke von bedeutender Echtheit.

Alizaringrün S in Teig (B. A. S. F.). **Darstellung.** Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Alizarinblau entsteht „Alizarinblaugrün“; erwärmt man das Reaktionsprodukt mit gewöhnlicher Schwefelsäure, so bildet sich ein Gemisch aus Tri- und Tetraoxyanthrachinonchinolin und deren Sulfosäuren. Im Handelsprodukt, einer gelbbraunen Flüssigkeit, liegt die Bisulfiterverbindung vor. Beim Erhitzen für sich oder noch besser mit Salzsäure zersetzt sich die Doppelverbindung unter Abscheidung des Alizaringrüns. Natronlauge giebt mit der Handelswaare eine violette Lösung. Giebt mit Chrombeizen blaugüne Lacke.

Alizaringrün SW in Teig und in Pulver wird speciell für Wollfärberei und -Druckerei herausgegeben.

Aehnlich dargestellt wird

Alizarinindigoblau S (B. A. S. F.). Das Handelsprodukt ist die Natriumbisulfiterverbindung von Alizarinindigoblau und bildet eine dunkle gelblichrothe Flüssigkeit. Beim Kochen derselben scheidet sich Alizarinindigoblau aus. Mit Natronlauge entsteht eine blaue Lösung. Der Chromlack ist indigoblau. Für die Wollfärberei eignen sich besonders die Marken **Alizarinindigoblau S W; S M W.**

Alizarinschwarz P (Höchst) ist Flavopurpurinchinolin und bildet sich, analog dem Alizarinblau, aus β -Nitroflavopurpurin. Das Handelsprodukt ist eine grünlichschwarze Paste, die in Alkohol schwer löslich, in Wasser unlöslich ist. Mit Natronlauge entsteht eine schmutzigrüne Lösung. Der Farbstoff ist für Baumwolldruck und Wollfärberei bestimmt. Der Chromlack ist grau bis schwarz gefärbt.

Alizarinschwarz S (Höchst) ist die Bisulfiterverbindung der P-Marke. Stellt eine braune Lösung dar, welche durch Zusatz von Natronlauge schwarzviolett wird. Salzsäure erzeugt eine schwarze Fällung. Ist für die Druckerei bestimmt.

2. Naphtalinfarbstoffe.

Naphtazarin (Dioxynaphtochinon) wird durch Erhitzen von Dinitronaphtalin mit einer Schwefelsesquioxidlösung (Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure) dargestellt. Das Handelsprodukt, **Alizarinschwarz S, S W, S R W, W R, Naphtazarin S, Alizarin-blauschwarz R W**, ist die Bisulfitverbindung des hierbei gebildeten Dioxynaphtochinons. Die Handelswaare ist eine braune Paste (oder ein dunkel gefärbtes Pulver). Sie löst sich in kaltem Wasser nicht, dagegen in heissem mit brauner Farbe; in Alkohol ist sie mit gelbbrauner Farbe und grüngelber Fluoreszenz und in Natronlauge mit schön blauer, in Salzsäure mit braunrother Farbe löslich. Mit konc. Schwefelsäure bildet sich eine schmutziggelbgrüne Lösung, die beim Erhitzen unter Entwicklung von schwefliger Säure roth wird und beim Verdünnen einen schwarzen Niederschlag giebt. Der Chromlack ist schwarz gefärbt und zeichnet sich durch grosse Echtheit gegen Licht, Luft, Walke und Säuren aus.

Echtschwarz B (B. A. S. F.).

Darstellung. $\alpha_1 \alpha_4$ -Dinitronaphtalin wird mit einer wässerigen Lösung von Schwefelnatrium behandelt. Das Handelsprodukt ist eine schwarzblaue, in Wasser und Alkohol unlösliche Paste, die beim Erwärmen mit Natronlauge eine violette Lösung liefert. Ungebeizte Baumwolle wird im alkalischen Bade echt schwarz gefärbt.

Echtschwarz BS (B. A. S. F.) ist das Einwirkungsprodukt von Alkalien auf Echtschwarz B. Kommt als blauschwarze Paste in den Handel, die sich in Wasser mit violettblauer Farbe auflöst. Aus der Lösung wird der Farbstoff durch Säuren gefällt. Der trockene Farbstoff ist in konc. Schwefelsäure mit schmutziggrüner, in Alkohol mit violettblauer Farbe löslich.

Baumwolle und Seide werden schon in der Kälte schwarz gefärbt.

3. Chinonoxime.

Dinitrosoresorcin (Dichinoyldioxim).

Das durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcin entstehende Dinitrosoresorcin besitzt die Eigenschaft, Eisenbeize mit dunkelgrüner Nüance anzufärben und findet deshalb Verwendung im Kattundruck und in der Färberei. Es kommt unter dem Namen „Solidgrün o“, „Chlorin“, „Echtgrün“ und anderen Bezeichnungen in Pastenform in den Handel.

Das Dinitrosoresorcin ist im reinen Zustande fast farblos und in Wasser wenig löslich, in Alkalien löst es sich mit schwach gelblicher Färbung. Mit Eisenvitriollösung erzeugt es einen tief dunkelgrünen

Niederschlag, namentlich bei Gegenwart von Natriumacetat. Derselbe wird von Salzsäure hellgelb gelöst. Man färbt die mit Eisenbeize behandelte Baumwolle oder Wolle in schwach essigsaurem Bade.

Gambin G, Y, Elsässergrün J ist das Einwirkungsprodukt von salpetriger Säure auf β -Naphtol (β -Naphtochinonoxim) und giebt mit Eisenbeizen ebenfalls grüne Lacke. Es stellt eine olivengrüne Paste dar, die in Wasser wenig, in Alkalien mit gelber Farbe und grüngelber Fluorescenz löslich ist. Diesem ähnlich sind **Gambin R** (α -Naphtochinonoxim); **Gambin B** oder **Dioxin** (aus 2,7 Dioxynaphtalin und salpetriger Säure).

Das Eisensalz des letzteren Farbstoffes liegt wahrscheinlich im **Walkgrün S** (Leonhardt) vor, welches Wolle ohne Beizen anfärbt.

Naphtolgrün B (Cassella) ist das Eisenoxydulnatronsalz der Nitroso- β -Naphtolmonosulfosäure. Das Handelsprodukt ist ein dunkelgrünes Pulver, das sich in Wasser mit hellgrüner Farbe löst. Salzsäure bewirkt keine Veränderung; Natronlauge färbt blaugrün. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine braungelbe Lösung. Färbt Wolle in saurem Bade grün.

VII. Chinonimidfarbstoffe.

1. Indophenol.

Indophenol (Durand).

Dieser durch gemeinsame Oxydation von Dimethylparaphenylen-diamin und α -Naphtol dargestellte Farbstoff wird ausschliesslich, der Indigküpe analog, in Form seiner alkalilöslichen Leukoverbindung auf der Faser applicirt. Letztere wird durch Oxydation an der Luft oder mit Hülfe eines Oxydationsmittels in den unlöslichen Farbstoff verwandelt.

Das Handelsprodukt bildet meist ein braunschillerndes Pulver, welches sich nicht in Wasser, ziemlich leicht mit blauer Farbe in Wein-geist und Benzol löst.

Die alkoholische Lösung färbt sich durch Säuren roth. Ein Säureüberschuss zersetzt beim Erwärmen das Indophenol unter Entfärbung. Alkalien stellen die Farbe nicht wieder her, ein Verhalten, welches zur sicheren Erkennung des Körpers dient.

Ohne diese Säureempfindlichkeit würde der Farbstoff durch seine Licht- und Seifenechtheit dem Indigo eine bedeutende Konkurrenz machen.

Das Indophenol kommt ausserdem in Form seiner Leukoverbindung als Paste in den Handel.

Indophenol findet in der Druckerei, ausserdem aber in der Färberei in Form einer mit Indigo gemischten Küpe Verwendung.

2. Thiazime.

Methylenblau. Das Chlorzinkdoppelsalz, welches den Hauptbestandtheil des Handelsproduktes bildet, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, kupferglänzenden Prismen. Es ist ebenfalls in Wasser leicht löslich und wird daraus, namentlich bei Gegenwart von überschüssigem Chlorzink, durch Kochsalz abgeschieden.

Das Methylenblau besitzt in Lösung eine reine, grünstichige blaue Farbe. Verdünnte Säuren, sowie Ammoniak verändern dieselbe nicht. Natronlauge bewirkt in verdünntem Zustande eine blaue Fällung, bei Anwendung von concentrirter Lauge ist diese schwach röthlich-violett gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelbgrüner, concentrirte Salzsäure mit schwach blaugrüner Farbe. Zusatz von Wasser stellt das ursprüngliche Blau wieder her. Reducirende Agentien, wie Schwefelammonium, Salzsäure und Zinkstaub, entfärben die blaue Lösung schnell. Die Farbe kehrt an der Luft langsam wieder zurück, augenblicklich, wenn man der sauren Lösung ein Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Kaliumbichromat) hinzufügt. Letzteres Verhalten gestattet, namentlich den Farbstoff auf dem Gewebe zu erkennen. Schwefelammonium erzeugt auf diesem sofort einen weissen Fleck, welcher nach dem Ansäuern sich sehr langsam von selbst, beim Betupfen mit Eisenchlorid augenblicklich wieder blau färbt.

Das Methylenblau ist ein sehr werthvoller Farbstoff, welcher namentlich in der Baumwollen-Färberei und -Druckerei eine wichtige Rolle spielt. Auf Wolle und Seide erzeugt es direkt schön grünlich-blaue Töne. Mit Tannin gebeizte Baumwolle nimmt dadurch eine etwas matte indigoartige Nüance an, welche in der Färberei sehr beliebt ist. An Lichtechtheit soll es das Indigoblau übertreffen.

Darstellung. Dimethylparaphenylendiamin wird bei Gegenwart von Dimethylanilin und unterschwefligsaurem Natron oxydirt.

Gegen Reagentien verhalten sich ähnlich:

Gentianin (Geigy), ist das Chlorzinkdoppelsalz des Dimethylthionins und färbt tanningebeizte Baumwolle blauviolett.

Aethylenblau (Oehler), **Thioninblau** (Höchst), **Toluidinblau**, **Neumethylenblau W** (Cassella).

Thiokarmin R (Cassella), ist das Natriumsalz der Diäthyl-dibenzylthionindisulfosäure. Der Farbstoff kommt als blaues Pulver oder als Paste in den Handel. Er löst sich in Wasser mit blauer Farbe; Salzsäure bewirkt keine Veränderung; Natronlauge macht die Lösung beim Erwärmen violett. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine grüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser blau wird. Thierische Fasern werden in saurem Bade indigoblau gefärbt, doch sind die Färbungen lichtempfindlich.

Indochromogen S (Sandoz), (Sulfoxyindophenolthiosulfosäure der Naphtalinreihe); ist ein dunkelblaues Pulver, das sich in Wasser mit rothvioletter Farbe löst. Salzsäure giebt eine gelbbraune Lösung; Natronlauge macht schmutzigviolett, beim Kochen unter Thiazinbildung blau. Lösung in konc. Schwefelsäure grüngelb, beim Verdünnen rothviolett.

Anwendung: Indochromogen S giebt auf Baumwolle, die mit alkalischem Türkischrothöl vorgeflatscht wurde, beim Drucken unter Zusatz von Chrombeizen oder gemischte Chrom-Calciumbeizen bei nachherigem Dämpfen sehr lebhaft blaue Chromlacke der Thiazinfarbstoffreihe, wie sie sich durch direkten Aufdruck der fertig gebildeten entsprechenden Thiazine sonst nicht erhalten lassen. Mit Indochromogen S und Chrom-Calciumacetat geflatschte Waare lässt sich auch gut mit Ferrocyankaliumchloratätze weiss resp. bunt ätzen.

Indochromin T (Sandoz), **Brillantalarinblau** (Bayer). (Beizenziehender Thiazinfarbstoff der Naphtalinreihe).

Das Handelsprodukt bildet ein dunkles, bronzeglänzendes Pulver oder dann eine Paste, aus bronzeglänzenden Nadelchen. In Wasser mit reinblauer Farbe löslich, Salzsäure scheidet aus dieser Lösung einen blavioletten Niederschlag ab. Natronlauge giebt im Ueberschuss einen blauen Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine gelbgrüne Lösung, aus der beim Verdünnen ein violetter Niederschlag gefällt wird.

Anwendung. Giebt auf Chrombeizen aus schwach essigsaurem Bade schön grünblaue Färbungen, von denen sich namentlich diejenigen auf Wollfaser durch eine sehr grosse Walk und Lichtechtheit auszeichnen.

Wird auch im Baumwolldruck mit Chromacetat auf geölten Stoff verwendet, giebt dabei aber weniger lebhaft Nüancen als Indochromogen S.

Methylengrün (Höchst) (Mononitromethylenblau).

Darstellung. Methylenblau wird in saurer Lösung mit salpetriger Säure behandelt.

Das Handelsprodukt ist ein dunkelbraunes Pulver, das in Wasser mit grünblauer Farbe löslich ist. Durch Salzsäure wird die Lösung grünstichiger; Natronlauge fällt violette Flocken. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine grüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser blau wird.

3. Oxazime und Oxazone.

Capriblau G N (Leonhardt) entsteht durch Behandlung von Nitrosodimethylanilin-Chlorhydrat mit Dimethyl-m-Amidokresol. Das

Handelsprodukt, grünlänzende Kryställchen, ist das Chlorzinkdoppelsalz der Dimethylphenylammoniumdimethylamidotolyloxazins; es löst sich in Wasser und in Alkohol mit blauer Farbe. Salzsäure macht die Lösung roth; Natronlauge erzeugt einen violetten Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine grüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser roth wird. Erzeugt auf Seide und tannirte Baumwolle ein sehr grünstichiges Blau. Ihm nahe verwandt sind *Kresylblau B B* und *Kresylviolett B* und *B B* der gleichen Firma.

Brillant-Kresylblau 2 B (Leonhardt)¹⁾ entsteht aus Nitrosodimethyl-m-Amido-Kresol und Benzyl-m-Amidodimethyl-o-toluidin und ist in kaltem Wasser und Alkohol mit blauer Farbe löslich. Mit Salzsäure entsteht eine braungelbe, mit Natronlauge eine gelblichrothe Färbung. In konzentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit gelblichgrüner Farbe; beim Verdünnen geht sie durch braungelb in blau über; eine Mischung von Zinnsalz und Salzsäure bewirkt sofortige Entfärbung.

Kann zum Färben von tannirter Baumwolle und von Seide benutzt werden und liefert sehr reine blaue Töne.

Meldolablu (Naphtolblau, Neublau, Echtblau).

Dieser schon vor längerer Zeit von Meldola durch Einwirkung Nitrosodimethylanilin auf β -Naphtol dargestellte Farbstoff hat seit einigen Jahren Anwendung in der Baumwollfärberei- und Druckerei gefunden. Das Handelsprodukt (Chlorzinkdoppelsalz) bildet ein braunes, krystallinisches Pulver, dessen Staub die Schleimhäute in hohem Grade reizt. Es löst sich leicht mit blauvioletter Farbe in Wasser mit grünlichblauer in konzentrirter Schwefelsäure.

Auf tannirter Baumwolle erzeugt es ein violettstichiges Graublau, welches ziemlich licht- und seifenecht ist.

Muscarin (Durand), entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf 2,7-Dioxynaphtalin.

Das Handelsprodukt ist ein braunviolett Pulver, welches in kaltem Wasser schwer, leicht dagegen in heissem Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen violettblauen Niederschlag; Natronlauge giebt eine bräunlichgelbe Lösung. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine blaustichig grüne Lösung, aus der durch Wasser violette Flocken gefällt werden. Tannirte Baumwolle wird blau gefärbt.

Nilblau A (B. A. S. F.).

Darstellung. Man lässt salzsaures Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol auf α -Naphtylamin einwirken.

¹⁾ Rev. Mat. Col. 1899, 56.

Das Handelsprodukt ist ein bronzeglänzendes Pulver, das in warmem Wasser und in Alkohol mit blauer Farbe löslich ist. Aus der warmen Lösung wird durch Salzsäure das Chlorhydrat in Nadelchen ausgefällt. Verdünnte Natronlauge erzeugt in der wässrigen Lösung einen rothen Niederschlag; schüttelt man mit Aether, so nimmt er eine orange Färbung an und zeigt grüne Fluoreszenz. Conc. Schwefelsäure giebt eine grüne Lösung, die beim Verdünnen grün und zuletzt blau wird.

Färbt tannirte Baumwolle und Seide blau.

Diesem ähnlich färben **Nilblau 2 B** (aus salzsaurem Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol und Benzyl- α -Naphthylamin) und **Nilblau R**.

Neumethylenblau G G (Cassella) wird hergestellt durch Einwirkung von Dimethylamin auf Meldolablauf und darauffolgende Oxydation.

Ist ein graues Pulver, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst. Ueberschüssige Salzsäure färbt braun, Natronlauge erzeugt einen schwarzblauen Niederschlag. Mit conc. Schwefelsäure entsteht eine braune Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser blau wird.

Tannirte Baumwolle wird grünstichig blau gefärbt.

Ein analoger Farbstoff ist **Metaminblau B**, der aus Meldolablauf und Dimethyl-p-Phenylendiamin entsteht.

Fluorescirendes Blau entsteht durch Bromiren des Resorufins. Das Handelsprodukt ist eine olivenbraune, kleine grüne Krystalle (Ammoniaksalz) enthaltende Flüssigkeit von 10% Farbstoffgehalt. Löst sich beim Kochen mit Wasser. Die Lösung besitzt violette Farbe und starke Fluoreszenz. Mit Salzsäure entsteht in derselben ein brauner Niederschlag; Natronlauge ist ohne Einwirkung. In conc. Schwefelsäure löst sich der trockne Farbstoff mit blauer Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder ausgefällt.

Färbt Seide und Wolle aus saurem Bade in graublauen Tönen mit rothbrauner Fluoreszenz.

Alizarin grün G (Dahl).

Darstellung. Man lässt β -Naphtochinonsulfosäure in alkalischer Lösung auf 1 Amido- 2 Naphtol- 6 Sulfosäure einwirken.

Die Handelswaare ist ein braunschwarzes, in heissem Wasser mit grüner Farbe lösliches Pulver. Salzsäure macht die Lösung roth und giebt einen rothen Niederschlag. Natronlauge erzeugt ebenfalls einen Niederschlag. Mit conc. Schwefelsäure entsteht eine blaugrüne Lösung, die beim Verdünnen einen rothen Niederschlag giebt.

Färbt mit Chrombeizen grün.

Alizarin grün B leitet sich von der 2 Amido- 1 Naphtol- 4 Sulfosäure ab.

Gallocyanin (Solidviolett).

Dieser Farbstoff entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure.

Er kommt für den Kattundruck und in der Wollfärberei zur Verwendung und wird in Form seines Chromoxydlacks auf der Faser fixirt.

Das Gallocyanin kommt als Pulver oder in Teigform in den Handel. Es ist wenig löslich in Wasser und Weingeist. Es besitzt sowohl die Eigenschaften einer schwachen Base, als die einer Säure. Verdünnte Salzsäure löst es schwierig mit röthlicher, freie und kohlen-saure Alkalien leicht mit violetter Farbe. Essigsäure scheidet es aus dieser Lösung ab. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es blau gelöst. Das Gallocyanin erzeugt auf Chromoxydbeize ein schönes blau-stichiges, sehr beständiges Violett.

Gallocyanin B S ist die Bisulfitverbindung des Gallocyanins.

Brillant-Gallocyanin (Durand) giebt lebhaftere und blau-stichigere Färbungen und ist leichter löslich.

Prune (Sandoz). Darstellung. Man lässt Nitrosodimethylanilin-chlorhydrat auf Gallussäuremethylether einwirken.

Das Handelsprodukt ist ein dunkelbraunes Pulver oder bildet eine Paste. Zum Unterschied vom Gallocyanin ist der Farbstoff in Wasser leicht löslich. Durch Salzsäure wird die Lösung roth; Natronlauge erzeugt zuerst einen Niederschlag, giebt aber schliesslich eine violette Lösung. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser roth wird. Färbt chromgebeizte Wolle und Baumwolle blau-violett und kann auf Baumwolle auch mit Tannin fixirt werden.

Delphinblau (Sandoz) entsteht durch Sulfiren des durch Behandeln von Gallocyanin mit Anilin gebildeten Anilids.

Im Handel findet sich der Farbstoff als dunkler Teig (freie Sulfosäure) oder als braunes Pulver (Ammoniaksalz). Letzteres löst sich in Wasser, ersteres in Ammoniak oder verdünnter Natronlauge mit violett-blauer Farbe. Salzsäure färbt Fuchsinroth und erzeugt eine dunkle, flockige Ausscheidung. Durch Natronlauge wird ein schmutziggioletter, in Wasser löslicher Niederschlag erzeugt. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine rothviolette Lösung, die beim Verdünnen unter Abscheidung blauer Flocken eine rothe Farbe annimmt.

Färbt Wolle aus saurem Bad. Wird aber meistens mit Chrom-beizen fixirt und liefert dann grünstichigblaue Lacke.

Gallaminblau (Geigy) bildet sich durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf Gallaminsäure.

Das Handelsprodukt stellt eine grüngraue Paste dar, die in kochendem Wasser nur wenig mit grünblauer Farbe löslich ist. Salzsäure löst

mit rother, Natronlauge mit violetter Farbe. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine rothe Lösung, die in dünner Schicht grün erscheint; beim Verdünnen mit Wasser bleibt sie roth.

Chrom gebeizte Wolle wird blauviolett (ähnlich wie mit Gallo-cyanin) angefärbt.

Correin R R (Durand), **Cölestinblau B** (Bayer). Darstellung. Man lässt salzsaures Diäthylamidoazobenzol oder Nitrosodiäthylanilin auf Gallamid einwirken.

Stellt ein grünschwarzes, in Wasser mit violettblauer Farbe lösliches Pulver dar. Salzsäure macht die Lösung roth. Natronlauge giebt eine blauviolette Lösung. Konzentrierte Schwefelsäure bildet eine blaue Lösung, die beim Verdünnen roth wird. Giebt mit Chrombeizen rothstichigblau gefärbte Lacke.

Correin A R entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Correin und Ueberführen des entstandenen Einwirkungsproduktes in eine Sulfosäure.

Aehnliche Produkte liegen im **Gallanilindigo P** und **Gallanilindigo P S** vor.

Phenocyanin (Durand). Soll durch Einwirkung von Resorcin auf einen Oxazinfarbstoff dargestellt werden und ist ein gelbgrüner, in Wasser und Alkohol unlöslicher Teig, der sich jedoch in Alkalien mit brauner Farbe auflöst.

Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine braune Lösung, die allmählich blau wird. Wird namentlich zum Druck empfohlen.

Gallazin A (Durand). Bildet sich durch Behandeln von Gallo-cyanin mit β -Naphtolsulfosäure S und darauf folgende Oxydation.

Das Handelsprodukt bildet eine braune Paste, die in Wasser und Alkohol beinahe unlöslich ist. Natronlauge löst mit violetter Farbe. Mit konzentrierter Schwefelsäure bildet sich eine blaue Lösung.

Chromgebeizte Wolle wird blau gefärbt.

Gallanilgrün (Durand). Zur Darstellung dieses Farbstoffes wird das Einwirkungsprodukt von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Tanninaninid mit Anilin behandelt, dann sulfirt und nitriert.

Das Handelsprodukt ist eine braune Paste oder ein bronzeglänzendes Pulver, das in Wasser mit blaustichiggrüner Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der Lösung einen blauen Niederschlag; Natronlauge zieht die Farbe nach roth hin und erzeugt schliesslich einen Niederschlag. Konzentrierte Schwefelsäure giebt eine rothe Lösung, die beim Verdünnen durch Bildung eines Niederschlages getrübt wird. Chromgebeizte Wolle wird grün gefärbt.

Indalizarin R, 2 R, J, J R [Durand, Huguenin & Co.]¹⁾

¹⁾ Rev. Mat. Col. 1899, 250.

(R und 2 R sind grüngraue Pasten; J ist eine grünliche Flüssigkeit; JR eine grünliche Paste). Sind Bisulfitverbindungen von Leukokörpern. Werden mit Chrombeizen z. B. Chromacetat oder Chrombisulfit fixirt. In kaustischer Soda- und in Natriumacetatlösung sind die Farbstoffe löslich; die Lösungen färben sich beim Stehen an der Luft schnell blau. In Schwefelsäure mit blassbrauner (R), violettbrauner (2 R), röthlichbrauner (J) und violettbrauner (JR) Farbe löslich; durch Zusatz von MnO_2 wird die Farbe violett. (R) oder blaviolett (2 R, J und JR). Schwefelsäure und nachheriger Zusatz von Wasser macht bei allen vier Marken violett.

VIII. Azinfarbstoffe.

1. Eurhodine.

Durch gemeinsame Oxydation von Dimethyl-p-phenylendiamin und m-Phenyl- bzw. m-Toluyldiamin entstehen *Neutralviolett* und *Neutralroth* (Cassella), Farbstoffe, welche tannirte Baumwolle rothbraun und violett anfärben. Sie stellen schwarzgrüne Pulver dar, die sich in Wasser mit violettrother Farbe lösen. Mit Salzsäure wird die Farbe ins Blaue gezogen; Natronlauge erzeugt Niederschläge. Mit concentrirter Schwefelsäure bilden sich grüne Lösungen, die beim Verdünnen mit Wasser roth werden.

2. Safranine.

Safranin (Safranin T; G 000; G extra u. s. w.).

Ist eine starke Base, deren Salze schön rothe Farbstoffe darstellen. Das übliche Handelsprodukt ist das Chlorhydrat. Es bildet dieses in reinem Zustande metallisch schimmernde braune Krystallnadeln, welche schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem, noch leichter in Alkohol löslich sind. Die Farbe der concentrirten Lösungen ist gelbroth, die der verdünnten rosenroth. Die alkoholische Lösung zeigt starke gelbbraune Fluorescenz, welche Eigenschaft der wässrigen Lösung abgeht.

Das Safranin ist einer der wenigen Farbstoffe, deren Base in Wasser löslich ist und deren Salze durch Alkalien nicht zersetzt werden. Eine wässrige Lösung von salzsaurem Safranin wird deshalb durch verdünnte Natron- oder Kalilauge nicht gefällt; concentrirte Alkalilaugen scheiden dagegen das unveränderte Chlorhydrat ab. Das Safranin zeigt sehr bemerkenswerthe Farbenveränderungen bei Einwirkung concentrirter Säuren.

Koncentrirte Salzsäure färbt es prachtvoll blau, concentrirte Schwefelsäure dagegen grün. Letztere Färbung geht durch allmähliches Verdünnen mit Wasser durch Blau und Violett wieder in Roth über.

Durch Kochen mit Zinkstaub wird es in eine leicht an der Luft oxydirbare Küpe übergeführt.

Das Handelsprodukt bildet gewöhnlich ein braunes Pulver.

Im Allgemeinen zeigt das Safranin eine Nüance, welche zwischen der des Fuchsins und des Eosins in der Mitte steht. Es wird zu Rosatönen meistens auf Baumwolle, öfters auch, mit gelben Farbstoffen gemischt, zur Herstellung von Ponceau benutzt.

Es färbt sich im neutralen Bad auf Wolle und Seide direkt. Ungebeizte Baumwolle fixirt es ebenfalls, jedoch nicht in genügender Menge. Man beizt dieselbe deshalb mit Tannin, auch pflegt man dem Bade noch etwas Brechweinstein hinzuzufügen. Leider zeichnet sich das Safranin unvortheilhaft durch geringe Lichtbeständigkeit aus.

Darstellung. Amidoazotoluol wird mittelst Eisenfeile und Salzsäure reducirt. Es spaltet sich das Amidoazotoluol dabei in p-Toluylen-diamin und o-Toluidin, die in Form ihrer Chlorhydrate und gemischt mit noch einem Molekül salzsaures Anilin (oder Toluidin) einer Oxydation durch Natriumbichromat oder Braunstein unterworfen werden.

Dem Safranin ähnliche Farbstoffe, aber mit viel beschränkterer Anwendung sind:

Fuchsin, Clematin, Giroflé, Tanninheliotrop, Amethystviolett.

Seidengrau (Höchst) entsteht aus as-Dimethyl- oder Diäthylphenosafranin und Formaldehyd und nachfolgender Oxydation. Färbt Seide in gebrochenem Bastseifenbade wasserecht grau.

Aus den Safraninen sind durch Diazotiren und Kombiniren mit β -Naphthol u.s.w. einige werthvolle Azofarbstoffe dargestellt worden. Z. B.:

Indoïn R (B. A. S. F.), ist eine dunkelgefärbte Paste oder ein Pulver und löst sich in Wasser und Alkohol mit blauvioletter Farbe. Salzsäure giebt einen blauen, Natronlauge einen dunkelvioletten Niederschlag. Koncentrirte Schwefelsäure erzeugt eine schwarzbraune Lösung, aus welcher der Farbstoff durch Wasser gefällt wird.

Tannirte Baumwolle wird in indigoähnlichen, sehr echten Tönen angefärbt.

Aehnliche Produkte sind **Naphtindon BB** (Cassella), **Diazinblau BB**, **Diazinschwarz**, **Diazingrün** (Kalle), **Brillantdiazinblau** (s. auch Janusfarben S. 851).

Mauveïn. Das freie Mauveïn stellt ein in Wasser unlösliches, mit blauvioletter Farbe in Alkohol lösliches Pulver dar. Es ist eine sehr starke Base, welche aus Ammoniumsalzen Ammoniak ausscheidet und sich mit Kohlensäure zu verbinden im Stande ist. Die Lösung der Salze zeigt eine purpurrothe, ungefähr der des Kaliumpermanganats ähnliche Nüance. Die meisten sind gut krystallisirbar, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwieriger löslich. Das Mauveïn und seine Salze lösen sich in concen-

trirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen durch Blau in Violett übergeht. Konzentrierte Salzsäure färbt es blau. Auf Wolle und Seide erzeugt es eine zwischen Violett und Bordeaux stehende Nüance. Das Mauvein findet noch zum Drucken der englischen Briefmarken, sowie zum Weissfärben von Seide eine beschränkte Verwendung.

Darstellung. Anilin (mit Toluidin gemischt?) wird in Form seiner Salze mit einer neutralen Lösung von Kaliumbichromat oder einem anderen Oxydationsmittel gemischt.

Ein dem Mauvein ähnlicher Farbstoff ist **Rosolan** (Höchst), welches durch gemeinschaftliche Oxydation von p-Amidodimethylanilin, o-Toluidin und Anilin hergestellt wird.

Indazin (Cassella). Darstellung. Man lässt salzsaures Nitrosodimethylanilin auf Diphenyl-m-phenylendiamin einwirken.

Das Handelsprodukt ist ein in Wasser und Alkohol leicht mit blauer Farbe lösliches Pulver. Salzsäure ist ohne Einwirkung; mit Natronlauge entsteht ein blauer Niederschlag. Konzentrierte Schwefelsäure giebt eine dunkelgrüne Lösung, die beim Verdünnen blau wird. Tannirte Baumwolle wird indigoblau gefärbt.

Aus Di-o-tolyl-m-phenylendiamin entsteht ein analoger Farbstoff, das **Metaphenylblau B** (Cassella). **Brillantrosindulinroth B** und **BD** (Bayer) sind Farbstoffe, welche durch Einwirkung von p-Nitrosomonomethyl-o-toluidin auf p-monosubstituierte Toluylendiamine entstehen.

Magdalaroth (Naphtalinrosa).

Das Naphtalinrosa ist das Safranin der Naphtalinreihe. Wie bei diesem werden seine Salze durch ätzende Alkalien nicht zerlegt. Es bildet bei der Reduktion ebenfalls eine sich an der Luft sofort wieder färbende Küpe. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit grünlich schwarzer Farbe. Das Chlorhydrat, welches den eigentlichen Farbstoff bildet, stellt feine braune Nadeln dar, welche sich schwierig in Wasser, leicht in Spiritus lösen. Es erzeugt auf Seide, namentlich bei sehr schwacher Färbung einen schön fluorescirenden Rosaton und findet in der Seidenfärberei eine beschränkte Anwendung.

Darstellung. Das Naphtalinrosa lässt sich durch Erhitzen von Amidoazonaphtalin mit salzsaurem Naphtylamin und unter Zusatz von Eisessig darstellen.

Walkblau (Kalle).

Darstellung. Benzol-azo- α -naphtylamin wird mit salzsaurem α -Naphtylamin und Anilin verschmolzen und der gereinigte Farbstoff sulfirt.

Ist ein bronzefarbenes Pulver, das sich in Wasser mit blauer Farbe

löst. Salzsäure erzeugt in der wässrigen Lösung einen blauen Niederschlag. Natronlauge macht die Lösung dunkler. Konzentrierte Schwefelsäure giebt eine blaugrüne Lösung, die beim Verdünnen blau wird. Färbt chromirte Wolle blau.

Baslerblau R (Durand).

Darstellung. Man lässt salzsaures Nitrosodimethylanilin auf 2,7 Ditolylnaphtylendiamin einwirken.

Ist ein braunes Pulver, das in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wässrigen Lösung einen blauen Niederschlag. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine schmutzig grüne Lösung, aus der durch Wasser ein blauer Niederschlag präcipitirt wird. Färbt tannirte Baumwolle blau.

Eine Sulfosäure dieses Farbstoffes kommt als **Baslerblau S** in den Handel.

Hierher gehören weiter **Azogrün T** (Leonhardt), **Neutralgrau** (Aktienges. Berlin), **Naphtazinblau** (Dahl, Höchst), **Aethylblau** (Höchst).

3. Aposafranine.

Indulinscharlach (Badische).

Darstellung. Azoderivate des Monoäthyl-p-toluidins werden mit salzsaurem α -Naphtylamin verschmolzen.

Das Handelsprodukt ist ein rothes Pulver, welches in Wasser mit rother Farbe löslich ist. Salzsäure ist ohne Einfluss; Natronlauge giebt einen violetten Niederschlag. Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt eine rothe Lösung, die beim Verdünnen grün, dann roth wird.

Färbt tanningebeizte Baumwolle scharlachroth.

Azokarmin G (B. A. S. F.). Wird erhalten durch Sulfuriren des Phenylrosindulins. Die Handelswaare stellt eine rothe, glänzende Paste dar, die in Wasser schwer mit blaustichigrother Farbe löslich ist. Natronlauge ist ohne Aenderung; Salzsäure erzeugt einen rothen Niederschlag. Konzentrierte Schwefelsäure bildet eine grüne Lösung, aus der durch Wasser ein rother Niederschlag präcipitirt wird. Wird als Ersatz der Orseille empfohlen; egalisiert vorzüglich und färbt auf Wolle ein blaustichiges Roth. Sulfosäuren des Phenylrosindulins bezw. Rosindon's liegen ferner vor in folgenden Farbstoffen: **Azokarmin B**, **Rosindulin 2 B**, **Rosindulin 2 G** (Kalle).

Diphenylblau B u. **R** (Berliner A. f. A.)¹⁾ sind zum Drucken und Färben von Baumwolle bestimmt. Die Fixation geschieht mit Tannin. Man erhält sehr reine und sehr waschechte Färbungen.

¹⁾ Rev. G. Mat. Col. 1899, 284.

4. Induline.

Induline. Durch Einwirkung von Anilin auf Azo- und Nitroverbindungen, namentlich auf Amidoazobenzol, Azobenzol, Azoxy- und Nitrobenzol entsteht eine Anzahl von grauen und graublauen Farbstoffen, welche eine gewisse Bedeutung in der Farbenindustrie erlangt haben. Die Farbstoffe sind basischer Natur, bilden jedoch mit Säuren Salze, welche in Wasser nicht oder doch nur sehr schwierig löslich sind. Für die meisten Zwecke werden sie deshalb durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt.

Die Farbstoffe zeigen folgende Reaktionen: In Wasser sind die nicht sulfonirten Körper fast unlöslich, Spiritus löst sie ziemlich reichlich. Die Farbe der Lösung ist ein mehr oder minder rothstichiges Graublau. Alkalien färben die Lösung rothviolett. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit grünlich blauer Farbe; Wasser scheidet daraus, wenn Erhitzung vermieden war, das schwerlösliche Sulfat aus. Die Sulfosäuren sind als solche in Wasser ziemlich schwer löslich. Alkalien lösen sie mit der rothvioletten Färbung der freien Base. Beim Ansäuern mit Salzsäure wird aus concentrirten Lösungen die Sulfosäure gefällt.

Die Sulfosäuren der Induline sind sehr geschätzte Wollfarbstoffe. Sie färben sich unter Zusatz von Alaun oder Schwefelsäure und Glaubersalz. Die Nüance ist ein dem Indigo ähnliches Graublau.

Spritlösliche Induline fixiren sich auf der mit Tannin gebeizten Baumwolle und finden in der Kattundruckerei eine ziemlich starke Verwendung.

Man fixirt dieselben durch das sogenannte Acetinverfahren. Die sehr fein vertheilten Spritinduline werden mit Monacetin oder Diacetin (den Essigsäureäthern des Glycerins) und Tannin aufgedruckt.

Die Acetine lösen beim Dämpfen das Indulin auf, werden aber schliesslich in Essigsäure und Glycerin gespalten, wovon erstere entweicht. Gleichzeitig geht das gelöste Indulin mit dem Tannin die Lackbildung ein und wird auf der Faser fixirt.

Unter dem Namen „Nigrosin“ kommen Produkte in den Handel, welche durch Einwirkung von Nitrobenzol und Nitrophenol auf Anilin dargestellt werden. Sie kommen als Sulfosäuren zur Verwendung und erzeugen auf Wolle den Indulinen ähnliche, aber weniger reine Nüancen.

Vielleicht sind die Nigrosine nichts anderes als unreine Induline.

Paraphenylenblau (Dahl). Dieser Farbstoff entsteht durch Einwirkung von Paraphenylendiamin auf Amidoazobenzol, Azophenin, Azobenzol, wie überhaupt auf Körper, welche bei ähnlicher Behandlung mit Anilin Induline liefern.

Das Paraphenylenblau ist, nach dieser Bildung zu urtheilen, ein Amidoderivat des Indulins, und dieser Voraussetzung entsprechen auch seine Eigenschaften. Es besitzt einen stärkeren Basencharakter, seine Salze sind beständig und in Wasser löslich. Natronlauge erzeugt in der wässerigen Lösung einen Niederschlag. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung. Es findet hauptsächlich in der Baumwollfärberei und -druckerei Verwendung und erzeugt auf Tanninbeize ein sehr dunkles, schwärzliches Blau.

Toluylenblau B (Oehler) bildet sich bei der Einwirkung von p-Phenylendiamin auf ein Spritindulin. Das Handelsprodukt ist mit indigoblaue Farbe in Wasser löslich und färbt tannirte Baumwolle indigoblau. Ueberschüssige Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen Niederschlag, desgleichen Natronlauge. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung. Ein ähnliches Verhalten gegen Reagentien zeigt Parablau (Nötzel), ein Farbstoff, der beim Erhitzen von Spritblau mit p-Phenylendiamin entsteht.

5. Chinoxalinfarbstoffe.

Flavindulin wird bei der Einwirkung von Phenanthrenchinon auf o-Amidodiphenylamin erhalten und ist in Wasser mit gelber Farbe löslich. Natronlauge erzeugt in der wässerigen Lösung einen gelben Niederschlag; Salzsäure ist ohne Einwirkung; mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine rothe Lösung, die beim Verdünnen gelb wird. Färbt tannirte Baumwolle gelb.

IX. Chinolinfarbstoffe.

Cyanin, **Chinolinroth** und **Flavanilin** haben in der Textilindustrie keine dauernde Anwendung gefunden. Von Bedeutung sind das **Chinolingelb** spritlöslich (erhalten durch Erhitzen von Chinaldin mit Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von Chlorzink) und namentlich dessen Sulfosäure, welche als Natriumsalz im **Chinolingelb S** enthalten ist. Dieser Farbstoff löst sich in Wasser mit gelber Farbe und färbt auf Wolle und Seide aus saurem Bad ein sehr lebhaftes und grünstichiges Gelb. Salzsäure macht die Lösung etwas heller, Natronlauge dunkler. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine orangerothe Lösung, die beim Verdünnen gelb wird.

X. Akridinfarbstoffe.

Aus Metadiaminen oder unsymmetrisch alkylierten Metadiaminen und Formaldehyd entstehen Tetraamidodiphenylmethan bzw. Derivate desselben, die unter Ammoniakabspaltung in Hydroakridine übergehen.

Durch Oxydation der letzteren bilden sich die entsprechenden Akridine, von denen mehrere als brauchbare gelbe und orange Farbstoffe in den Handel gelangen.

Akridingelb (Leonhardt; aus m-Toluyldiamin und Formaldehyd etc.) färbt tannirte Baumwolle und Seide gelb; die Seidenfärbungen zeigen grüne Fluoreszenz. Salzsäure und Natronlauge erzeugen in der wässerigen, fluorescirenden Lösung einen gelben Niederschlag. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine gelbe Lösung, die sich beim Verdünnen mit Wasser trübt.

Akridinorange (aus Dimethyl-, m-Phenylendiamin und Formaldehyd) löst sich in Wasser mit orangegelber Farbe und starker Fluoreszenz. Salzsäure macht die Lösung roth; Natronlauge erzeugt einen gelben Niederschlag. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich eine wenig gefärbte, fluorescirende Lösung, die beim Verdünnen zuerst roth, dann orangefarbig wird.

Seide und tannirte Baumwolle werden orange gefärbt. Die Seidenfärbungen fluoresciren.

Wendet man zur Kondensation mit m-Diaminen Benzaldehyd statt Formaldehyd an, so entstehen die entsprechenden Derivate des Phenylakridins. Auch von diesen werden mehrere als Farbstoffe verwendet.

Benzoflavin (Oehler; aus Benzaldehyd und Metatoluyldiamin) färbt tannirte Baumwolle, Seide und Wolle gelb und verhält sich Reagentien gegenüber ähnlich dem Akridingelb.

Akridinorange R extra (Leonhardt; aus Benzaldehyd und Dimethyl- m-Phenylendiamin) gleicht in seinem Verhalten dem gewöhnlichen Akridinorange. Ein hierhergehöriger Farbstoff ist wahrscheinlich auch das **Homophosphin G** (Leonhardt), welches gelber und klarer färbt als die vorige Marke.

Phosphin (Chrysanilin, Lederbraun etc.).

Bildet im reinen Zustande ein hellgelbes, in Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht lösliches Pulver. Es ist eine ausgesprochene Base und bildet meistens leicht lösliche, gut krystallisirende Salze, welche sehr schöne gelbe Farbstoffe darstellen.

Das am schwersten lösliche, krystallisationsfähigste Salz ist das Nitrat. Das Chrysanilin gehört in die Reihe der Akridinfarbstoffe; sein einfachster Repräsentant $C_{19}H_{15}N_3$ ist ein unsymmetrisches Diamidophenylacridin. Wie alle diese Körper zeigt es eine grosse Beständigkeit gegen chemische Reagentien. Die Base lässt sich unter anderm theilweise unzersetzt destilliren. In concentrirter Salpetersäure löst sie sich, ohne Veränderung zu erleiden. Bei längerem Stehen scheidet sich aus dieser Lösung das Nitrat in schönen Krystallen ab.

Das Phosphin des Handels ist stets mehr oder weniger reines Chrysanilinnitrat. Es enthält wohl meistens die beiden oben erwähnten Homologen. Dasselbe ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Versetzt man diese Lösung mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salpetersäure, so erhält man nach dem Erkalten das Salz in Form eines Konglomerats von feinen gelben Krystallnadeln. Mineralsäuren verändern die Farbe der Chrysanilinlösung nicht. Konzentrierte Schwefelsäure löst dasselbe mit gelber Farbe, rauchende verwandelt es theilweise in eine Sulfosäure. Eine Chrysanilinlösung wird durch Zinkstaub entfärbt, die Färbung kehrt jedoch an der Luft sehr schnell wieder zurück. Das Chrysanilin ist ein schöner gelber Farbstoff, dessen Nüance etwas ins Röthliche hinüberspielt.

Das Chrysanilin färbt sich im neutralen Bade direkt auf Wolle und Seide, ausserdem auf mit Tannin gefärbter Baumwolle. Durch das Chrysoïdin, das Auramin und andere gelbe basische Farbstoffe hat es seine frühere Bedeutung zum grossen Theil verloren.

Darstellung. Das Chrysanilin bildet sich bei der Darstellung des Rosanilins mit Arsensäure oder Nitrobenzol als Nebenprodukt. Es wird aus den Mutterlaugen des Fuchsins durch umständliche partielle Fällung abgeschieden und schliesslich durch Krystallisation aus konzentrierter Salpetersäure gereinigt.

Ledergelb. Unter dieser Bezeichnung kommt ein gelber Farbstoff in den Handel, welcher aus den bei der Fabrikation des Fuchsins abfallenden Mutterlaugen als Nebenprodukt gewonnen wird. Das Ledergelb ist ein sehr unreines Produkt, welches Chrysanilin und nebenbei wahrscheinlich noch andere gelbe Farbstoffe enthält.

Es findet in der Lederfärberei Anwendung.

Grenadin (Grenade, Cerise). Unter diesem Namen finden sich Farbstoffe im Handel, welche bei der Fabrikation des Rosanilins als Nebenprodukte abfallen. Dieselben enthalten meist noch viel Rosanilin, ausserdem aber Chrysanilin und violette Farbstoffe (Mauvanilin?). Derartige Produkte zeigen in der Art und Weise zu färben den Charakter der Rosanilinfarbstoffe. Ihre Nüance ist wenig rein, meist etwas in's Gelbliche spielend. Sie werden besonders in der Lederfärberei angewandt und dienen ausserdem zur Herstellung von Misch- und Modifarben.

Rheonin A und N (B. A. S. F.). Rheonin wird erhalten durch Erhitzen der aus Michler'schem Keton und salzs. m-Phenylendiamin entstehenden m-Amidophenylauramins. Der Farbstoff ist in Wasser mit brauner Farbe löslich; die Lösung fluorescirt und färbt tannirte Baumwolle und Leder gelblichbraun. Salzsäure macht die wässrige Lösung röthlich; Natronlauge giebt einen braunen Niederschlag. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine braune, fluorescirende Lösung.

XI. Oxyketonfarbstoffe.

Gallacetophenon, Alizarin-gelb C, (B. A. S. F.) entsteht bei der Einwirkung von Eisessig auf Pyrogallol in Gegenwart von Chlorzink. Bildet perlmutterglänzende Blättchen (Schmp. 168°) oder eine gelbliche Paste, die in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Alizarin-gelb C löst sich in Natronlauge mit brauner, in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe. Erzeugt auf Thonerdebeizen ein hübsches und sehr beständiges Gelb.

In den Reaktionen ähnlich ist **Alizarin-gelb A**, welches aus Benzoësäure und Pyrogallol entsteht und als Handelsprodukt eine gelblichgraue Paste bildet, die thonerdegebeizte Baumwolle goldgelb färbt.

Diesen Farbstoffen steht seinen Eigenschaften nach nahe das

Galloflavin (B. A. S. F.).

Der Farbstoff entsteht durch Oxydation einer alkalischen Gallussäurelösung mit Hilfe des Luftsauerstoffs. Das Handelsprodukt bildet eine Paste. Der Körper ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkalilauge. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit gelber Farbe.

Das Galloflavin fixirt sich nach Art der Anthracenfarben auf metallischen Beizen. Es erzeugt auf Thonerde, namentlich aber auf Zinnoxidbeize ein schönes Gelb. Der Eisenlack ist grün gefärbt.

Wahrscheinlich gehört in diese Klasse auch das **Reso-flavin in Teig** (B. A. S. F.)¹⁾; es ist eine hellgelbe, ziemlich leichtflüssige Paste, die sich selbst in heissem Wasser schwer auflöst. Salzsäure und Schwefelsäure sind ohne Einwirkung; durch Natronlauge wird die Paste orangebraun gefärbt.

Färbt chromgebeizte Wolle in röthlich gelben Tönen, die licht- und walkecht sind.

XII. Indigofarbstoffe.

Die sog. **Propiolsäure** (o-Nitrophenylpropiolsäure), welche bald nach ihrer Entdeckung, wenn auch nicht in grossem Umfange, in den Druckereien gebraucht wurde, ist durch zwei andere Erzeugnisse verdrängt worden, die billiger herzustellen sind und bei der Fixation nicht die gleichen Unannehmlichkeiten zeigen.

Indigosalz (Kalle) ist die Natriumbisulfitverbindung des o-Nitrophenyl- β -Milchsäuremethyl-Ketons und kam in Form einer weissen Paste in den Handel. Indigosalz ist in Wasser von 38—45° löslich; bei höherer Temperatur trübt sich die Lösung unter Abscheidung des

¹⁾ Rev. Mat. Color. 1899, 125.

Ketons, das sich beim Abkühlen wieder auflöst. Durch Behandeln mit Alkali entsteht Indigo. Der geringen Haltbarkeit wegen wird jetzt nicht mehr die Bisulfitverbindung, sondern das Keton selbst unter der Bezeichnung Indigosalz T in den Handel gebracht. Die lösliche Bisulfitverbindung stellt sich der Konsument selbst dar.

Indophor (B. A. S. F.) entsteht durch Erhitzen der Phenylglycino-carbonsäure mit kaustischem Alkali und ist Indoxylsäure. Stellt ein grünlichgraues Pulver dar; zerfällt in Gegenwart von Wasser, namentlich beim Erwärmen in Kohlensäure und Indoxyl. Aus der alkalischen Lösung scheidet sich beim Schütteln mit Luft Indigo ab.

Die Prüfung dieser Erzeugnisse geschieht durch Vornahme von Druckproben oder durch Ueberführen einer gewogenen Menge in Indigo.

Indigorein (B. A. S. F.). Unter der Bezeichnung „Indigorein“ kommt seit 1897 in Form von Pulver und Teig synthetischer Indigo in den Handel, der nach dem Heumann'schen Verfahren aus Phenylglycincarbonensäure hergestellt wird. Das pulverförmige Produkt besteht aus beinahe reinem Indigotin, enthält etwas Feuchtigkeit und ganz geringe Mengen an Aschenbestandtheilen.

Die Untersuchung geschieht wie die des natürlichen Indigos. (S. unten).

XIII. Schwefelhaltige (Vidal-) Farbstoffe.

Unter der Bezeichnung „*Cachou de Laval*“ wird in der Färberei ein Produkt gebraucht, das zuerst von Croissant und Bretonnière durch Schmelzen von Sägemehl, Kleie und dgl. mit Schwefelnatrium erhalten wurde und der die bemerkenswerthe Eigenschaft zeigt, die Baumwolle im alkalischen Bade direkt zu färben und sich dann auf der Faser durch Metallsalze nüanciren zu lassen.

In den letzten Jahren sind durch Vidal und Andere neue S-haltige Farbstoffe dargestellt worden, die theilweise bereits grosse Bedeutung erlangt haben und von denen die wichtigeren nachstehend aufgeführt werden.

Cachou de Laval ist in Wasser löslich, besitzt einen unangenehmen Geruch und färbt Baumwolle braun. **Cachou de Laval S** entsteht durch Behandeln des Vorigen mit Alkalisulfiten und ist speciell für Druckzwecke bestimmt.

Noir Vidal.

Darstellung. Paramidophenol (oder Paraphenylendiamin oder Chinon) wird mit Schwefelnatrium geschmolzen. Noir Vidal löst sich in Wasser mit grüner Farbe. Man färbt Baumwolle unter Zusatz von Soda und Kochsalz, fixirt in einem Bade von Bichromat und Schwefel-

säure und erhält dadurch blaugraue bis schwarze Töne, die sehr echt sind. **Noir Vidal S** entsteht aus Noir Vidal und Alkalisulfit.

In gleichem Verhältniss stehen **Thiokatechin** und **Thiokatechin S** (Poirrier). Ersteres wird erhalten durch Schmelzen von Paradiaminen und Acetyl-Nitraminen mit Schwefel und Schwefelnatrium. Baumwolle wird braun gefärbt.

Italienisch-Grün (Lepetit, Dollfuss und Gansser).

Darstellung. Paranitrophenol wird mit Schwefel, Natronlauge und Kupfervitriol erhitzt.

Das Handelsprodukt ist eine schwarze, in Wasser mit grüner Farbe lösliche Masse. Auf Zusatz von Salzsäure zur wässrigen Lösung scheidet sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung Schwefel ab. Baumwolle wird in einem kochsalzhaltigen (10% NaCl) Bade kochend in grünen Tönen angefärbt.

Kyrogenbraun (B. A. S. F.)¹⁾ ist ein schwarzes Pulver, welches sich in Wasser sehr leicht mit braungelber Farbe auflöst. Zusatz von Natronlauge verändert die Lösung nicht, während durch Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung ein schwarzbrauner Niederschlag erzeugt wird. In konzentrierter Schwefelsäure und Alkohol ist der Farbstoff unlöslich. Färbt ungebeizte Baumwolle in der Kälte aus kochsalzhaltigem Bade dunkelbraun.

Anthrachinonschwarz (B. A. S. F.)²⁾ stellt ein blauschwarzes, in kaltem Wasser mit bläulichschwarzer Farbe leicht lösliches Pulver dar, Zusatz von Natronlauge macht die Farbe der Lösung schwarzblau. Salzsäure erzeugt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag. In konc. Schwefelsäure und in Alkohol ist der Farbstoff unlöslich.

Wird auf Baumwolle in einem Bade, das 20% Schwefelnatrium und 100% Kochsalz enthält, gefärbt. Man geht bei 60° ein, treibt allmählich zum Sieden, kocht 1 Stunde, wäscht nach dem Färben sorgfältig, hängt 1 Stunde an der Luft aus und giebt zum Schluss ein Bad von 5% Bichromat und 5% Schwefelsäure.

Um ein Schwarz zu erhalten müssen 20 — 25% des Farbstoffes angewandt werden. Die Nüance ist weniger blautichig als die mit Vidal-Schwarz erhaltene.

Immedialblau (Cassella)³⁾ ist in seiner Anwendung und in seinen Eigenschaften dem **Immedialschwarz** ähnlich. Man färbt in einem Bade mit Soda (10%), Schwefelnatrium (10%), Kochsalz (100%) und

¹⁾ Rev. M. Col. 1899, 241.

²⁾ Rev. Mat. Col. 1899, 248.

³⁾ Rev. G. Mat. Col. 1899, 282.

Farbstoff (10—20 %) eine Stunde bei 60 — 90°, spült sofort in kaltem Wasser aus, behandelt die Baumwolle mit Natriumsuperoxyd oder Wasserstoffsuperoxyd und erhält auf diese Weise sehr echte, indigoblaue Töne.

Das Handelsprodukt ist ein graues, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver; in Soda und Ammoniak ist es wenig löslich, besser in Lösungen von Natriumhydrat und Schwefelalkalien. Konc. Schwefelsäure löst den Farbstoff nicht; dagegen entwickelt sich beim Uebergiessen etwas Schwefelwasserstoff und sehr deutlich schwefelige Säure und es entsteht ein Schwefelniederschlag.

Darstellung. Erhitzen von Oxydinitrodiphenylamin mit Schwefel und Schwefelnatrium.

Thionalbraun R (Sandoz), schwarze, erbsgrosse Stücke, die sich in Wasser mit schwarzbrauner Farbe lösen. Salzsäure erzeugt in der wässrigen Lösung unter Schwefelwasserstoffentwicklung einen braunen Niederschlag. Natronlauge bewirkt keine Veränderung. Schwefelsäure giebt eine braunrothe Lösung, die sich beim Verdünnen mit Wasser unter Bildung eines Niederschlages trübt.

Giebt auf ungebeizter Baumwolle mit 3 — 5 % Soda und 50 % Kochsalz kochend gefärbt vollkommen wasch- und sehr lichtechte dunkelbraune Nüancen, die beliebig durch Uebersetzen mit basischen Farbstoffen unter Zusatz von Essigsäure und etwas Alaun in kaltem Bade nüancirt werden können.

Hierher gehören vielleicht auch:

Katigenbraun N (Bayer) und **Kaltschwarz B u. R** (Berliner Aktiengesellschaft)¹⁾. Die letzteren zwei sind schwarzbraune Pulver, welche sich wenig in kaltem, besser in heissem Wasser mit braunschwarzer (B) bzw. mit violettschwarzer Farbe auflösen. Auf Salzsäurezusatz bildet sich ein violettschwarzer Niederschlag, der durch einen Säureüberschuss braun wird (B); Marke R giebt unter gleichen Umständen einen schwarzbraunen, heller werdenden Niederschlag. Natronlauge giebt einen rothbraunen (B) oder violettschwarzen Niederschlag. Konc. Schwefelsäure erzeugt eine blaue Lösung, die durch Verdünnen mit Wasser einen braunen Niederschlag ausfallen lässt.

Mit diesen Farbstoffen kann Baumwolle aus kaltem Bade unter Zusatz von 2—5 g Glaubersalz und 5 g Seife (per Liter) gefärbt werden. Für dunklere Nüancen wendet man 5—15 g Glaubersalz und 3 g Seife an. Das Bad soll möglichst kurz sein.

Eignen sich gut zum Färben von mercerisirter Baumwolle.

Solidgrau D und S (Clayton)²⁾, schwarze, in Wasser unlösliche,

¹⁾ Rev. Mat. Color. 1899, 125.

²⁾ Rev. Génér. Mat. Color. 1900, 7.

dagegen in Schwefelnatriumlösungen lösliche Pulver. Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt eine grauschwarze bezw. blauschwarze Lösung; sind in Alkohol unlöslich.

Färben Baumwolle aus einer Schwefelnatrium-, Natriumhydroxyd- und Kochsalz-haltigen Lösung in grauen Nüancen. Durch Nachbehandlung mit Kupfervitriol und Kaliumbichromat wird die Echtheit der Färbungen erhöht.

Sulfoschwarz (Holliday)¹⁾ färbt Baumwolle aus einem mit Kochsalz und Soda versetzten Bade.

Allgemeiner Gang für die chemische Untersuchung von Farbstoffen.

Handelt es sich darum, einen technischen Farbstoff, dessen Natur unbekannt ist, zu untersuchen, so wird, ausser der Feststellung seiner Löslichkeit in Wasser oder Alkohol, ein Färbversuch stets das zunächst liegende Experiment sein²⁾. Man erkennt aus diesem einmal die Nüance und lernt ausserdem das ganze Verhalten des Körpers der Faser gegenüber kennen. Liegen über letzteres keine Angaben vor, so wird man zunächst im neutralen Bade auf Wolle zu färben versuchen. Bei allen basischen Farbstoffen, mit Ausnahme des Methylgrüns, wird sich der Farbstoff vollständig fixiren und das Bad nahezu farblos werden. Bei grünen Farbstoffen wird man besser von vornherein Seide anwenden.

Färbt sich der Farbstoff ohne Beize nicht an, so versucht man es zunächst mit verdünnter Schwefelsäure, Alaun oder Zinnchlorid. Durch diese Zusätze lassen sich sowohl die Säure- als die Alkalifarbstoffe fixiren. Die Anzahl der letzteren ist eine zu beschränkte (Alkaliblauf, Alkaligrün, Alkaliviolett), als dass ihre Erkennung Schwierigkeiten böte. Ebenso wird man Farbstoffe, welche in alkalischer Lösung die Baumwolle anfärben, und solche, welche sich nur auf metallischen Beizen fixiren, leicht herausfinden.

Gemenge verschiedener Farbstoffe charakterisiren sich gewöhnlich als solche, wenn man sie im pulverigen Zustande dünn über ein mit Wasser oder Alkohol befeuchtetes Filtrirpapier streut. Die einzelnen Gemengtheile erzeugen alsdann verschieden gefärbte Flecke auf demselben. Häufig lassen sich diese auch erkennen, wenn man einen Tropfen der Lösung auf Filtrirpapier fallen lässt. Der erzeugte Fleck ist alsdann an den Rändern anders gefärbt, als in der Mitte, weil die verschiedenen Farbstoffe das Papier ungleich durchdringen. Oder: man

¹⁾ Rev. Génér. Mat. Color. 1900, 7.

²⁾ S. S. 814.

streut den Farbstoff in eine mit kaltem Wasser gefüllte Porzellanschale: einzelne Komponenten lösen sich verschieden schnell, so dass man verschiedene Farbzonen beobachten kann.

Die wichtigeren Reagentien für die Identificirung bekannter Farbstoffe sind: concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure, Alkalilauge und Zinkstaub, und speciell für die Azofarbstoffe noch Chlorcalciumlösung.

Koncentrirte Säuren bewirken bei den meisten Farbstoffen charakteristische Farbenveränderungen.

Da viele Farbstoffe von sonst gleicher Nüance dadurch häufig ganz verschiedene Veränderungen erleiden, so ist die concentrirte Schwefelsäure ein vorzügliches Reagens zur Erkennung von Gemischen. Man giesst auf ein Porzellanschälchen einige Tropfen Schwefelsäure und streut eine kleine Menge des Farbstoffpulvers darüber. Die verschiedenen Gemengtheile verrathen sich alsdann durch Bildung verschiedenfarbiger Streifen in der Flüssigkeit, welche namentlich beim Hin- und Herneigen der Schale deutlich hervortreten. Basische Farbstoffe, welche stets in Form ihrer neutralen Salze zur Verwendung kommen, zeigen häufig ein verschiedenes Verhalten gegen Alkalien. Die Salze des Rosanilins werden z. B. unter Abscheidung der Base durch verdünnte Alkalilauge zersetzt, während dieses bei dem Safranin nicht der Fall ist.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten gegen Zinkstaub und andere Reaktionsmittel. Fast alle Farbstoffe werden durch diese entfärbt, doch ist der dabei stattfindende Process ein sehr verschiedener. Während z. B. die ganze Klasse der Azokörper völlig gespalten wird, so dass sich aus den Zersetzungsprodukten der Farbstoff nicht leicht wieder herstellen lässt, gehen andere in sogenannte Leukobasen über, die sich an der Luft meist wenig oxydiren, durch passende Oxydationsmittel jedoch in den ursprünglichen Körper zurückgeführt werden können. Letztere Eigenschaft zeigen sämmtliche Farbstoffe der Rosanilinreihe.

Eine dritte Klasse von Farbkörpern wird durch Reduktionsmittel ebenfalls entfärbt, die entstandene farblose Verbindung geht jedoch, namentlich in alkalischer Lösung, bei Berührung mit der Luft sehr schnell in den ursprünglichen Farbstoff über. Da diese Erscheinung der Indigoküpe völlig analog ist, so bezeichnen wir dieselbe im Nachfolgenden als „Küpenbildung“. Kocht man z. B. eine stark gefärbte alkoholische Safraninlösung unter Zusatz von Alkalilauge mit Zinkstaub, so sieht man dieselbe sich schnell entfärben. Nimmt man die Reduktion in einem Kolben vor und verstopft denselben, nachdem durch Kochen zuvor die Luft ausgetrieben wurde, so hält sich die Flüssigkeit völlig farblos, nimmt jedoch beim Herausziehen des Stopfens plötzlich wieder die ursprüngliche Färbung an. Diesen sehr eleganten Vorlesungsversuch

stellte A. W. Hofmann zuerst mit dem Magdalaroth an, derselbe lässt sich jedoch ebensogut mit dem leichter zugänglichen Safranin ausführen.

Ausser den beiden erwähnten Farbstoffen zeigt das Mauvein, Chrysanilin und das Indulin analoge Erscheinungen, in geringerem Maasse das Methylenblau.

Azofarbstoffe werden bei der Reduktion meist in der Weise gespalten, dass die beiden Stickstoffatome der Azogruppe sich auf die ursprünglichen Komponenten vertheilen und zu Amidogruppen werden. Wurde z. B. eine Diazoverbindung mit einem Phenol zu einem Azofarbstoff kombinirt, so erhält man bei der Reduktion wieder das Amin, aus welchem der Diazokörper dargestellt wurde, das zweite Stickstoffatom des letzteren findet sich aber in Form einer Amidogruppe im Phenol wieder, und man erhält so daneben ein Amidophenol, und zwar meistens das der Parastellung entsprechende. So giebt z. B. Oxyazobenzol $C_6H_5 - N = N - C_6H_4HO$, Anilin $C_6H_5NH_2$ und Paraamidophenol

$C_6H_4 \begin{array}{l} \text{NH}_2 \text{ 1} \\ \text{HO} \text{ 4} \end{array}$. Befindet sich in einem dieser Reste eine Sulfogruppe, so entstehen statt obiger Körper die entsprechenden Sulfosäuren. Dieses Verhalten der Azokörper giebt in vielen Fällen ein gutes Mittel an die Hand, um die Konstitution derselben zu ergründen, doch erfordert die Trennung dieser Spaltungsprodukte, namentlich da, wo sich in beiden Resten Sulfogruppen befinden, viel Uebung.

Man bedient sich zur Reduktion statt des Zinkstaubs besser einer sauren Zinnchlorürlösung. Dieselbe reducirt beim Erwärmen die meisten Azofarbstoffe sehr leicht. Das Zinn entfernt man mit Schwefelwasserstoff.

Basen kann man nach Zusatz von Alkalilauge mit Aether ausziehen, während die Sulfosäuren in der alkalischen Lösung bleiben. Ueber weitere Untersuchung und Trennung dieser Körper lassen sich bestimmte Regeln nicht aufstellen. Häufig wird man zur Elementaranalyse schreiten müssen, ein ander Mal genügen einige einfache Reaktionen, um zum Ziele zu gelangen.

Im Folgenden sind die meisten der im Handel vorkommenden Farbstoffe mit ihren wichtigsten Reaktionen zusammengestellt.

Uebersicht.

Farbstoff	konz. H ₂ SO ₄	10 % H ₂ SO ₄	konz. HCl
Schwarze, violette und blaue Farben.			
Indigo (Küpen-Blau) Wolle	F ²⁾ : olivgrün, nach Wasserzusatz heller blau L: erst gelb, dann olive und grün, zuletzt tief blau	keine Wirkung	F: keine Wirkung L: . . .
Blauholz mit Chrombeize Wolle	F: olivbraun L: gelb	violett	F: langsam rothviolett L: rothviolett
Blauholz mit Eisenbeize Wolle	F: olivbraun L: gelb	F: stumpf purpur L: hellroth	F: karmoisin L: karmoisin
Chromschwarz mit Indigogrund Wolle	F: schmutzig rothbraun L: schmutzig grüngelb, beim Verdünnen grün	wenig Veränderung	F: röther L: karmoisin
Alizarinschwarz mit Chrombeize Wolle	F: wenig Veränderung L: schmutzig grau	. . .	F: wenig Veränderung L: schmutzig rosa
Diamantschwarz mit Chrombeize Wolle	F: grüner L: blaugrün, b. Verd. violett	. . .	F: dunkel blaugrün L: farblos
Gallein mit Chrombeize Wolle	F: dunkelbraun L: bräunlich	rothviolett	F: dunkelroth L: bernsteingelb
Galloycyanin mit Chrombeize Wolle	F: blauer L: tief blau, beim Verd. rosa	F: wenig Wirkung L: schwach violett	F: violett L: violett
Cölestinblau B mit Chrombeize Wolle	F: beinahe entfärbt L: lebhaft blau	röther	F: rothviolett L: rothviolett
Alizarinblau S mit Chrombeize Wolle	F: grüner L: tief grünblau	keine Veränderung	F: röther L: hellroth
Brillant-Alizarinblau mit Chrombeize Wolle	F: grüngelb, b. Verdünnen violett bis blau L: grün	. . .	F: lebhaft grün, b. Verdünnen violett L: . . .
Alizarinindigoblan m. Chromb. Wolle	F: dunkler L: dunkel rothblau	. . .	F: etwas dunkler L: rosa
Alizarinecyanin R mit Chrombeize Wolle	F: tief rothblau L: tief blau, beim Verdünnen violett	dunkler	F: röther L: hellblau
Chromblau mit Chrombeize Wolle	F: karmoisin L: schmutzig marron	. . .	F: karmoisin L: rosa
Chromviolett (Bayer) m. Chromb. Wolle	F: orange gelb L: gelb	. . .	F: lebhaft karmoisin L: rosa
Chrompatentschwarz TG m. Chrombeize Wolle	F: dunkelgrün, dann braun L: roth	keine Veränderung	F: dunkelroth L: schwach rosa
Chrompatentschwarz BT m. Chrombeize Wolle	F: grün, dann roth L: grün, dann roth	keine Veränderung	F: schwach blau L: schwach rosa
Chrompatentschwarz TR m. Chrombeize Wolle	F: grün, dann braun L: grün, dann braun	keine Veränderung	dunkelblau
Chrompatentschwarz T mit Chrombeize Wolle	dunkelgrün	keine Veränderung	blaugrün
Azofarbschwarz 3 BL mit Chrombeize Wolle	karmiroth	keine Veränderung	F: röthlich L: rosa

10 % HCl	HNO ₃ s = 1,40	NH ₃ s = 0,91	10 % NaOH	NaCl ₂ + HCl
—	gelb mit grünem Rand	F: keine Wirkung L: . . .	F: keine Wirkung L: . . .	beim Erwärmen Faser heller, Lösung grüngelb
—	orange mit rothem Rand	F: langsam violett L: . . .	F: violett L: violett	erst purpur, dann braun
—	gelborange	F: langsam violett L: . . .	F: violett L: violett	erst purpur, dann braun
—	gelb mit rothem Rand	F: röther L: . . .	F: röther L: . . .	wenig Veränderung
—	olivebraun	F: grünblau L: . . .	F: dunkel grünblau L: . . .	schmutzig olivegelb
—	dunkelroth	F: . . . L: blaugrau	F: dunkler L: blaugrau	entfärbt
—	gelb	F: keine Veränderung L: . . .	F: etwas blauer L: . . .	braunroth
—	rothbraun	F: . . . L: . . .	F: schmutzig purpur L: . . .	. . .
—	gelb	F: wenig Wirkung L: . . .	F: entfärbt L: . . .	entfärbt
—	gelb mit violettem Rand	F: wenig Wirkung L: . . .	F: blaugrün L: farblos	dunkel stumpfviolett
—	gelb	F: grünblau L: . . .	F: grünblau L: farblos	entfärbt
—	schmutzig gelb m. violettem Rand	F: grüner L: . . .	F: grüner L: farblos	. . .
—	schmutzig grün	F: . . . L: . . .	F: grüner L: . . .	röther
—	grüngelb	. . .	. . .	etwas grüner
—	gelb mit rothem Rand	F: heller L: . . .	F: beim Stehen heller L: . . .	. . .
keine Veränderung	braunroth	keine Veränderung	dunkelblau	entfärbt
keine Veränderung	braun	keine Veränderung	schwach blau	entfärbt
keine Veränderung	braun	geringe Veränderung	roth-violett	entfärbt
keine Veränderung	braunroth	keine Veränderung	schwach blau	entfärbt
keine Veränderung	blauschwarz	grünlich	blau	hellgrün

¹⁾ Die Tabellen sind von Herrn L. Veillon, Assistent am chem.-techn. Laboratorium des Seide, Baumwolle, dann die direktziehenden (für W., S., B.) aufgezählt. Zur Prüfung auf der und versetzt mit ca. 1 ccm Reagenslösung. Die Angaben der Tabellen beziehen sich auf die den Reagentien eintraten.

²⁾ Abkürzungen: F = Faser, L = Lösung.

eidg. Polytechnikums zusammengestellt worden, zuerst sind die Beizenfarbstoffe (für Wolle, Faser) bringt man kleine Abschnitte des gefärbten Gewebes oder Garnes in Porzellanschälchen Erscheinungen, welche sofort oder doch nur sehr kurze Zeit nach dem Zusammenbringen mit

Farbstoff	konz. H ₂ SO ₄	10 % H ₂ SO ₄	konz. HCl
Seidengrau O, wassereicht Seide	gelbgrün	keine Veränderung	grünlich
Seidengrau R Seide	gelbgrün	keine Veränderung	grünlich
Helvetiablau Seide	roth	keine Veränderung	grünblau
Capriblau Seide	grün	färbt roth ab	roth
Patentblau Seide	grün, dann gelb	grün	gelb
Patentblau A Seide	grün, dann gelb	geringe Veränderung	grün, dann gelb
Patentblau N Seide	grün, dann braungelb	grün	grün, dann gelb
Patentblau V Seide	grün, dann braungelb	grün	grün, dann gelb
Chrompatentschwarz TG Wolle	F: grün, dann braun L: roth	dunkelbraun	F: dunkelbraun L: rosa
Chrompatentschwarz BT Wolle	F: braun L: grün, dann roth	F: geringe Veränd. L: röthlich braun	F: blau L: rosa
Chrompatentschwarz TR Wolle	F: grün, dann braun L: grün, dann braun	F: geringe Veränd. L: röthlich braun	F: braun L: rosa
Chrompatentschwarz T Wolle	grün, dann dunkelgrün	ganz geringe Veränderung	F: blaugrün L: röthlich violett
Azosaureschwarz 3 BL Wolle	karmiroth	schwach röthlich	ziegelroth
Naphtolschwarz B Wolle	F: dunkel blaugrün L: grünblau, b. Verd. violett	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: farblos
Naphtolschwarz 3 B Wolle	F: dunkel blaugrün L: grünblau	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Naphtolschwarz 6 B Wolle	F: grüner L: grünlich, b. Verd. blaviolett	wenig Veränderung	F: röther L: farblos
Naphtylaminschwarz D Wolle	F: . . . L: blauschwarz, beim Verdünnen rothviolett	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: hellgrün
Anthracitschwarz D Wolle	F: grüner L: grünlich grau	wenig Veränderung	F: violett L: . . .
Victoriaschwarz 5 G Wolle	F: . . . L: schmutzig grün	. . .	F: grüner L: farblos
Victoriaschwarz blau Wolle	F: . . . L: blaugrün	. . .	. . .
Jetschwarz R Wolle	F: tiefblau L: tiefblau	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: schwach grün
Wolfschwarz Wolle	F: . . . L: tiefblau, b. Verd. violett	. . .	F: braunpurpur L: schmutzig braun
Nyanzaschwarz B Wolle	dunkler mit Grüntich	blauer	blauviolett
Chromschwarz B Wolle	blau	geringe Veränderung	geringe Veränderung
Nerol B Wolle	blau	keine Veränderung	geringe Veränderung
Nerol BB Wolle	blau	keine Veränderung	blauer
Biebricher Patent-schwarz Wolle: blauschwarz	blaugrün	keine Veränderung	färbt schwach röthlich ab
Alizarin-Blauschwarz B Wolle	blauviolett	keine Veränderung	violett

10 % HCl	HNO ₃ s = 1,40	NH ₃ s = 0,91	10 % Na OH	Sn Cl ₂ + HCl
keine Veränderung	gelbgrün	geringe Veränderung	etwas röther	farblos
keine Veränderung	gelbgrün	geringe Veränderung	etwas röther	farblos
keine Veränd. färbt roth ab	blau	farblos	braun	färbt ab
grün, dann hellgelb	moosgrün	geringe Veränderung	heller	geringe Veränderung
grasgrün	gelb	färbt schwach ab	färbt schwach ab	blaugrün
grün, dann gelb	grün, sofort gelb	dunkler	dunkler	grün, färbt gelb ab
grün, dann gelb	grün, sofort gelb	färbt schwach ab	färbt schwach ab	grün, färbt gelb ab
grün, dann gelb	grün, sofort gelb	färbt schwach ab	färbt schwach ab	bläulich grün
keine Veränderung	röthlich gelb	röthlichblau	dunkelblau	entfärbt
keine Veränderung	braun	F: geringe Veränd. L: weinroth	F: blau L: blau	entfärbt
keine Veränderung	röthlich gelb	blauviolett	stark blauviolett	entfärbt
keine Veränderung	röthlich gelb	schwach blau	blau	entfärbt
schwach ziegelroth	rothbraun	schwach bordeauxroth	bordeauxroth	entfärbt
—	orangeroth	F: blauviolett L: violett	F: wenig Veränd. L: . . .	karmoisinroth
—	roth	F: blauviolett L: violett	F: wenig Veränd. L: . . .	stumpf karmoisin
—	roth	F: . . . L: hellblau	F: wenig Veränd. L: . . .	dunkelpurpur
—	braun	F: . . . L: hell rothviolett	F: blauer L: blau	wenig Veränderung
—	grünlich gelb m. braunem Rand	. . .	F: wenig Veränd. L: rosa	tief rothviolett
—	schmutzig roth	F: . . . L: blauviolett	F: dunkelgrün L: grün	entfärbt
—	rothgelb mit rothem Rand	F: . . . L: rothviolett	F: grüner L: schmutzig violett	. . .
—	gelb mit roth-braunem Rand	F: wenig Veränd. L: . . .	F: dunkelgrün L: . . .	heller, schliesslich farblos
—	gelb mit rothem Rand	. . .	F: allmähl. dunkel-violett L: violett	hell olivbraun, allmählich farblos
blauer	braunroth	dunkler	grauer	geringe Veränderung
geringe Veränderung	schmutzig braun	geringe Veränderung	geringe Veränderung	geringe Veränderung
keine Veränderung	braunroth	geringe Veränderung	geringe Veränderung	geringe Veränderung
keine Veränderung	braunroth	geringe Veränderung	geringe Veränderung	geringe Veränderung
keine Veränderung	braunroth	färbt blau ab	färbt bläulich ab	keine Veränderung
geringe Veränderung	braungelb	geringe Veränderung	färbt bläulich ab	F: heller L: braungelb

Farbstoff	konc. H ₂ SO ₄	10 % H ₂ SO ₄	konc. HCl
Wollschwarz 6 B Wolle	blauschwarz	keine Veränderung	Lösung rötlich
Wollschwarz 4 BF Wolle	blauschwarz	keine Veränderung	violettroth
Wolltiefschwarz 2 B Wolle	blauschwarz	keine Veränderung	violettroth
Wolltiefschwarz 3 B Wolle	blauschwarz	keine Veränderung	violettroth
Taborsschwarz X Wolle	blauschwarz	keine Veränderung	keine Veränderung
Wollgrau Wolle	F: schmutzig hellmarron L: schmutzig grau	grauviolett	F: heller L: bräunlich marron
Echtviolett, rötlich Wolle	F: dunkel schiefergrau L: blau	lebhafter	F: blauer L: hellblau
Echtviolett, bläulich Wolle	F: dunkelgrün L: dunkelgrün	lebhafter	F: dunkelblaugrün L: . . .
Victoriaviolett 4 BS Wolle	F: blauviolett L: violett	etwas röther	F: rothviolett L: rosa
Rothviolett 4 RS u. 5 RS Wolle	F: stumpf gelb L: gelb	lebhafter	F: beinahe entfärbt L: . . .
Säureviolett 2 B Wolle	F: stumpf gelb L: gelb	grünlich gelb	F: grünlich gelb L: . . .
Säureviolett 4 BN Wolle	F: rötlich gelb L: gelb	lebhafter	F: lebhaft gelb L: gelb
Formylviolett S 4 B Wolle	F: rötlich gelb L: gelb	blauer	F: rötlichgelb L: hellgelb
Formylviolett 6 B Wolle	F: hellgelbbraun L: gelb	keine Veränderung	F: gelblich grün L: gelblich grün
Echtsäureviolett 10 B Wolle	F: grün, dann grüngelb L: gelblich	lebhaft blaugrün	F: lebhaft grün, dann bernsteingelb L: gelblich
Alkaliviolett Wolle	F: lebhaft orange L: gelb	blaugrün	F: lebhaft orange L: gelb
Reginaviolett Wolle	F: braun L: schmutzig braun	blauer	F: dunkelgrau L: hellbraun
Violamin B Wolle	F: roth L: schmutzig roth	. . .	F: blauer L: rosa
Violamin B Wolle	F: lebhaft scharlach L: stumpf roth	. . .	F: blauviolett L: . . .
Indigoextract Wolle	F: olivgrün, b. Verd. blau L: grau	keine Veränderung	F: stumpfer L: hellblau
Sulfocyanin G Wolle	F: blaugrün L: hellblau	keine Veränderung	F: grün L: . . .
Sulfocyanin 3 R Wolle	F: blaugrün, b. Verd. blau L: blau	keine Veränderung	F: dunkelgrün, Farbe kehrt b. Verd. wieder L: . . .
Alkaliblan 4 B Wolle	F: lebhaft roth L: braunroth	keine Veränderung	F: röther L: hellgrün
Wasserblau Wolle	F: stumpf roth L: roth	keine Veränderung	F: lebhafter L: hellblau
Patentblau (superfein) Wolle	F: grüner, wird dunkelgelb L: . . .	lebhaft smaragdgrün	F: lebhaft gelbgrün, wird bernsteingelb L: hellgelb

10 % HCl	HNO ₃ s = 1,40	NH ₃ s = 0,91	10 % Na OH	Sn Cl ₂ + HCl
keine Veränderung	bordeauxroth	blau	blau	keine Veränderung
keine Veränderung	tief bordeaux	blau	rothstichig blau	keine Veränderung
keine Veränderung	rothbraun	blau	blau	keine Veränderung
keine Veränderung	braunroth	blau	blau	keine Veränderung
keine Veränderung	braunroth	blau	rötlich violett	farblos
—	grüngelb mit grünem Rand	F: stumpf braun L: . . .	F: stumpf hellbraun L: . . .	violett
—	orangeroth mit blauem Rand	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: blau L: schwach violett	stumpfroth
—	orangeroth mit blaugrün. Rand	. . .	F: rothblau L: . . .	stumpfroth
—	orangeroth	F: braunroth L: . . .	F: braunroth L: beim Erwärmen entfärbt	. . .
—	lebhaft gelb	F: entfärbt L: . . .	F: entfärbt L: . . .	wenig Veränderung
—	gelb mit grünblauem Rand	F: entfärbt L: . . .	F: beinahe entfärbt L: . . .	blauer
—	gelb mit grünlichem Rand	F: entfärbt, Farbe kehrt a. d. Luft wied. L: . . .	F: entfärbt L: . . .	pfaugrün
—	gelb	F: heller L: . . .	F: fast entfärbt L: . . .	lebhaft grün
grün	grün	blau	hellgrau	rothbraun
—	grün mit grün-gelbem Rand	F: . . . L: hellblau	. . .	. . .
—	gelb	F: farblos L: . . .	F: farblos L: . . .	blaugrün
—	gelb mit blau-grünem Rand	F: entfärbt L: . . .	F: entfärbt (schmutzig braun) L: . . .	viel blauer
—	stumpf scharlach	F: . . . L: rosa	F: kirschroth L: . . .	blauer
—	lebhaft scharlach	F: röther L: rosa	F: rothviolett L: . . .	. . .
—	gelb mit grünem Rand	F: grün L: hellgelb	F: gelb L: gelb	langsam entfärbt
—	bräunlich	F: keine Wirkung L: hellblau	F: keine Wirkung L: . . .	entfärbt
—	orange	F: keine Wirkung L: hellviolett	F: keine Wirkung L: . . .	entfärbt
—	grün mit dunklem Rand	F: entfärbt L: hellblau	F: purpurbraun L: . . .	. . .
—	grün	F: entfärbt L: . . .	F: hell braunroth L: . . .	wenig Veränderung
—	gelb mit grünem Rand	F: wenig Veränderg. L: farblos	F: grüner L: hellblau	zuerst lebhaft grün, dann hellgelb

Farbstoff	konz. H ₂ SO ₄	10% H ₂ SO ₄	konz. HCl
Cyanin B Wolle	F: grün, wird schmutzig gelb L: . . .	lebhaft grünblau	F: lebhaft grünblau, wird gelb L: . . .
Echtsäureblau B Wolle	F: hellbraun, b. Verd. blau L: hellbraun, b. Verd. hellblau	wenig Veränderung	F: gelb, beim Verdünnen blau L: . . .
Thiokarmin R Wolle	F: dunkelgrün L: schmutzig grün, beim Verdünnen blau	. . .	F: blaigrün L: blaigrün
Indulin NN (wasser- löslich) Wolle	F: lebhafter und röther L: blau, beim Verd. violett	wenig Veränderung	F: lebhafter L: hellblau
Nigrosin (wasserlös- lich) Wolle	F: dunkelviolet	. . .	F: dunkler L: rötlich blau
Naphtazinblau Wolle	F: grünblau L: blaigrün, b. Verd. rothblau	wenig Veränderung	F: . . . L: blau
Naphtylblau Wolle	F: grün L: wenig Veränderung	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Naphtylviolet Wolle	F: grün L: wenig Veränderung	röther	F: röther L: . . .
Methylviolet B Wolle	F: orange, Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: gelb	F: blaigrün L: grünblau	F: orange, Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: gelb
Methylviolet 6 B Wolle	F: orange, b. Verd. lebhaft blau. L: gelb, b. Verd. lebhaft blau	grünblau	F: orange L: gelb
Krystallviolet Wolle	F: orange, b. Verd. grün bis violett L: orange, beim Verd. grün	dunkelgrün	F: orange L: gelb
Aethylviolet Wolle	F: orange, beim Verd. grün bis violett L: gelb, b. Verd. gelb	F: dunkelolivgrün L: gelb	F: orange L: gelb
Victoriablau B Wolle	F: roth, Farbe kehrt beim Verd. wieder L: roth	F: keine Verände- rung L: gelblich	F: roth, Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: roth
Victoriablau 4 R Wolle	F: roth, Farbe kehrt beim Verd. wieder L: roth	keine Veränderung	F: roth, Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: roth
Nachtblau Wolle	F: roth L: roth	F: grün L: gelb	F: lebhaft roth L: roth
Methylenblau 4 B Wolle	F: olivgrün L: grün	F: wenig Veränderg. L: hellblau	F: heller L: blau
Teluidinblau Wolle	F: dunkelolivgrün L: grünlich	F: keine Wirkung L: hellblau	F: geringe Veränderung L: blau
Nilblau Wolle	F: roth L: braun	F: grüner L: hellgelb	F: grüngelb L: grüngelb
Neutralblau Wolle	F: orange L: gelb	lebhaft grün	F: lebhaft orange L: gelb
Basler Blau Wolle	F: olivgrün L: gelb	. . .	F: röther, b. Verdünnen blau L: rothviolet
Indazin Wolle	F: schmutzig dunkelgrün L: . . .	F: wenig Veränderg. L: schwach rothblau	F: dunkler L: blau
Metaphenylenblau B Wolle	F: schmutzig grau L: . . .	. . .	F: . . . L: blau
Paraphenylenblau Wolle	F: dunkler L: blau	. . .	F: dunkler L: blau

10% HCl	HNO ₃ s = 1,40	NH ₃ s = 0,91	10% Na OH	Sn Cl ₂ + HCl
—	gelb mit grünem Rand	F: lebhafter L: schwach blau	F: olivgrün L: . . .	. . .
—	gelbgrün	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: hellblaigrün L: farblos	grün
—	grün mit hellerem Rand	F: etwas dunkler L: . . .	F: dunkler L: . . .	etwas grüner
—	dunkelviolet	F: wenig Veränderg. L: farblos	F: rothviolet L: farblos	wenig Veränderung
—	. . .	F: marron L: . . .	F: schmutzig marron L: . . .	. . .
—	dunkelviolet	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: dunkler L: . . .	stumpfer
—	braunroth	F: stumpfer L: . . .	F: stumpfer L: . . .	keine Wirkung
—	dunkelroth	F: keine Wirkung L: . . .	F: grauer L: . . .	keine Wirkung
—	gelb mit grünem Rand	F: beinahe entfärbt L: . . .	F: entfärbt langsam L: . . .	blaigrün
—	gelb	F: viel heller L: farblos	F: viel heller L: farblos	blau
—	gelb mit dunklerem Rand	F: heller L: . . .	F: heller L: . . .	dunkelgrün
—	gelb mit orangem Rand	F: blauer L: . . .	F: blauer L: . . .	grün
—	grüngelb mit rothem Rand	F: schmutzig violett L: farblos	F: dunkel marron L: farblos	dunkler
—	grüngelb mit braunem Rand	F: geringe Veränderg. L: . . .	F: rötlich violett L: . . .	. . .
—	roth mit grünem Rand	F: grau L: . . .	F: rötlich braun L: . . .	grüner
—	grün	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: stumpfblauviolett L: . . .	entfärbt
—	olivgrün	. . .	F: stumpf karmoisin L: . . .	entfärbt
—	braungelb mit grünem Rand	F: dunkelviolet L: . . .	F: tief karmoisin L: . . .	. . .
—	grün mit gelb- orangem Rand	F: lavendel L: . . .	F: viel heller L: . . .	grün
—	blauroth	F: keine Veränderg. L: hellblau	F: dunkler L: . . .	lebhafter
—	marron mit grünlichem Rand	. . .	F: röther L: . . .	. . .
—	stumpf grün	. . .	F: stumpfer L: . . .	. . .
—	grüngelb	F: violett L: . . .	F: purpur L: . . .	heller

Farbstoff	konc. H ₂ SO ₄	10 % H ₂ SO ₄	konc. HCl
Indaminblau BWolle	F: viel dunkler L: lebhaft blau	dunkler	F: dunkler L: lebhaft blau
Indoibnblau Wolle	F: dunkel olivgrün, beim Verd. blauviolett L: olivgrün	...	F: blaugrün L: schieferfarbig
Lanacylblau BB Wolle	grün	geringe Veränderung	violettroth
Wollviolett S Wolle	roth	geringe Veränderung	roth
Delphinblau B Wolle	rothviolett	keine Veränderung	roth
Nespatentblau Wolle	grüngelb	geringe Veränderung	farblos
Cyanol extra Wolle	grün, dann heller, zuletzt gelb	keine Veränderung	grün, dann gelb werdend
Alizarin-Saphirol B Wolle	gelbbraun	keine Veränderung	braungelb
Chromazonblau Wolle	geringe Veränderung	geringe Veränderung	roth
Wollblau BB Wolle	grün	geringe Veränderung	gelb
Wollblau R Wolle	grün	geringe Veränderung	gelb
Erioglaucin Wolle	geringe Veränderung	geringe Veränderung	gelb
Eriocyanin Wolle	geringe Veränderung	keine Veränderung	gelbgrün
Lanacylmarineblau Wolle	F: dunkelgrün L: dunkelgrün	keine Veränderung	F: röthlicher L: röthlich
Janusblau G Baum- wolle, Wolle, Seide	schmutzig gelblich grün	keine Veränderung	dunkelgrün
Janusblau R Baum- wolle, Wolle, Seide	schmutzig gelblich grün	keine Veränderung	dunkelgrün
Janusdunkelblau R Wolle	gelbgrün	etwas violett	grünstichig blau
Janusdunkelblau B Wolle	gelbgrün	schwach violett	grünstichig blau
Nigrosin (spritlös- lich) Wolle	F: dunkelgrünlich schiefer L: dunkelgrün	...	F: dunkelschiefer L: ...
Indol-Blau auf Tan- nin-Antimon Baumwolle	dunkelgrün	keine Veränderung	blaugrün
Janusdunkelblau R Baumwolle	gelbgrün	keine Veränderung	grünstichig blau
Janusdunkelblau B Baumwolle	gelbgrün	keine Veränderung	grünstichig blau
Nigrisin Baumwolle	F: grünoliv L: grünlich	wenig Veränderung	F: bräunlich L: ...
Meldolablau Baum- wolle	F: schwarz, Farbe kehrt b. Verdünnen wieder L: schwärzlich, b. Verd. blau	...	F: violettgrau L: röthlich
Prune pure Baumw.	blau	roth	blau

10 % HCl	HNO ₃ s = 1,40	NH ₃ s = 0,91	10 % Na OH	Sn Cl ₂ + HCl
—	stumpf grün	...	F: purpur L: ...	...
—	lebhaft grüngelb	...	F: b. Stichen violett L: rosa	grüner
keine Veränderung	braungelb	geringe Veränderung	roth	langsam schwächer
roth	gelb	geringe Veränderung	violetter	langsam schwächer
keine Veränderung	braun	violetter	violetter	etwas schwächer
grünlicher	grün, sofort gelb	geringe Veränderung	färbt schwach ab	geringe Veränderung
grün	gelb	dunkler, blau abfärbend	schmutzig grün	dunkelgrün
keine Veränderung	grün	färbt schwach ab	färbt schwach ab	geringe Veränderung
geringe Veränderung	braun	geringe Veränderung	violetter	schwächer
geringe Veränderung	braungelb	schwächer	schwächer	dunkler m. Grünstich
geringe Veränderung	braungelb	geringe Veränderung	geringe Veränderung	dunkler m. Grünstich
geringe Veränderung	rothgelb	färbt blau ab	Stich ins Grüne	grüner
geringe Veränderung	rothgelb	lebhafter	geringe Veränderung	geringe Veränderung
F: röthlicher L: farblos	dunkelgelb	F: blau L: blau	F: dunkelrothbraun L: röthlich	entfärbt
keine Veränderung	blaugrün	keine Veränderung	keine Veränderung	Baumwolle: farblos, Wolle: farblos, Seide: blaugrün, etwas geschwächt
keine Veränderung	Baumwolle: gelb- grün Wolle: gelbgrün Seide: bläulich grün	keine Veränderung	keine Veränderung	Baumwolle: farblos, Wolle: farblos, Seide: blaugrün, etwas geschwächt
keine Veränderung	dunkelgrün	keine Veränderung	keine Veränderung	hell rothbraun
keine Veränderung	dunkelgrün	keine Veränderung	keine Veränderung	hell rothbraun
—	...	F: braun L: grau	F: purpurbraun L: ...	...
keine Veränderung	gelbgrün	violett	färbt bräunl. gelb ab	färbt röthlich ab
keine Veränderung	dunkelgrün	F: geringe Veränder. L: röthlich	röthlich	hellbraun
keine Veränderung	dunkelgrün	F: geringe Veränder. L: röthlich	röthlich	hellbraun
—	zuerst bräunlich, dann farblos	F: wenig Wirkung L: ...	F: bräunlich L: bräunlich	entfärbt
—	F: violett L: violett	F: dunkelrothbraun L: schwach bräun- lich	F: dunkelrothbraun L: schwach bräun- lich	zuerst grün, dann langsam entfärbt
roth	graugrün	färbt violett ab	färbt violett ab	schwach gelbgrün

Farbstoff	konz. H ₂ SO ₄	10% H ₂ SO ₄	konz. HCl
Muscarin J Baumwolle	grün	geringe Veränderung	färbt blau ab
Setoglaurin Baumwolle	braungelb	Lösung grünlich gelb	orange
Setocyanin Baumwolle	braungelb	Lösung grünlich gelb	orange
Neumethylenblau Baumwolle	moosgrün	geringe Veränderung	grün
Gallazin Baumwolle	grünlich blau	geringe Veränderung	geringe Veränderung
Coreine AB Baumwolle	bordeauxroth	färbt röthlich ab	roth
Phenocyanin Baumwolle	blaugrün	geringe Veränderung	schwächer
Diaminschwarz RO Baumwolle	F: tiefblau L: blau	keine Veränderung	F: röther L: farblos
Diaminschwarz BO Baumwolle	F: tiefblau L: blau	...	F: röther L: farblos
Diaminschwarz BO m. Phenylendiamin entwickelt Baumwolle	F: tiefblau L: ...	keine Veränderung	F: keine Veränderung L: ...
Diaminblauschwarz mit Resorcin entwickelt Baumwolle	F: dunkler L: ...	keine Veränderung	F: keine Veränderung L: ...
Diaminjetschwarz OO Baumwolle	F: tiefblau L: beim Verdünnen violett	keine Veränderung	F: keine Veränderung L: hell violett
Oxydiaminschwarz N Baumwolle	F: stumpf grünblau L: b. Verd. stumpf violett	keine Veränderung	F: keine Veränderung L: hell violett
Diazobrillantschwarz Bm.β-Naphtol entwickelt Baumwolle	F: dunkelblau L: blau	...	F: dunkelgrün L: ...
Violettischwarz Baumwolle	F: tiefblau L: blau	wenig Veränderung	F: blauer L: farblos
Columbiaschwarz R Baumwolle	F: tief rothblau L: beim Verdünnen purpur	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: ...
Columbiaschwarz FF extra Baumwolle	grünlichschwarz	keine Veränderung	blauschwarz
Benzoschwarz S extra Baumwolle	F: dunkelviolet L: violett	grüner	F: dunkelviolet L: farblos
Benzograu S extra Baumwolle	F: dunkelviolet L: grünblau	grün	F: blauer L: farblos
Benzoechtgrau Baumwolle	F: grünlich grau L: b. Verd. schmutzig purpur	...	F: dunkler L: ...
Neutralgrau G Baumwolle	schwarzgrün	violett	blau
Palatinschwarz 4 B	färbt blau ab	geringe Veränderung	färbt etwas blauviolett ab
Chromanilschwarz F Baumwolle: grauschwarz	blau	keine Veränderung	Lösung bräunlich gelb
Chromanilschwarz BF Baumwolle: grauschwarz	blauschwarz	keine Veränderung	Lösung gelb
Chromanilschwarz RF Baumwolle: grauschwarz	blauschwarz	keine Veränderung	Lösung grünlich gelb

10% HCl	HNO ₃ s = 1,40	NH ₃ s = 0,91	10% NaOH	SnCl ₂ + HCl
geringe Veränderung	violettroth	färbt schwach ab	grau	farblos
Lösung grünlich gelb	braunschwarz	beller	geringe Veränderung	orange
Lösung grünlich gelb	braunroth	dunkelgrün	braungelb	orange
geringe Veränderung	dunkelgrün	violett	roth	farblos
keine Veränderung	braungelb	geringe Veränderung	schmutzig rothviolett	schwächer
färbt röthlich ab	gelbbraun	blauer	blauer	schwächer
geringe Veränderung	braungelb	geringe Veränderung	geringe Veränderung	lebhafter
—	violett	F: wenig Veränderg. L: ...	F: rothviolett L: rosa	entfärbt
—	violett	F: wenig Veränderg. L: ...	F: röther L: rosa	entfärbt
—	...	F: keine Veränderg. L: ...	F: keine Veränderg. L: ...	entfärbt
—	...	F: keine Veränderg. L: ...	F: keine Veränderg. L: ...	entfärbt
—	dunkelgraue bis schwarze Lösung	F: röther L: blauroth	F: röther L: blauroth	entfärbt
—	rothbraun	F: röther L: hellbraun	F: beinahe entfärbt L: hellroth	entfärbt
—	purpur	F: keine Veränderg. L: ...	F: keine Veränderg. L: ...	gelb
—	rothorange	F: wenig Veränderg. L: violett	F: wenig Veränderg. L: rosa	entfärbt
—	dunkelbraun	F: wenig Wirkung L: ...	F: ... L: blausroth	beinahe entfärbt
keine Veränderung	roth	geringe Veränderung	geringe Veränderung	farblos
—	gelbroth	F: rothviolett L: rosa	F: rothviolett L: schwach roth	entfärbt
—	gelbroth	F: röther L: ...	F: rothviolett L: farblos	entfärbt
—	hellbraun	F: ... L: purpur	F: ... L: hellbraun	entfärbt
violett	blau	geringe Veränderung	geringe Veränderung	farblos
geringe Veränderung	braun abfärbend	blau	blau	geringe Veränderung
keine Veränderung	Lösung grünlich blau m. violettem Stich	geringe Veränderung	färbt ganz schwach ab	gelblich
keine Veränderung	Lösung rothbraun	färbt schwach ab	färbt ganz schwach ab	bräunlich gelb
keine Veränderung	Lösung rothbraun	färbt ganz schwach ab	färbt etwas röthl. ab	gelblich grün

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konz. HCl
Dianilschwarz G Baumwolle	blau	keine Veränderung	F: bläulich L: rötlich
Dianilschwarz R Baumwolle	blau	keine Veränderung	F: bläulich L: rötlich
Direkt-Tiefschwarz E Baumwolle	bläulich violett	keine Veränderung	färbt rötlich ab
Diazoschwarz R Baumwolle	blau	keine Veränderung	Faser blauer
Vidal-Schwarz Baumwolle	grün-schwarz	keine Veränderung	geringe Veränderung
Vidalschwarz S Baumwolle	blauschwarz	keine Veränderung	geringe Veränderung
Plutoschwarz G Baumwolle	braunschwarz	keine Veränderung	violett
Polyphenylschwarz B Baumwolle	blau	keine Veränderung	blau
Diphenylblauschwarz Baumwolle	blauer	keine Veränderung	violetter
Immedialschwarz V extra Baumwolle	blaugrau	fast keine Veränderung (bläulich)	geringe Veränderung (bräunlich)
Immedialschwarz V extra, nachbehandelt mit $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4$ Baumwolle	blaugrau	etwas bläulich	keine Veränderung
Diamineral-schwarz B Baumwolle	blauviolett	bläulich	blau
Diamineral-schwarz B nachbehandelt mit $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4$ Baumwolle	blauviolett	bläulich	blau
Sambesischwarz Baumwolle	dunkelgrün	bräunlich	braun
Sambesischwarz entw. mit Nerosen Baumwolle	blauviolett	keine Veränderung	bläulich
Sambesischwarz D Baumw.: graublau	Faser und Lösung grün mit blauem Stich	Faser rötlich violett	F: schmutzig braungelb L: bläulich
Sambesischwarz F Baumw.: graublau	blauschwarz	geringe Veränderung	F: geringe Veränderung L: schwach bläulich
Sambesischwarz BR Baumw.: graublau	grün mit bläulichem Stich	keine Veränderung	geringe Veränderung
Oxydiamin-schwarz A Baumwolle	blau	keine Veränderung	keine Veränderung
Cubus-schwarz R (Peterson) Baumwolle	blau	keine Veränderung	etwas blau
Diazoblan Baumwolle	blau	keine Veränderung	grauglau
Glycinblau Baumw.	blau	etwas blauer	violett
Azo-Schwarzblau Baumwolle	blauer	blauer	violetter
Phenaminblau Baumwolle	grün	geringe Veränderung	etwas schwächer
Erie-Blau GG Baumwolle	grünblau	keine Veränderung	grünblau

10 % HCl	HNO_3 s = 1,40	NH_4 s = 0,91	10 % Na OH	Sn Cl_2 + HCl
keine Veränderung	F: grauschwarz L: rothbraun	keine Veränderung	geringe Veränderung	farblos
keine Veränderung	grauschwarz	keine Veränderung	geringe Veränderung	schwach braungelb
keine Veränderung	braunroth	—	geringe Veränderung	bleibt lange unverändert
keine Veränderung	schmutzig rothbraun	geringe Veränderung	wird etwas violett	farblos
keine Veränderung	färbt grau ab	geringe Veränderung	färbt blaugrün ab	schmutzig gelbbraun
keine Veränderung	violett	geringe Veränderung	färbt blaugrün ab	schmutzig gelbbraun
keine Veränderung	braunroth	blauer	blauer	farblos
keine Veränderung	braunroth	blauer	blauer	farblos
keine Veränderung	grau	violetter	violetter	farblos
keine Veränderung	F: bräunlich L: bordeauxroth	keine Veränderung	keine Veränderung	entfärbt
keine Veränderung	F: braun L: bordeauxroth	keine Veränderung	schwach blau	entfärbt
schwach blau	hell rothbraun	schwach hellblau	schwach bräunlich	zuerst lila, dann entfärbt
schwach bläulich	rothbraun	hellblau	schwach blau	entfärbt
bräunlich	magenta	schwach violett	schwach blau	entfärbt
keine Veränderung	dunkel rothbraun	keine Veränderung	keine Veränderung	entfärbt
rötlich violett	blauviolett	färbt schwach graublau ab	färbt graublau ab	farblos
geringe Veränderung	blaugrün, nach einiger Zeit rothbraun	färbt bläulich ab	geringe Veränderung	farblos
geringe Veränderung	violett mit rötlichem Stich	färbt blau ab	färbt bläulich ab	schwach bläulich grün
keine Veränderung	dunkelroth	F: dunkler L: schwach blau	F: dunkler L: schwach blau	entfärbt
keine Veränderung	rothbraun	schwach violett	schwach violett	entfärbt
keine Veränderung	braunroth	geringe Veränderung	geringe Veränderung	rasch rosa werdend
etwas blauer	grün	etwas röther	etwas röther	violett, langsam entfärbend
geringe Veränderung	schmutzig braunroth	geringe Veränderung	violett-schwarz	blauviolett
geringe Veränderung	violettroth	geringe Veränderung	schwächer	farblos
keine Veränderung	braungelb	violettblau	violettblau	entfärbt

Farbstoff	konz. H ₂ SO ₄	10 % H ₂ SO ₄	konz. HCl
Trisulfonblau B Baumwolle	grünblau	geringe Veränderung	dunkler
Trisulfonblau R Baumwolle	grünblau	geringe Veränderung	dunkler
Trisulfonviolett B Baumwolle	dunkelblau	geringe Veränderung	violetter
Oxaminblau RRR Baumwolle	dunkel blaugrün	geringe Veränderung	dunkler
Oxaminviolett Baumwolle	dunkelblau	geringe Veränderung	dunkler
Sambesindigblau Baumwolle	blaugrün	keine Veränderung	F: violett L: schwach violett
Sambesindigblau m. β -Naphthol entw. Baumwolle	blaugrün	keine Veränderung	keine Veränderung
Diaminogen mit β -Naphthol Baumw.	violett-schwarz	keine Veränderung	blau
Diaminogenblau BB Baumwolle	blauviolett	keine Veränderung	F: etwas blauer L: schwach blau
Diaminogenblau BB m. β -Naphthol entw. Baumwolle	röthlich grau	keine Veränderung	F: etwas blauer L: schwach weinroth
Diamineralblau R Baumwolle	F: blaugrün L: blaugrün	etwas blauer	etwas blauer
Diamineralblau R nachbehandelt mit K ₂ Cr ₂ O ₇ Baumw.	F: blau L: blau	keine Veränderung	schwach violett
Benzoschwarzblau G Baumwolle	F: grün L: schwach blau	keine Veränderung	F: grüner L: farblos
Benzoschwarzblau R Baumwolle	F: grünblau L: blau	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Azoviolett Baumwolle	F: grünblau L: blau	blau	F: blau L: farblos
Azomauve Baumwolle	F: grünblau L: . . .	heller	F: blau L: . . .
Kongokorinth G Baumwolle	F: tiefblau L: blau	blau	F: blau L: farblos
Kongokorinth B Baumwolle	F: tiefblau L: blau	violett	F: röthlich blau L: farblos
Heliotrop 2B Baumwolle	F: violett L: violett	wenig Veränderung	F: blauer L: farblos
Diaminviolett N Baumwolle	F: grünblau L: schwach grünblau	etwas blauer	F: blauer L: farblos
Azoblau Baumwolle	F: grünblau L: blau	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Benzoazurin G Baumwolle	F: grünblau L: blau	röther	F: wenig Veränderung L: . . .
Benzoazurin 3G Baumwolle	F: grünblau L: blau	wenig Veränderung	F: dunkler L: farblos
Brillantazurin 5G Baumwolle	F: blaugrün L: hellgrün	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Sulfonazurin Baumwolle	F: violett L: violett	wenig Veränderung	F: schmutzig violett L: . . .
Diamintiefschwarz SS Baumwolle	blauschwarz	geringe Veränderung	blauviolett

10 % HCl	HNO ₃ s = 1,40	NH ₃ s = 0,91	10 % Na OH	Na Cl ₂ + HCl
keine Veränderung	röthlich	violett	violett	violett
keine Veränderung	röthlich	geringe Veränderung	violett	violett
keine Veränderung	röthlichbraun	violett	violett	schwach violett
keine Veränderung	roth	violett	violett	schwach violett
keine Veränderung	schmutzig violett	röther	röther	schwach violett
keine Veränderung	karminroth	F: geringe Veränder. L: violett	farbt röthlich ab	entfärbt
keine Veränderung	hell rothbraun	keine Veränderung	keine Veränderung	entfärbt
keine Veränderung	roth	violetter	blauer	farblos
keine Veränderung	schwach braunroth	F: geringe Veränder. L: schwach blau	F: violett L: schwach violett	entfärbt
keine Veränderung	hellbraun	F: dunkler L: schwach röthlich	F: etwas blauer L: rothviolett	entfärbt
etwas blauer	hell rothbraun	F: schwach violett L: schwach violett	F: schwach violett L: schwach violett	lila
keine Veränderung	dunkel rothbraun	keine Veränderung	schwach violett	entfärbt
—	bräunlich roth	F: keine Veränder. L: . . .	F: etwas dunkler L: farblos	entfärbt
—	hellbraun	F: violett L: schwach rosa	F: rothviolett L: farblos	entfärbt
—	roth	F: karmoisin L: . . .	F: karmoisin L: farblos	entfärbt
—	. . .	F: etwas röther L: . . .	F: röther L: . . .	entfärbt
—	braun	F: lebhafter L: rosa	F: röther L: farblos	entfärbt
—	braun	F: viel röther L: rosa	F: viel röther L: farblos	entfärbt
—	rothorange	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: karmoisin L: farblos	entfärbt
—	braun	F: röther L: . . .	F: röther L: farblos	entfärbt
—	orange	F: rothviolett L: rosa	F: fuchsinroth L: rosa	entfärbt
—	hellbraun	F: rothviolett L: rosa	F: karmoisin L: schwach rosa	entfärbt
—	orange	F: violett L: rosa	F: rothviolett L: rosa	entfärbt
—	karmoisin	F: rothviolett L: farblos	F: rothviolett L: farblos	entfärbt
—	gelb	F: keine Veränderg. L: . . .	F: keine Veränderg. L: . . .	entfärbt
geringe Veränderung	braunroth	dunkler	violett	farblos

Farbstoff	konc. H ₂ SO ₄	10 % H ₂ SO ₄	konc. HCl
Diaminblau 3 R Baumwolle	F: grünblau L: blau	wenig Veränderung	F: dunkler L: farblos
Diaminblau od. Benzoblan, BX, 2B, 3 B Baumwolle	F: grünblau L: blau	röther	F: violett L: farblos
Diaminblau 6 G Baumwolle	F: schmutzig olivgrün L: . . .	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Chicagoblau B Baumwolle	F: grünblau L: grünblau b. Verd. violett	keine Veränderung	F: keine Veränderung L: . . .
Gelbe und orange Farben.			
Gelbholz m. Chrombeize Wolle	F: dunkelgelb, rothbraun werdend L: gelb	wenig Veränderung	lebhafter
Quercitron mit Chrombeize Wolle	F: grüngelb, braun werdend L: gelb	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: gelb
Wau mit Zinnbeize Wolle	F: dunkler L: gelb	. . .	F: heller und lebhafter L: gelb
Kreuzbeeren mit Zinnbeize Wolle	F: braun L: gelb	wenig Veränderung	F: sehr wenig Veränder. L: gelb
Fisetholz m. Chrombeize Wolle	F: orange, b. Stehen gelb L: gelb	. . .	F: dunkler L: gelb
Curcuma Wolle	rothbraun	. . .	F: terracotta, braun werd. L: hellroth
Galloflavin mit Chrombeize Wolle	missfarbig	wenig Veränderung	F: grüner L: hellgelb
Alizarin gelb A mit Chrombeize Wolle	F: stumpf dunkelgelb L: schwach gelb	. . .	F: wenig Veränderung L: . . .
Walkgelb mit Chrombeize Wolle	F: lebhaft rothorange L: rothorange, beim Verdünnen hellgelb	keine Veränderung	F: karmoisin L: rothorange
Anthracengelb mit Chrombeize Wolle	F: stumpf dunkelmarron L: schmutzig braunmarron	viel dunkler, (braun)	F: sehr dunkel purpur L: . . .
Flavazol m. Chrombeize Wolle	F: lebhaft scharlach L: orange	scharlach	F: karmoisin L: gelb
Diamantgelb G mit Chrombeize Wolle	F: dunkel orangeroth L: . . .	hell rothbraun	F: dunkel orangeroth L: hellgelb
Patentfustin mit Chrombeize Wolle	F: braunroth L: roth	dunkler	F: braunroth L: schwach gelb
Alizarinorange mit Chrombeize Wolle	F: dunkler L: hellbraun	F: wenig Veränderg. L: etwas dunkler	F: heller L: gelb
Tuehorange mit Chrombeize Wolle	F: dunkel violett L: tief violett	dunkler	F: dunkel violett L: . . .
Beizengelb Wolle	roth	keine Veränderung	rothbraun
Jannsgelb R Baumwolle, Wolle, Seide	kirschroth	keine Veränderung	roth
Pikrinsäure Wolle	F: missfarbig, Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: beim Verdünnen gelb	F: wenig Veränderg. L: hellgelb	F: entfärbt L: . . .
Naphtolgelb Wolle	F: entfärbt L: . . .	heller	F: entfärbt L: . . .
Naphtolgelb S Wolle	F: brauner L: farblos	heller	F: entfärbt L: . . .

10 % HCl	HNO ₃ s = 1,40	NH ₃ s = 0,91	10 % Na OH	Sn Cl ₂ + HCl
—	orange gelb	F: rothviolett L: rosa	F: fuchsianroth L: rosa	entfärbt
—	hellbraun	F: violett L: farblos	F: rothviolett L: farblos	entfärbt
—	gelb	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: röther L: farblos	hell violett
—	hellroth	F: keine Wirkung L: . . .	F: wenig Wirkung L: . . .	entfärbt
—	dunkelbraun	dunkler	F: etwas dunkler L: schwach gelb	lebhafter
—	gelb	F: brauner L: gelb	F: etwas dunkler L: gelb	wenig Veränderung
—	hellbraun	braun	F: orange L: gelb	röther
—	gelb	brauner	F: brauner L: gelb	lebhafter
—	braungelb	F: orange L: gelb	F: rothbraun L: gelb	gelber
—	gelb	F: scharlach L: orange	F: scharlach L: orange	rothbraun
—	stumpf gelb	F: wenige Veränder. L: farblos	F: etwas dunkler L: hellgelb	heller
—	grüngelb	F: dunkler L: . . .	F: dunkler L: . . .	. . .
—	orange	F: röther L: . . .	F: brauner L: lebhaft gelb	entfärbt
—	orange gelb mit dunkel- purpurnem Rand	F: etwas dunkler L: . . .	F: dunkler L: . . .	. . .
—	lebhaft scharlach	keine Veränderung	keine Veränderung	scharlach
—	lebhaft orangeroth	F: etwas dunkler L: . . .	F: etwas dunkler L: . . .	hell rothbraun
—	stumpf roth	F: dunkelbraun L: hellbraun	F: dunkelbraun L: hellbraun	terracotta
—	schmutzig gelb	F: röther L: . . .	F: röther L: . . .	wenig Wirkung
—	schmutzigroth m. dunkelviol. Rand	F: etwas dunkler L: hellrosa	F: dunkler L: . . .	. . .
röther	braunroth	geringe Veränderung	orange	röther
keine Veränderung	kirschroth	färbt schwach gelb ab	roth	Baumwolle: farblos, Wolle: gelblich, Seide: gelblich
—	strohgelb	F: orange L: gelb	F: orange L: gelb	heller
—	. . .	F: blasser L: gelb	F: wenig Veränder. L: gelb	entfärbt
—	brauner	F: lebhafter L: gelb	F: wenig Veränder. L: gelb	entfärbt

Farbstoff	konz. H ₂ SO ₄	10 % H ₂ SO ₄	konz. HCl
Aurantia Wolle	F: entfärbt L: . . .	heller	F: entfärbt L: . . .
Echtgelb G Wolle	F: lebhaft terracotta L: gelb	F: orange, b. Stehen lebhaft scharlach L: rosa	F: scharlach L: roth
Azoflavin Wolle	F: rothviolett L: . . .	dunkler	F: rothviolett L: karmoisin
Metanilgelb Wolle	F: dunkel purpur L: . . .	braunroth, Purpur werdend	F: lebhaft purpur L: röthlich purpur
Jaune solide N Wolle	F: schmutzig grün, beim Verdünnen violett L: beim Verdünnen violett	F: marron L: violett	F: rothviolett L: rothviolett
Methylorange Wolle	F: karmoisin L: . . .	karmoisin	F: karmoisin L: rosa
Tropaeolin 00 Wolle	F: dunkel blauviolett L: violett	dunkelmarron	F: dunkel rothviolett L: tief rothviolett
Orange II Wolle	F: lebhaft scharlach, kar- moisin werdend L: scharlach	. . .	F: scharlach bis kar- moisin L: rosa
Orange G Wolle	F: karmoisin L: roth	wenig Wirkung	F: scharlach L: rosa
Orange GT Wolle	F: lebhaft karmoisin L: karmoisin	. . .	F: lebhaft roth L: rosa
Orange R Wolle	F: karmoisin L: roth	. . .	F: scharlach L: rosa
Croceinorange Wolle	F: orangegelb L: roth	lebhafter	F: roth L: roth
Tartrazin Wolle	F: dunkler L: lebhaft gelb	keine Veränderung	F: etwas dunkler L: gelb
Walgelb O Wolle	F: dunkel karmoisin, beim Verdünnen gelb L: bläulich roth	etwas dunkler	F: stumpf karmoisin L: karmoisin
Chinolingelb Wolle	F: stumpf rothgelb L: schwach gelb	. . .	F: bernsteingelb L: schwach gelb
Uranin (Fluorescein) Wolle	F: grüngelb L: grüngelb	F: heller L: gelb	F: lebhafter L: gelb
Phosphin Wolle	F: schmutzig grüngelb L: hellgelb	orange	F: lebhafter und heller L: gelb
Chrysoidin R Wolle	F: gelbbraun L: gelb	orange	F: scharlach L: rosa
Thioflavin S Wolle	F: braun, b. Stehen farblos L: . . .	heller	F: entfärbt L: . . .
Resoflavin Wolle	F: unverändert L: schmutzig gelbgrün	unverändert	heller
Pyraminorange 3 G Wolle	gelbbraun	bräunlich	braun
Pyraminorange Baumwolle	braungelb	keine Veränderung	röther
Phenoflavin DFL Wolle	braungelb	keine Veränderung	roth
Akridingelb Wolle	grüngelb	geringe Veränderung	roth
Akridinorange Wolle	grüngelb	röther	grüngelb

10 % HCl	HNO ₃ s = 1,40	NH ₃ s = 0,91	10 % Na OH	Su Cl ₂ + HCl
—	. . .	F: orange L: . . .	F: orangeroth L: . . .	. . .
—	gelb, m. lebhaft rothem Rand	F: wenig Wirkung L: gelb	F: dunkler L: gelb	entfärbt
—	roth mit purpurem Rand	F: wenig Wirkung L: . . .	F: grüner u. dunkler L: . . .	heller
—	roth mit purpurem Rand	F: wenig Wirkung L: . . .	F: lebhafter L: . . .	braun, purpur werdend
—	gelb mit orange und marron Rand	F: lebhafter L: . . .	. . .	. . .
—	gelb mit karmoisin Rand	F: keine Wirkung L: . . .	F: wenig Wirkung L: . . .	. . .
—	roth mit marron Rand	F: lebhafter L: . . .	F: lebhafter L: . . .	dunkler
—	gelb mit scharlach Rand	F: dunkler L: hellorange	F: stumpf scharlach L: . . .	. . .
—	gelb mit rothem Rand	F: keine Wirkung L: . . .	F: terracotta L: . . .	entfärbt
—	. . .	. . .	F: dunkler L: . . .	. . .
—	gelb mit rothem Rand	. . .	F: terracotta L: . . .	. . .
—	. . .	F: etwas dunkler L: . . .	F: brauner L: . . .	entfärbt
—	orange	F: lebhafter L: hellgelb	F: röther L: lebhaft gelb	heller, langsam entfärbt
—	roth mit tief- marron Rand	F: lebhafter L: . . .	F: . . . L: . . .	entfärbt
—	. . .	F: keine Veränderg. L: . . .	F: stumpfer L: . . .	etwas lebhafter
—	wenig Veränder.	F: röther L: tiefgelb m. stark. grüner Fluorescenz	F: orangegelb L: gelb mit starker Fluorescenz	wenig Veränderung
—	wenig Veränder.	F: wenig Veränder. L: . . .	F: gelb L: . . .	beinahe entfärbt
—	orangeroth	F: gelber L: . . .	F: tiefer L: . . .	orange
—	. . .	F: heller L: . . .	F: viel heller beim Stehen farblos L: . . .	lebhafter
unverändert	rothbraun	unverändert	fast entfärbt	hellgelb
gelbbraun	dunkel rothbraun	unverändert	röther	entfärbt
keine Veränderung	blau	lebhafter	lebhafter	röthlich, fast farblos
röther	roth	röther	röther	schwächer
geringe Veränderung	braun	geringe Veränderung	schwach gelb	röther
roth	gelb	grünlich gelb	grünlich gelb	gelblich abfärbend

Farbstoff	konc. H ₂ SO ₄	10 % H ₂ SO ₄	konc. HCl
Benzoflavin Baum- wolle	F: viel heller L: . . .	keine Wirkung	F: orange L: . . .
Auramin O Baum- wolle	F: olivgelb L: beim Verdünnen gelb	heller	F: heller L: . . .
Auramin G Baum- wolle	F: braun L: beim Verdünnen gelb	heller	F: entfärbt L: . . .
Thioflavin T Baum- wolle	F: hellroth L: farblos	orange	F: heller L: gelb
Neuphosphin G Baumwolle	brauner	keine Veränderung	brauner
Rheonin A Baum- wolle	gelblichgrün	keine Veränderung	schmutzig braunroth
Tanninorange R Baumwolle	roth	F: röther L: hell gelbroth	blaustrichig roth
Tanninorange B Baumwolle	rothviolett	färbt orange ab	tiefroth
Chrysamin G Baum- wolle	F: karmoisin L: rothviolett	blasser	F: stumpf karmoisin L: farblos
Chrysamin R Baum- wolle	F: rothviolett L: . . .	heller	F: blauviolett L: . . .
Kresotingelb G Baumwolle	F: rothviolett L: violett	gelb	F: rothviolett L: farblos
Diamingelb N Baumwolle	F: rothviolett L: violett	heller	F: rothviolett L: . . .
Karbazolgelb Baum- wolle	F: dunkel grünblau L: blan	olivgrün	F: stumpf violett L: farblos
Brilliantgelb Baum- wolle	F: rothviolett L: roth	brauner	F: rothviolett L: . . .
Chrysofenin Baum- wolle	F: rothviolett L: violett	wenig Veränderung	F: violett L: farblos
Hessisch Gelb Baumwolle	F: karmoisin L: . . .	blasser	F: grau L: . . .
Curcumin S Baum- wolle	F: rothbraun L: . . .	heller	F: stumpfer L: . . .
Thiazol- od. Clayton- Gelb Baumwolle	F: bräunlich L: farblos	orange	F: orange L: farblos
Primulin Baumwolle	F: stumpfer L: hellgelb	orange	F: orange L: gelb
Primulin m. Resorcin entw. Baumwolle	F: karmoisin L: roth	röther	F: dunkelroth L: roth
Alkaligelb R Baum- wolle	roth	orange	braunroth
Oriol Baumwolle	roth	geringe Veränderung	roth
Alizarin gelb A Baumwolle	schmutzig gelbgrün	keine Veränderung	schwächer
Direktgelb R Baum- wolle	roth	keine Veränderung	schmutzig gelbbraun
Diamingoldgelb Baumwolle	violett	keine Veränderung	violett
Diaminechtgelb A Baumwolle	roth	keine Veränderung	braungelb
Mimosa Baumwolle	F: stumpf dunkelgelb L: . . .	orange	F: orange L: . . .

10 % HCl	HNO ₃ s = 1,40	NH ₃ s = 0,91	10 % Na OH	Sn Cl ₂ + HCl
—	. . .	F: heller L: . . .	F: heller L: . . .	entfärbt
—	bräunlich	F: heller L: . . .	F: heller L: . . .	entfärbt
—	strohgelb	F: röther L: hellbraun	F: beinahe entfärbt L: hellroth	entfärbt
—	braun	F: keine Wirkung L: . . .	F: keine Wirkung L: . . .	braun
röther	braunroth	geringe Veränderung	dunkler	farblos
geringe Veränderung	schmutzig gelb- grün	geringe Veränderung	heller	schwächer
F: röther L: hell gelb- roth	gelblicheres orange	keine Veränderung	F: keine Veränderg. L: schwach gelbroth	entfärbt
geringe Veränderung	roth	brauner	brauner	langsam farblos
—	violettbraun	F: orange L: . . .	F: orange L: . . .	entfärbt
—	. . .	F: orange L: . . .	F: rosa L: . . .	entfärbt
—	violett	F: orange L: farblos	F: roth L: rosa	entfärbt
—	violett	F: orange L: farblos	F: rothorange L: schwach rosa	entfärbt
—	karmoisin	F: etwas röther L: farblos	F: rothorange L: rosa	entfärbt
—	dunkelpurpur	F: scharlach L: rosa	F: scharlach L: rosa	entfärbt
—	violett	F: keine Veränderg. L: . . .	F: keine Veränderg. L: . . .	entfärbt
—	stumpf karmoisin	F: orange L: . . .	F: scharlach L: . . .	entfärbt
—	. . .	F: röther L: . . .	F: röther L: . . .	. . .
—	entfärbt	F: orange L: farblos	F: scharlach L: farblos	entfärbt
—	gelb	F: keine Wirkung L: . . .	F: orange L: . . .	gelb
—	dunkelroth	F: dunkler L: . . .	F: dunkel karmoisin L: . . .	dunkelroth
orange	gelbroth	lebhafter	roth	fast farblos
geringe Veränderung	roth	orange	roth	fast farblos
keine Veränderung	gelblich	brauner	brauner	farblos
keine Veränderung	schmutzig gelb- braun	lebhafter	röther	gelblich, fast farblos
keine Veränderung	rothviolett	geringe Veränderung	geringe Veränderung	farblos
keine Veränderung	braungelb	röther	röther	schwächer
—	. . .	F: orange L: . . .	F: orangeroth L: . . .	. . .

Farbstoff	konz. H ₂ SO ₄	10% H ₂ SO ₄	konz. HCl
Kongoorange R Baumwolle	F: tief blau L: blau	braun	F: violett L: . . .
Benzooorange R Baumwolle	F: blau L: blau	grünblau	F: blau L: farblos
Toluylenorange R Baumwolle	F: braun L: braun	roth	F: dunkelroth L: . . .
Mikadoorange Baumwolle	F: blau L: . . .	gelber	F: hellolive L: . . .
Dianilgelb R Baum- wolle	bräunlich	orange	hellgelb
Grüne Farben.			
Alizarin grün mit Chrombeize Wolle	F: tief blau L: blau	etwas blauer	F: röther L: rosa
Diamantgrün mit Chrombeize Wolle	F: blauer L: grünblau	lebhafter	F: blauer L: schwach gelb
Azogrün mit Chrom- beize Wolle	F: hellbraun L: schmutzig gelb	. . .	F: hellbraun L: schmutzig gelb
Gambin mit Eisen- beize Wolle	F: stumpf olivgrün L: braun	keine Wirkung	F: oliv L: lebhaft gelb
Dioxin mit Eisen- beize Wolle	F: sehr dunkelgrün L: grünschwarz, beim Ver- dünnen gelb	dunkler	F: dunkel rothbraun L: rothbraun
Janusgrün GG Baum- wolle, Wolle, Seide	moosgrün	blau	grün
Janusgrün B Baum- wolle, Wolle, Seide	moosgrün	keine Veränderung	grün
Wollgrün S Wolle	gelbgrün	keine Veränderung	braungelb
Walkgrün	gelb	keine Veränderung	fast farblos
Gallanilgrün	bordeauxroth	keine Veränderung	violettroth
Naphtolgrün Wolle	dunkel blaugrün, allmählich zerstört	keine Veränderung	schwach blau
Chrompatentgrün A Wolle	dunkelgrün, allmählich zerstört	keine Veränderung	F: geringe Veränderung L: schwach violett
Lichtgrün (gelblich) Wolle	F: orange L: gelb	lebhafter	F: orange L: schwach gelb
Lichtgrün (bläulich) Wolle	F: rothbraun L: schmutzig gelb	. . .	F: braun L: hellbraun
Guineagrün Wolle	F: gelbbraun L: . . .	. . .	F: gelbgrün L: . . .
Echtgrün (bläulich) Wolle	F: schmutzig gelb L: . . .	. . .	F: bernsteingelb L: . . .
Malachitgrün Wolle	F: gelb, b. Verdünnen grün L: gelb	dunkler	F: lebhaft orange, beim Verdünnen grün L: gelb

10% HCl	HNO ₃ s = 1,40	NH ₃ s = 0,91	10% Na OH	Sn Cl ₂ + HCl
—	karmoisin	F: keine Wirkung L: . . .	F: keine Wirkung L: . . .	karmoisin
—	braun	F: scharlach L: farblos	F: karmoisin L: farblos	braun
—	. . .	F: keine Wirkung L: . . .	F: röther L: farblos	. . .
—	schmutzig olive	F: keine Wirkung L: . . .	F: wenig Wirkung L: . . .	schmutzig olive
orange	hellgelb	kirschroth	kirschroth	entfärbt
—	braun mit purpurnem Rand	F: grüner L: . . .	F: grüner L: . . .	grau
—	roth mit grünem Rand	F: keine Wirkung L: . . .	F: keine Wirkung L: . . .	wenig Veränderung
—	gelb mit orangem Rand	F: beinahe entfärbt L: . . .	F: viel gelber L: . . .	viel gelber
—	tiefroth m. gelb- braunem Rand	F: keine Wirkung L: . . .	F: keine Wirkung L: . . .	wenig Veränderung
—	. . .	F: dunkelbraun L: braun	F: sehr dunkel roth- braun L: roth	. . .
blau	Baumwolle: bläulich grün, Wolle: grün, dann hellblau, Seide: bläul. grün	keine Veränderung	etwas dunkler	Baumwolle: farblos, Wolle: blau, Seide: schwach röthlich
keine Veränderung	Baumwolle: bläulich grün, Wolle: bläulich grün, Seide: gelblich grün	blaugrün	blau	Baumwolle: gelblich, Wolle: gelbl. grün, Seide: schwach rosa
keine Veränderung	braungelb	blauer	blauer	geringe Veränderung
keine Veränderung	gelb	geringe Veränderung	geringe Veränderung	grüner
keine Veränderung	braungelb	geringe Veränderung	geringe Veränderung	lebhafter
keine Veränderung	dunkel rothbraun	schwach bläulich	schwach blau, lang- sam zerstört	entfärbt
keine Veränderung	hell rothbraun	schwach blau	blau, langsam zerstört	entfärbt
—	gelb mit lebhaft orangem Rand	F: entfärbt L: . . .	F: entfärbt L: . . .	lebhafter
—	rothgelb	F: entfärbt L: . . .	F: entfärbt L: . . .	. . .
—	rothgelb	F: entfärbt L: . . .	F: entfärbt L: . . .	. . .
—	grüngelb	. . .	F: grüner L: . . .	heller und grüner
—	roth	F: entfärbt L: . . .	F: entfärbt L: . . .	. . .

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konz. HCl
Brillantgrün Wolle	F: roth, b. Verdünnen grün L: roth	heller	F: lebhaft gelb, beim Verdünnen grün L: gelb
Azingrün Wolle	F: schmutzig braun L: . . .	. . .	F: violett L: . . .
Naphthalin grün Wolle	dunkelgelb langsam zerstört	allmählich gelb	röthlich gelb
Alizarin-Cyaningrün E Wolle	grünlich blaugrau	keine Veränderung	grau
Alizarindunkelgrün W mit $K_2Cr_2O_7$ und Weinstein Wolle	F: geringe Veränderung L: röthlich	keine Wirkung	F: geringe Veränderung L: schwach röthlich
Italienergrün Baum- wolle	dunkler	keine Veränderung	dunkler
Benzo-Olive Baum- wolle	blanschwarz	keine Veränderung	blau
Diamingrün B Baumwolle	blanschwarz	keine Veränderung	blanschwarz
Rothe Farben.			
Rothholz (Brasilien- holz) mit Alaun- beize Wolle	F: röthlich braun L: braun	beim Stehen karmoisin	F: roth L: rosa
Rothholz (Brasilien- holz) mit Chrom- beize Wolle	F: grünlich braun L: gelb	wenig Veränderung	F: dunkel karmoisin L: . . .
Sandelholz mit Chrombeize Wolle	F: braun L: braun	keine Veränderung	F: brauner L: . . .
Barwood mit Chrom- beize Wolle	F: terrakotta L: . . .	keine Veränderung	F: röther L: . . .
Camwood m. Chrom- beize Wolle	F: dunkel karmoisin L: roth	keine Veränderung	F: dunkel karmoisin L: farblos
Krapp mit Alaun- beize Wolle	F: bräunlich roth L: roth	keine Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Krapp mit Chrom- beize Wolle	F: wenig od. keine Veränd. L: roth	orange	F: heller L: roth
Cochenille m. Alaun- beize Wolle	F: scharlach L: . . .	gelber	F: scharlach L: . . .
Cochenille mit Zinn- beize Wolle	F: dunkel purpur L: karmoisin	dunkler	F: heller L: roth
Lac-Dye mit Zinn- beize Wolle	F: dunkel purpur L: purpur	dunkler	F: wenig oder keine Ver- änderung L: . . .
Orseille und Persico Wolle	F: purpur bis braun, beim Verdünnen fast farblos L: purpur, beim Verd. roth	lebhafter	F: heller L: roth
Alizarin mit Alaun- beize auf Baum- wolle Türkischroth	F: wenig Veränderung L: gelbroth, b. Verd. gelb	keine Wirkung	F: orange bis hellgelb L: hellgelb
Alizarin V mit Chrombeize Wolle	F: dunkel karmoisin L: schmutzig karmoisin	gelber	F: dunkel rothbraun L: schwach gelb
Alizarin G mit Chrombeize Wolle	F: dunkel karmoisin L: stumpf karmoisin	gelber	F: dunkelbraun L: schwach gelb
Alizarin S mit Chrombeize Wolle	F: braun L: bräunlich roth	gelber	F: hellbraun L: . . .

10 % HCl	HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10 % Na OH	Sn Cl_2 + HCl
—	gelbroth	F: entfärbt L: . . .	F: entfärbt L: . . .	gelber
—	braun	. . .	F: dunkler L: . . .	lebhafter
allmählich gelb	hellgelb	allmählich entfärbt	entfärbt	orange
keine Veränderung	bräunlich gelb	keine Veränderung	geringe Veränderung	F: langsam heller L: schwach gelb
keine Wirkung	braun	schwach blau	blau	gelbbraun
keine Veränderung	färbt braunroth ab, Faser fast schwarz	. . .	gelblich grün	braungelb
keine Veränderung	rothviolett	dunkler	braunschwarz	farblos
keine Veränderung	rothviolett	dunkler	grünschwarz	farblos
—	gelb mit rothem Rand	F: marron L: violett	F: dunkel karmoisin L: karmoisin	F: beim Kochen scharlach L: roth
—	gelb mit rothem Rand	F: violett L: violett	F: marron L: violett	F: beim Kochen leb- haft karmoisin L: karmoisin
—	grünlich braun	F: dunkelbraun L: farblos	F: dunkelbraun L: braun	F: lebhafter L: rosa
—	grünlich gelb	F: braun L: farblos	F: braun L: braun	lebhafter
—	braun	F: dunkel purpur L: farblos	F: dunkel purpur L: roth	F: lebhafter L: rosa
—	langsam orange	F: etwas blauer L: . . .	F: blauer L: . . .	lebhafter
—	gelb mit rothem Rand	F: karmoisin L: . . .	F: purpur L: . . .	terrakotta
—	gelb	F: rothviolett L: . . .	F: rothviolett L: . . .	orangeroth
—	gelb	F: karmoisin L: rosa	F: karmoisin L: tief karmoisin	F: dunkler L: orangeroth
—	braun	F: dunkel violett L: farblos	F: dunkel violett L: purpur	keine Veränderung
—	gelb mit rothem Rand	F: violett L: violett	F: violett L: violett	entfärbt
—	orange	F: keine Wirkung L: . . .	F: violett L: violett	wenig Veränderung, b. Erhitzen entfärbt
—	stumpf roth	F: blauviolett L: . . .	F: blauviolett L: blau	F: beim Erhitzen hellbraun L: gelb
—	orange gelb	F: dunkler L: farblos	F: dunkler L: . . .	braun
—	lebhaft gelb	F: purpur L: farblos	F: purpur L: violett	terrakotta

Farbstoff	konz. H ₂ SO ₄	10 % H ₂ SO ₄	konz. HCl
Purpurin mit Chrombeize Wolle	F: lebhaft karmoisin L: karmoisin	etwas blauer	F: marron L: roth
Alizarinbordeaux B m. Chromb. Wolle	F: tief rothviolett L: tief violett	...	F: marron L: schmutzig braun
Alizarinmarron mit Chrombeize Wolle	F: dunkel kirschroth L: tief roth	dunkler	F: dunkler L: schmutzig braun
Azarin S m. Alaunbeize Baumwolle	F: fuchsinroth, beim Verdünnen rothgelb L: fuchsinroth, beim Verdünnen rothgelb	...	F: dunkel braunroth L: ...
Janusroth B Baumwolle, Wolle, Seide	blaugrün	keine Veränderung	blau
Janusbordeaux B Baumwolle, Wolle, Seide	blaugrün	keine Veränderung	blau
Tuchroth G (Oehler) Wolle	F: violett L: tief blau	keine Veränderung	F: dunkel rothviolett L: hellblau
Tuchroth B (Bayer) Wolle	F: dunkel marineblau L: blauschwarz	keine Veränderung	F: dunkel violett L: ...
Tuchroth 3 G (Bayer) Wolle	F: dunkel marineblau L: blauschwarz	keine Veränderung	F: dunkel violett L: ...
Clayton Tuchroth Wolle	F: purpur b. Verdünn. roth L: violett b. Verdünnen roth	lebhafter	F: stumpf karmoisin L: ...
Ponceau 2 G Wolle	F: viel dunkler L: scharlach	keine Veränderung	F: ... L: rosa
Ponceau R (Xylidinscharlach) Wolle	F: dunkler L: rosa	lebhafter	F: stumpfer L: rosa
Ponceau 2 R (Xylidinscharlach) Wolle	F: karmoisin L: karmoisin	wenig Veränderung	F: etwas dunkler L: rosa
Ponceau 3 R (Xylidinscharlach) Wolle	F: blauer L: bläulich-scharlach	keine Veränderung	F: wenig Veränderung L: rosa
Palatinscharlach A Wolle	F: karmoisin L: fuchsinroth	...	F: dunkler L: rosa
Biebricher Scharlach Wolle	F: dunkelgrün L: blaugrün	keine Veränderung	F: rothbraun L: ...
Kroceinscharlach 3 B Wolle u. Baumw.	F: dunkelblau L: tief blau	...	F: dunkelblau L: hellblau
Kroceinscharlach 7 B Wolle	F: dunkelblau L: blau	etwas dunkler	F: dunkelblau L: hellblau
Kroceinscharlach 3 B X Wolle	F: purpur L: purpur	...	F: karmoisin L: rosa
Brillantkrocein M Wolle	F: violett L: violett	...	F: dunkel roth-blau L: hellblau
Brillantponceau 4 R Wolle	F: purpur L: purpur	...	F: wenig Veränderung L: ...

ser.	10 % HCl	HNO ₃ s = 1,40	NH ₂ s = 0,91	10 % Na OH	Sn Cl ₂ + HCl
—	gelb mit orangem Rand	F: dunkler L: ...	F: dunkel purpur L: rosa	lebhafter	
—	stumpf roth	F: blaviolett L: ...	F: blaviolett L: blau	...	
—	bräunlich gelb m. braunem Rand	F: dunkler L: ...	F: dunkler L: ...	...	
—	orangeroth	F: purpur L: ...	F: purpur L: blass roth	b. Erhitzen entfärbt	
keine Veränderung	Baumwolle: schmutzig braunroth, dann blaugrün, Seide: braungelb	keine Veränderung	bläulich violett	Baumwolle: röthlich, Wolle: rothviolett, Seide: rothviolett	
keine Veränderung	Baumwolle: schmutzig blau, dann rothbraun, Wolle: schmutzig blau, dann Seide: braungelb	rothviolett	röthlich violett	rothviolett	
—	schmutzig roth mit dunkel violettem Rand	F: etwas dunkler L: ...	F: viel dunkler L: ...	...	
—	gelb mit dunkel purpur Rand	F: karmoisin L: rosa	F: karmoisin L: ...	etwas blauer	
—	gelb mit dunkel purpur Rand	F: lebhafter L: ...	F: dunkler L: ...	...	
—	...	F: lebhafter und etwas dunkler L: rosa	F: karmoisin L: ...	etwas dunkler	
—	...	F: ... L: rosa	F: orangeroth L: ...	...	
—	gelb mit orange Rand	F: lebhafter L: ...	F: gelber L: ...	sehr langsam entfärbt	
—	schmutzig gelb mit hell karmoisin Rand	F: lebhafter L: rosa	F: orangeroth L: ...	sehr langsam entfärbt	
—	gelb	F: wenig Veränderg. L: farblos	F: rothorange L: hellroth	sehr langsam entfärbt	
—	gelb mit orange Rand	F: heller L: ...	F: rothbraun L: ...	...	
—	graublau	F: keine Veränderg. L: ...	F: blauer L: violett	beim Erwärmen entfärbt	
—	gelb mit blauem Rand	F: ... L: rosa	F: purpur L: ...	entfärbt	
—	dunkelblau	F: lebhafter L: rosa	F: bräunlich purpur L: ...	braun	
—	gelb	F: brauner L: ...	F: rothbraun L: ...	b. Kochen entfärbt	
—	grünblau mit dunkelblauem Rand	F: blauer L: ...	F: purpur L: ...	entfärbt	
—	gelb mit braunem Rand	F: etwas dunkler L: rosa	F: braun L: hellbraun	...	

Farbstoff	konc. H ₂ SO ₄	10 % H ₂ SO ₄	konc. HCl
Krystallponceau 6 R Wolle	F: tief violett L: tief violett	keine Veränderung	F: karmoisin L: . . .
Azococin Wolle	F: purpur L: purpur	. . .	F: karmoisin L: rosa
Doppelbrillantscharlach 3 R Wolle	F: dunkel violett L: rothviolett	lebhafter	F: rothviolett L: . . .
Ponceau S extra Wolle	F: blauer L: blau	keine Veränderung	F: braun L: schwach blau
Ponceau SS extra Wolle	F: rothorange L: rosa	. . .	F: gelber L: rosa
Ponceau 6 R Wolle	F: violett L: blauviolett	keine Veränderung	F: karmoisin L: rosa
Azokardinal G Wolle	F: orangegelb L: b. Verdünnen blaurosa	. . .	F: blaurosa L: . . .
Echthroth A Wolle	F: tief blauviolett L: violett	keine Veränderung	F: stumpf purpur L: . . .
Echthroth B Wolle	F: violett L: blauroth	keine Veränderung	F: stumpf karmoisin L: rosa
Echthroth C Wolle	F: röthlich violett L: violett	keine Veränderung	F: dunkler L: rosa
Echthroth D Wolle	F: violett L: violett	keine Veränderung	F: dunkler L: rosa
Echthroth E Wolle	F: dunkel purpur L: purpur	lebhafter	F: rothmarron L: rosa
Echthroth BT Wolle	F: violett L: violett	. . .	F: dunkler L: . . .
Palatinroth Wolle	F: tief blau L: blau	wenig Veränderung	F: blauer L: . . .
Roxamin Wolle	F: blauviolett L: violett	wenig Veränderung	F: blauer L: . . .
Ponceau 10 RB Wolle	F: blau L: tief grünblau beim Verdünnen karmoisin	wenig Veränderung	F: dunkel blauviolett L: . . .
Bordeaux G Wolle	F: lebhaft tiefblau, beim Verdünnen roth L: dunkelblau b. Verd. roth	keine Veränderung	F: blauviolett L: hellblau
Bordeaux extra oder Kongo-Violett Wolle	F: violett L: violett	. . .	F: dunkel violett L: . . .
Brillantbordeaux S Wolle	blau	keine Veränderung	violettroth
Orseilleersatz G Wolle	F: dunkel purpur L: hell purpur	keine Veränderung	F: karmoisin L: hell rosa
Orseilleersatz V Wolle	F: karmoisin L: karmoisin	dunkler	F: karmoisin L: hell karmoisin
Orseilleersatz 3 V N Wolle	F: karmoisin L: karmoisin	dunkler	F: karmoisin L: hell karmoisin
Orseillon 2 B Wolle	F: dunkelblau L: blau	keine Veränderung	F: violett L: . . .
Orseilleroth A Wolle	F: dunkelblau L: blau	. . .	F: violett L: . . .
Azofuchsin G Wolle	F: bläulich violett L: violettsschwarz	keine Veränderung	F: lebhafter L: rosa
Azofuchsin B Wolle	F: stumpf karmoisin L: schmutzig roth	keine Veränderung	F: wenig Veränderung L: rosa

10 % HCl	HNO ₃ s = 1,40	NH ₂ s = 0,91	10 % Na OH	Sn Cl ₂ + HCl
—	gelb mit karmoisin Rand	F: . . . L: rosa	F: braun L: . . .	. . .
—	gelb	F: orange L: orange	F: orange L: . . .	entfärbt
—	gelb mit rothvioletttem Rand	F: rosa L: . . .	F: etwas dunkler L: . . .	entfärbt
—	gelb mit braunem Rand	F: blauer L: bläulich rosa	F: violett L: . . .	karmoisin
—	gelb mit orange Rand	F: viel gelber L: . . .	F: orange L: . . .	. . .
—	gelb	F: . . . L: rosa	F: braun L: . . .	. . .
—	gelb	F: . . . L: blassroth	F: tief rothbraun L: . . .	entfärbt
—	gelb m. dunkelrothem Rand	F: dunkler L: . . .	F: marron L: . . .	heller
—	. . .	. . .	F: bräunlich roth L: . . .	heller
—	gelb	F: lebhafter L: rosa	. . .	heller
—	. . .	F: dunkler L: bräunlich	F: schmutzig braun L: . . .	heller
—	gelb mit stumpf scharlach Rand	F: dunkler L: roth	F: dunkel rothbraun L: . . .	lebhafter
—	gelb mit purpur Rand	F: dunkler L: . . .	F: ziegelroth L: . . .	heller
—	. . .	F: röther L: . . .	F: braun L: hellbraun	beinahe entfärbt
—	gelb mit blauem Rand	F: purpur L: . . .	F: bräunlich purpur L: . . .	. . .
—	orange	F: . . . L: rosa	F: violettbraun L: . . .	entfärbt
—	. . .	F: etwas dunkler L: . . .	F: dunkel purpur L: . . .	. . .
—	gelb mit blauem Rand	F: karmoisin L: rosa	F: dunkel marron L: röthlich braun	blauer
schwach rosa abfärbend	orange gelb	abfärbend	rothbraun abfärbend	langsam entfärbend
—	gelb mit hell karmoisin Rand	F: lebhafter L: hellroth	F: etwas dunkler L: . . .	. . .
—	gelb	F: hellmarron L: . . .	F: marron L: . . .	heller
—	gelb	F: marron L: . . .	F: dunkel marron L: . . .	heller
—	schmutzig gelb m. blauem Rand	F: rothviolett L: schwach violett	F: röthlich violett L: schwach violett	langsam entfärbt
—	gelb mit blauem Rand	F: stumpf karmoisin L: . . .	F: bräunlich marron L: . . .	. . .
—	gelblich orange	F: lebhaft scharlach L: roth	F: röthlich violett L: schmutzig violett	schnell entfärbt
—	stumpf roth	F: orangeroth L: orange	F: kirschroth L: . . .	langsam entfärbt

Farbstoff	konz. H ₂ SO ₄	10 % H ₂ SO ₄	konz. HCl
Azofuchsin GN extra Baumwolle	violettroth	färbt schwach ab	etwas violetter
Walkroth R Wolle	F: tief rothblau L: rothblau	etwas dunkler	F: bräunlich marron L: . . .
Benzoechthroth Wolle	F: karmoisin, beim Verdünnen rothorange L: karmoisin, beim Verdünnen rothorange	. . .	F: karmoisin L: karmoisin
Anthracenroth Wolle	F: bläulich karmoisin, beim Verdünnen hellroth L: bläulich karmoisin, beim Verdünnen hellroth	. . .	F: viel dunkler L: . . .
Unionechtbordeaux Wolle	F: tiefblau L: beim Verdünnen rosa	. . .	F: viel dunkler L: . . .
Säurefuchsin Wolle	F: braungelb L: farblos, b. Verdün. rosa	wenig Veränderung	F: viel heller L: rosa
Azokarmin und Rosindulin Wolle	F: dunkelgrün L: hellgrün	keine Veränderung	F: dunkler L: roth
Eosin (gelblich) Wolle	F: lebhaft orange, braun-gelb werdend L: kanariengelb	lebhaft röthlichgelb	F: lebhaft röthlichgelb L: . . .
Erythrin (Methyl-eosin) Wolle	F: orange-gelb L: lebhaft gelb	langsam entfärbt	F: hellgelb L: . . .
Erythrosin Wolle	F: orangeroth, gelbbraun werdend L: . . .	orange-gelb	F: orange-gelb L: . . .
Safrosin Wolle	F: schmutzig grüngelb L: gelb	langsam entfärbt	F: beinahe entfärbt L: . . .
Phloxin Wolle	F: lebhaft orange, braun-gelb werdend L: . . .	langsam entfärbt	F: stumpf gelb L: . . .
Cyanosin Wolle	F: lebhaft orange, braun-gelb werdend L: . . .	röther	F: orangeroth L: . . .
Rose bengale Wolle	F: röthlichbraun L: . . .	langsam entfärbt	F: entfärbt L: . . .
Rose bengale B Wolle	F: leb. orange, orange u. zuletzt schmutz. gelb werd. L: röthlich gelb	langsam entfärbt	F: entfärbt L: . . .
Cyklamin Wolle	F: röthlich braun L: braun	entfärbt	F: fleischfarben L: . . .
Rhodamin B Wolle	F: gelb, Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: gelb, b. Verdünnen rosa	lebhafter	F: orange, Farbe kehrt b. Verdünnen wieder L: . . .
Rhodamin 3 B Wolle	F: gelb, beim Verdünnen lebhaft rosa L: gelb, beim Verdünnen lebhaft rosa	lebhafter	F: orange, Farbe kehrt b. Verdünnen wieder L: . . .
Rosindulin 2 G Wolle	dunkelgrün	geringe Veränderung	braungelb
Eosamin B Wolle	blauschwarz	geringe Veränderung	violett
Apolloroth Wolle	rothviolett	geringe Veränderung	violett
Chromotrop 2 R Wolle	dunkler	keine Veränderung	schwächer

10 % HCl	HNO ₃ s = 1,40	NH ₃ s = 0,91	10 % Na OH	Sn Cl ₂ + HCl
färbt schwach ab	gelbroth	färbt roth ab	färbt roth ab	farblos
—	orangeroth	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: röther L: . . .	. . .
—	rothorange	F: karmoisin L: hellrosa	F: karmoisin L: hellroth	gelb
—	orange	F: . . . L: hellrosa	F: . . . L: orangeroth	entfärbt
—	orange-gelb	F: wenig dunkel L: . . .	F: brauner L: . . .	. . .
—	gelb	F: entfärbt L: . . .	F: entfärbt L: . . .	wenig Veränderung
—	. . .	F: blauer L: rosa	F: marron L: . . .	. . .
—	gelb	F: lebhafter L: rosa	F: lebhafter L: rosa	orange-gelb
—	lebhaft gelb	F: lebhafter L: rosa	F: dunkler L: rosa	entfärbt
—	gelb	F: wenig Veränderg. L: rosa	F: wenig Veränderg. L: rosa	orange-gelb
—	gelb	F: dunkler L: rosa	F: dunkler, orange-roth werdend L: . . .	entfärbt
—	gelb	F: wenig Veränderg. L: rosa	F: wenig Veränderg. L: rosa	entfärbt
—	gelb mit orange Rand	F: wenig Veränderg. L: rosa	F: wenig Veränderg. L: rosa	lebhaft orangeroth
—	gelb	F: keine Veränderg. L: rosa	F: etwas dunkler L: . . .	entfärbt
—	gelb	F: dunkler L: rosa	F: dunkler L: . . .	entfärbt
—	gelb	F: . . . L: rosa	. . .	entfärbt
—	gelb	F: etwas blauer L: farblos	F: blauer L: farblos	lebhafter
—	roth	F: etwas blauer L: . . .	F: etwas blauer L: . . .	scharlach
geringe Veränderung	gelb	geringe Veränderung	geringe Veränderung	braun
geringe Veränderung	braunroth	geringe Veränderung	brauner	lebhafter
geringe Veränderung	roth	lebhafter	brauner	dunkler
keine Veränderung	gelb	violetter	gelblich	langsam heller

Farbstoff	konz. H ₂ SO ₄	10 % H ₂ SO ₄	konz. HCl
Chromazonroth Wolle	blauschwarz	keine Veränderung	violetter
Lanafuchsin Wolle	F: keine Veränderung L: fuchsinroth	keine Veränderung	F: keine Veränderung L: röthlich
Echtsäureeosin Wolle	hellgelb	keine Veränderung	gelb
Azokarmin G Wolle	dunkelgrün	brauner, färbt gelb ab	schmutzig grün
Azosäurekarmin B Wolle	F: dunkelblau L: braun	schwach violett	F: roth L: roth
Guineakarmin B Wolle	F: violett L: blau	keine Veränderung	F: ganz schwach violett L: violettroth
Salicinroth B mit Fluorchrombeize Wolle	F: wird bläulich L: violettroth	keine Veränderung	F: geringe Veränderung L: schwach roth
Salicinroth B Wolle	F: . . . L: violettroth	keine Veränderung	rothbraun
Salicinroth 2 G mit Fluorchrombeize Wolle	F: karminroth L: karminroth	keine Veränderung	F: karminroth L: karminroth
Salicinroth 2 G Wolle	F: karminroth L: karminroth	keine Veränderung	F: rothbraun L: schwach roth
Rhodamin 6 G Baumwolle	F: gelb, b. Verdünnen rosa L: gelb, b. Verdünnen rosa	heller	F: orange, beim Verdünnen rosa L: . . .
Rhodamin S Baumwolle	F: gelb, b. Verdünnen rosa L: gelb, b. Verdünnen rosa	heller	F: orange, beim Verdünnen rosa L: . . .
Fuchsin Wolle und Baumwolle	F: bräunlich gelb L: gelb	F: dunkl. u. blauer L: farblos	F: gelb L: schwach gelb
Neufuchsin Wolle und Baumwolle	F: gelb L: gelb	F: dunkel marron, braun werdend L: farblos	F: gelb L: schwach gelb
Safranin Wolle und Baumwolle	F: dunkelgrün L: hellgrün	F: blauer L: farblos	F: dunkelblau L: blau
Pyronin G Baumwolle	gelb	geringe Veränderung	orange
Indulinscharlach Baumwolle	braunroth	keine Veränderung	grün
Kongoroth Baumwolle	F: tiefblau L: blau	blau	F: blau L: farblos
Kongoroth 4 R Baumwolle	F: tiefblau L: blau	stumpf purpur	F: tiefblau L: farblos
Brillantkongo R Baumwolle	F: tiefblau L: blau	stumpfer	F: olivbraun L: farblos
Benzopurpurin B Baumwolle	F: tief grünblau L: blau	stumpf roth	F: olive L: farblos
Benzopurpurin 4 B Baumwolle	F: tiefblau L: blau	dunkel schiefer	F: lebhaft blau L: farblos
Benzopurpurin 10 B Baumwolle	F: indigoblau L: blau	blau	F: blau L: farblos
Brillantpurpurin R Baumwolle	F: tiefblau L: blau	stumpf violett	F: stumpf blau L: farblos
Deltapurpurin 5 B Baumwolle	F: tief lebhaft blau L: blau	röthlichbraun	F: braunoliv L: farblos

10 % HCl	HNO ₃ s = 1,40	NH ₃ s = 0,91	10 % NaOH	SnCl ₂ + HCl
keine Veränderung	braungelb	violetter	braunroth	schwächer
keine Veränderung	gelb	bräunlich	rothbraun	entfärbt
keine Veränderung	hellgelb	gelblich	schmutzig rosa	orange
brauner, färbt gelb ab	roth	färbt roth ab	färbt roth ab	dunkler, färbt violett ab
keine Veränderung	dunkelgelb	F: geringe Veränder. L: schwach roth	dunkelroth	entfärbt
keine Veränderung	gelb	F: geringe Veränder. L: schwach roth	braunroth	allmählich entfärbt
keine Veränderung	orange	keine Veränderung	rothbraun	beinahe entfärbt
schwach röthlich	orange	keine Veränderung	rothbraun	beinahe entfärbt
keine Veränderung	gelb	keine Veränderung	braun	entfärbt
keine Veränderung	gelb	F: keine Veränder. L: schwach röthlich	rothbraun	entfärbt
—	F: orange L: rosa	F: wenig Veränder. L: . . .	F: gelber L: hellroth	heller
—	orangeroth	F: wenig Veränder. L: rosa	F: heller L: . . .	heller
—	gelb	F: langsam entfärbt L: . . .	F: beinahe entfärbt L: . . .	langsam entfärbt
—	lebhaft gelb	F: langsam entfärbt L: . . .	F: beinahe entfärbt L: . . .	langsam entfärbt
—	erst rothblau, dann grün, zuletzt gelb	F: keine Veränder. L: . . .	F: keine Veränder. L: . . .	beim Erwärmen entfärbt
geringe Veränderung	roth	schwächer	fast farblos	orange
keine Veränderung	braungelb	dunkler	dunkler	schwach violett
—	blau	F: keine Veränder. L: . . .	F: keine Veränder. L: . . .	entfärbt
—	orange	F: wenig Veränder. L: rosa	F: wenig Veränder. L: . . .	entfärbt
—	hellroth	F: keine Veränder. L: . . .	F: etwas gelber L: . . .	entfärbt
—	hellbraun	F: wenig Veränder. L: rosa	F: gelber L: . . .	entfärbt
—	gelb	F: wenig Veränder. L: . . .	F: wenig Veränder. L: . . .	entfärbt
—	gelb	F: wenig Veränder. L: . . .	F: wenig Veränder. L: . . .	entfärbt
—	gelb	F: keine Veränder. L: schwach rosa	F: keine Veränder. L: . . .	entfärbt
—	gelb	F: keine Veränder. L: . . .	F: keine Veränder. L: . . .	entfärbt

Farbstoff	konz. H ₂ SO ₄	10 % H ₂ SO ₄	konz. HCl
Deltapurpurin 7 B Baumwolle	F: tief grünblau L: blau	brauner	F: braun L: farblos
Rosazurin Baumwolle	F: tief grünblau L: grünblau	brauner	F: braunoliv L: farblos
Diaminroth NO Baumwolle	F: tief blau L: blau	stumpf violett	F: olive L: farblos
Diaminscharlach B Baumwolle	F: blauviolett L: violett	wenig Veränderung	F: violett L: violett
Diaminechthroth F Baumwolle	F: tief rothblau L: blau	stumpfer	F: rothviolett L: farblos
Thiazinroth R Baumwolle	braunroth	geringe Veränderung	violettroth
Thiazinroth G Baumwolle	fuchsinroth	geringe Veränderung	fuchsinroth
Sorbinroth Baumwolle	lebhafter	geringe Veränderung	färbt roth ab und wird etwas brauner
Glycinroth Baumwolle	blauschwarz	blau	blau
Brillantgeranine B Baumwolle	blaugrün	dunkler	violett
Diaminrosa GD Baumwolle	F: violettroth L: violettroth	keine Veränderung	F: keine Veränderung L: schwach violettroth
Hessisch Purpur N Baumwolle	F: grünblau L: grünblau	stumpf violett	F: blauviolett L: farblos
Hessisch Brillant-Purpur Baumwolle	F: blau L: blau	wenig Veränderung	F: grau L: farblos
Naphthylroth Baumwolle	F: stumpf blau L: blau	stumpf violett	F: dunkel blaugrün L: farblos
St. Denis Roth Baumwolle	F: dunkel karmoisin L: karmoisin	wenig Veränderung	F: blauer L: farblos
Erika B Baumwolle	F: purpur L: violett	röther	F: röther L: farblos
Geranin 2 B Baumwolle	F: karmoisin L: rosa	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Paranitranilinroth Baumwolle	F: tief fuchsinroth, beim Verdünnen orangeroth L: fuchsinroth, beim Verdünnen orangeroth	keine Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Braune Farben.			
Anthracenbraun mit Chrombeize Wolle	F: röther L: braun	keine Veränderung	F: gelber L: hellbraun
Tuchbraun, (röthlich) mit Chrombeize Wolle	F: sehr dunkel violett L: violett	viel dunkler	F: dunkelviolett L: . . .
Gambin mit Chrombeize Wolle	F: dunkelbraun L: hellbraun	röther	F: wenig Veränderung L: . . .
Dioxin mit Chrombeize Wolle	F: dunkelgrün L: grün	wenig Veränderung	F: dunkler L: hellbraun
Anthracensäurebraun B mit Chrombeize Wolle	F: violettroth L: violettroth	keine Veränderung	F: dunkler L: schwach violettroth
Anthracensäurebraun B Wolle	F: violettroth L: violettroth	keine Veränderung	F: röthlich L: violettroth
Janusbraun B Baumwolle, Wolle, Seide	grauschwarz	keine Veränderung	braunschwarz

10 % HCl	HNO ₃ s = 1,40	NH ₃ s = 0,91	10 % Na OH	Sn Cl ₂ + HCl
—	hellbraun	F: wenig Veränderg. L: rosa	F: wenig Veränder. L: . . .	entfärbt
—	hellbraun	F: keine Veränderg. L: . . .	F: wenig Veränder. L: . . .	entfärbt
—	hellbraun	F: wenig Veränderg. L: rosa	F: wenig Veränder. L: . . .	entfärbt
—	karmoisin	F: orange L: . . .	F: orange L: . . .	entfärbt
—	braun	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: braun L: . . .	zuerst stumpf purpur, dann langs. entfärbt
geringe Veränderung	roth	violett	violett	farblos
geringe Veränderung	fuchsinroth	dunkler	dunkler	farblos
geringe Veränderung	gelbbraun	geringe Veränderung	braun	geringe Veränderung
blau	färbt schmutzig gelbgrün ab, Faser grüngrau	lebhaft roth	lebhaft roth	farblos
dunkler	violett	violetter	violetter	farblos
keine Veränderung	orange	schwach violett	schwach violett	entfärbt
—	braun	F: etwas röther L: rosa	F: wenig Veränder. L: . . .	entfärbt
—	braun	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: wenig Veränder. L: . . .	entfärbt
—	olivgrün	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: wenig Veränder. L: . . .	entfärbt
—	wenig Veränderung	F: orangeroth L: orangeroth	F: orangeroth L: hellorange	entfärbt
—	hellroth	F: wenig Veränderg. L: rosa	F: etwas blauer L: farblos	langsam entfärbt
—	wenig Veränderung	F: violett L: violett	F: violett L: . . .	entfärbt
—	F: karmoisin L: scharlach	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: dunkel ziegelroth L: . . .	entfärbt
—	dunkelorange	F: oliv bis schwarz L: farblos	F: oliv bis schwarz L: farblos	wenig Veränderung
—	dunkelroth mit dunkel violetter Rand	F: dunkler L: . . .	F: dunkler L: . . .	wenig Veränderung
—	bräunlich gelb	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: gelber L: hellgelb	röther
—	. . .	F: dunkelgrün L: schwach roth	F: sehr dunkelgrün L: . . .	. . .
keine Veränderung	dunkel gelbbraun	keine Veränderung	F: schwach röthlich L: schwach röthlich-braun	gelbgrün
keine Veränderung	gelbbraun	F: geringe Veränder. L: bräunlich	F: rothbraun L: rothbraun	grau
keine Veränderung	schmutzig braun	färbt schwach röthlich ab	keine Veränderung	braungelb, fast farblos

Farbstoff	konz. H ₂ SO ₄	10 % H ₂ SO ₄	konz. HCl
Janusbraun R Baumw., W., Seide	blauschwarz	keine Veränderung	blauschwarz
Pegnbraun Seide	kirschroth	keine Veränderung	braunroth
Alizarinbraun G W.	blau	geringe Veränderung, brauner	F: schwarz L: röthlich
Alizarinrothbraun R W.	schwarz, Lösung braunroth	keine Veränderung	F: schwarz L: schwach bräunl. roth
Echtbraun (M. L. B.) W.	F: blauer L: blau	keine Veränderung	F: dunkel karmoisin L: rosa
Naphtylaminbraun W.	F: lebhaft blau L: blau	keine Veränderung	F: dunkler L: blau
Echtbraun (Bayer) W.	F: rothviolett L: rothviolett	keine Veränderung	F: dunkel marron L: rosa
Echtbraun G W.	F: schmutzig braun L: roth	F: dunkler L: braun	F: chokoladebraun L: . . .
Echtbraun 3 B W.	F: dunkelblau L: rothblau	. . .	F: violett L: schwach violett
Säurebraun G W.	F: schmutzig purpur L: purpur	lebhafter	F: dunkler L: schwach gelb
Säurebraun R W.	F: dunkel violett L: violett	keine Veränderung	F: dunkel violett L: violett
Bismarckbraun GG W.	F: purpur, Farbe kehrt beim Verdünnen wieder L: rothbraun	F: dunkler L: farblos	F: marron L: roth
Benzobraun G Baumw.	F: dunkler L: grau	keine Veränderung	F: dunkelbraun L: hellbraun
Benzobraun B Baumw.	F: dunkel purpur L: . . .	dunkler	F: dunkler L: hellbraun
Benzobraun NBR Baumw.	F: dunkelblau L: stumpf blau	blauer	F: rothviolett L: farblos
Benzobraun 5 R, Terrakotta F, Alkalibraun (Dahl), Baumwollbraun R Baumw.	F: karmoisin L: karmoisin	wenig Veränderung	F: wenig Veränderung L: rosa
Terrakotta F	dunkelroth	geringe Veränderung	roth
Benzoschwarzbraun Baumw.	F: grauschwarz L: beim Verdünnen braun	wenig Veränderung	F: dunkel violett, Farbe kehrt b. Verdünn. wied. L: . . .
Kongobraun G Baumw.	F: dunkel violett L: violett	wenig Veränderung	F: violett L: farblos
Kongobraun R Baumw.	F: violett L: . . .	gelber	F: blauviolett L: . . .
Hessisch Braun 2 B Baumw.	F: schmutzig blauviolett L: . . .	stumpfer	F: missfarbig L: . . .
Mikadobraun Baumw.	F: violett L: violett	gelb	F: braun L: farblos

10 % HCl	HNO ₃ s = 1,40	NH ₃ s = 0,91	10 % Na OH	Sa Cl ₂ + HCl
keine Veränderung	Baumw.: blauschwarz, dann rothbraun, W.: blauschwarz, dann braungelb, Seide: blauschwarz, dann grauschwarz	färbt ganz schwach ab	färbt schwach bräunlich roth ab	Baumw.: gelblich, fast farblos, W.: braunroth, Seide: braunroth
keine Veränderung	bräunlich roth	keine Veränderung	keine Veränderung	gelblich
geringe Veränderung, brauner	F: schwarz L: rothbraun	braunroth	braunroth	braun, langsam entfärbt
keine Veränderung	gelb	etwas röther	F: dunkler L: roth	langsam heller werdend
—	gelb mit scharlach Rand	F: dunkler L: . . .	F: dunkler L: . . .	. . .
—	schmutzig gelb m. marron Rand	F: karmoisin L: karmoisin	F: bläul. karmoisin L: farblos	wenig Veränderung
—	gelb mit marron Rand	F: gelber L: gelbbraun	F: stumpf scharlach L: . . .	heller
—	gelb mit marron Rand	. . .	. . .	heller
—	gelb mit orange Rand	F: karmoisin L: rosa	F: karmoisin L: . . .	blauer
—	schmutzig gelb m. hellmarron Rand	F: lebhafter L: schwach braun	F: etwas dunkler L: . . .	wenig Veränderung
—	grünlich gelb m. purpur Rand	F: scharlach L: rosa	F: lebhaft scharlach L: . . .	beinahe entfärbt
—	. . .	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: brauner L: . . .	heller
—	dunkler	F: wenig Veränderg. L: schwach orange	F: wenig Veränderg. L: . . .	heller
—	dunkler	F: wenig Veränderg. L: schwach braun	F: wenig Veränderg. L: . . .	heller
—	wenig Veränderung	F: röther L: rosa	F: röther L: . . .	heller
—	gelbbraun	F: keine Veränderg. L: . . .	F: wenig Veränderg. L: . . .	langsam entfärbt
keine Veränderung	braunroth	geringe Veränderung	geringe Veränderung	langsam entfärbend
—	rothorange	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: dunkler u. röther L: . . .	beinahe entfärbt
—	dunkelviolett	F: röther L: . . .	F: karmoisin L: karmoisin	entfärbt
—	rothviolett	F: heller L: . . .	F: karmoisin L: . . .	entfärbt
—	. . .	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: wenig Veränderg. L: . . .	entfärbt
—	olive	F: keine Veränderg. L: . . .	F: wenig Veränderg. L: . . .	entfärbt

Farbstoff	konz. H_2SO_4	10 % H_2SO_4	konz. HCl
Toluylbraun Baumwolle	F: dunkelviolet L: violett	grüner	F: dunkler L: rosa
Baumwollbraun A Baumwolle	F: dunkelgrün L: . . .	wenig Veränderung	F: dunkler L: farblos
Baumwollbraun N Baumwolle	F: blauschwarz L: grau	dunkler	F: dunkler L: hellbraun
Diaminbraun V Baumwolle	F: dunkel rothblau L: rothblau	keine Veränderung	F: wenig Veränderung L: . . .
Diaminbronze Baumwolle	blau	keine Veränderung	violettroth
Diazobraun R extra Baumwolle	violett-schwarz	keine Veränderung	färbt röthlich ab
Benzonitrolbraun 2R Baumwolle	violett	geringe Veränderung	geringe Veränderung
Benzonitrol-dunkel- braun N Baumw.	violett	geringe Veränderung	geringe Veränderung
Oxaminmaron Baumwolle	blau	geringe Veränderung	blau
Thiokatechin I Baumwolle	brauner	keine Veränderung	dunkler
Thiokatechin S Baumwolle	lebhafter	keine Veränderung	geringe Veränderung
Plutobraun R Baum- wolle	violett	keine Veränderung	dunkler
Thiazinbraun G Baumwolle	braunroth	keine Veränderung	braun
Thiazinbraun R Baumwolle	roth	keine Veränderung	braun
Diphenylbraun Baumwolle	blau	röther	violett
Diamininitrazolbraun Baumwolle	F: dunkelroth L: dunkel karmiroth	keine Veränderung	röthlich

Spektroskopische Untersuchung der Farbstoffe.

Lässt man weisses Licht auf die Lösung eines Farbstoffes fallen, so wird bekanntlich ein Theil der farbigen Strahlen, aus denen jenes zusammengesetzt war, absorbiert, ein anderer Theil hindurchgelassen. Zerlegt man das weisse Licht vorher durch ein Prisma in seine Komponenten, so findet ebenfalls die Absorption derselben Strahlen statt, diese werden im Spektrum ausgelöscht und an ihrer Stelle erscheinen nun mehr oder weniger scharf abgegrenzte dunkle Streifen. Die Intensität und Breite der letzteren wird wesentlich durch die Konzentration der Farbstofflösungen, sowie durch die Dicke der Schicht beeinflusst.

10 % HCl	HNO_3 s = 1,40	NH_3 s = 0,91	10 % Na OH	$Sa\ Cl_2 + HCl$
—	braun	F: keine Veränderg. L: . . .	F: wenig Veränderg. L: . . .	entfärbt
—	wenig Veränderung	F: keine Veränderg. L: . . .	F: keine Veränderg. L: . . .	entfärbt
—	dunkler	F: wenig Veränderg. L: hellorange	F: wenig Veränderg. L: . . .	heller
—	stumpf violett	F: wenig Veränderg. L: . . .	F: wenig Veränderg. L: rosa	beinahe entfärbt
keine Veränderung	braunroth	dunkler	brauner	farblos
keine Veränderung	schmutzig braunroth	geringe Veränderung	geringe Veränderung	rasch schwach gelb werdend
keine Veränderung	braunroth	geringe Veränderung	geringe Veränderung	langsam gelb werdend
keine Veränderung	braunroth, Faser etwas heller	keine Veränderung	geringe Veränderung	langsam gelb werdend
keine Veränderung	violett	keine Veränderung	röthlich abfärbend	farblos
keine Veränderung	gelbroth	dunkler	dunkelbraun	schmutzig braun, dunkler
keine Veränderung	gelb	dunkler	etwas schwächer	fast farblos
keine Veränderung	braunroth	röther	röther	farblos
keine Veränderung	braunroth	röther, färbt gelb ab	röther	schwach gelblich
keine Veränderung	braunroth	röther, färbt gelb ab	röther	schwach gelblich
röther	violett	dunkler	brauner	farblos
keine Veränderung	braun	röthlich	röthlich	hellgelb

Die Absorption erstreckt sich zunächst auf die dem Farbstoff entsprechenden Komplementärfarben. So giebt z. B. eine verdünnte Lösung von Fuchsin einen schwarzen Streifen im Gelbgrün, während alle übrigen Farben hindurchgehen oder doch wenig geschwächt werden. Bei konzentrierteren Lösungen verbreitert sich der Streifen nach blau hin, so dass dieses, sowie das Violett schliesslich verlöscht werden. Die Absorptionsstreifen vieler Farbstoffe sind charakteristisch genug, um letztere bei einiger Uebung dadurch identificiren zu können. Es gehört aber immerhin grosse Uebung dazu, um das Spektroskop mit Erfolg anwenden zu können. Im Allgemeinen ist dasselbe nichts weiter als ein verschärftes Auge und man wird, wenn man nicht gelegentlich in grobe Irrthümer verfallen will, stets Vergleichsobjekte zur Hand nehmen

müssen. Für spektroskopische Untersuchung von Farbstoffen genügen die zuerst von John Browning in London konstruirten Taschenspektroskope. Ein Vergleichsprisma an denselben ist durchaus zu empfehlen, da es ohne dasselbe schwierig ist, die Stellung der Absorptionsstreifen zu bestimmen.

Die Taschenspektroskope haben vor Allem die grosse Bequemlichkeit des gradlinigen Sehens. Für bequemeren Gebrauch desselben hat H. Vogel ein sehr praktisches Stativ konstruirt. In Ermangelung des letzteren behilft man sich, indem man das Spektroskop in einen gewöhnlichen Bürettenhalter spannt und die zu untersuchenden Flüssigkeiten in Reagensgläsern oder besser in Fläschchen mit parallelen Wänden vor dem gegen ein Fenster gerichteten Spalt befestigt. Man stellt die Spalt- und Fernrohrverschiebung derart, dass die Frauenhofer'schen Linien im zerstreuten Tageslicht scharf und deutlich hervortreten. Dabei ist das Vergleichsprisma derart zu dirigiren, dass man im Gesichtsfelde scheinbar ein einziges, durch eine dunkle Querlinie in zwei gleiche Hälften getheiltes Spektrum erblickt.

Zunächst suche man sich über die Lage der hauptsächlichsten Frauenhofer'schen Linien zu orientiren, da diese gewissermaassen die Skala für die Absorptionsspektren bilden. Eine eigentliche Skala ist an den Taschenspektroskopen schwierig anzubringen und für den vorliegenden Zweck auch leicht zu entbehren.

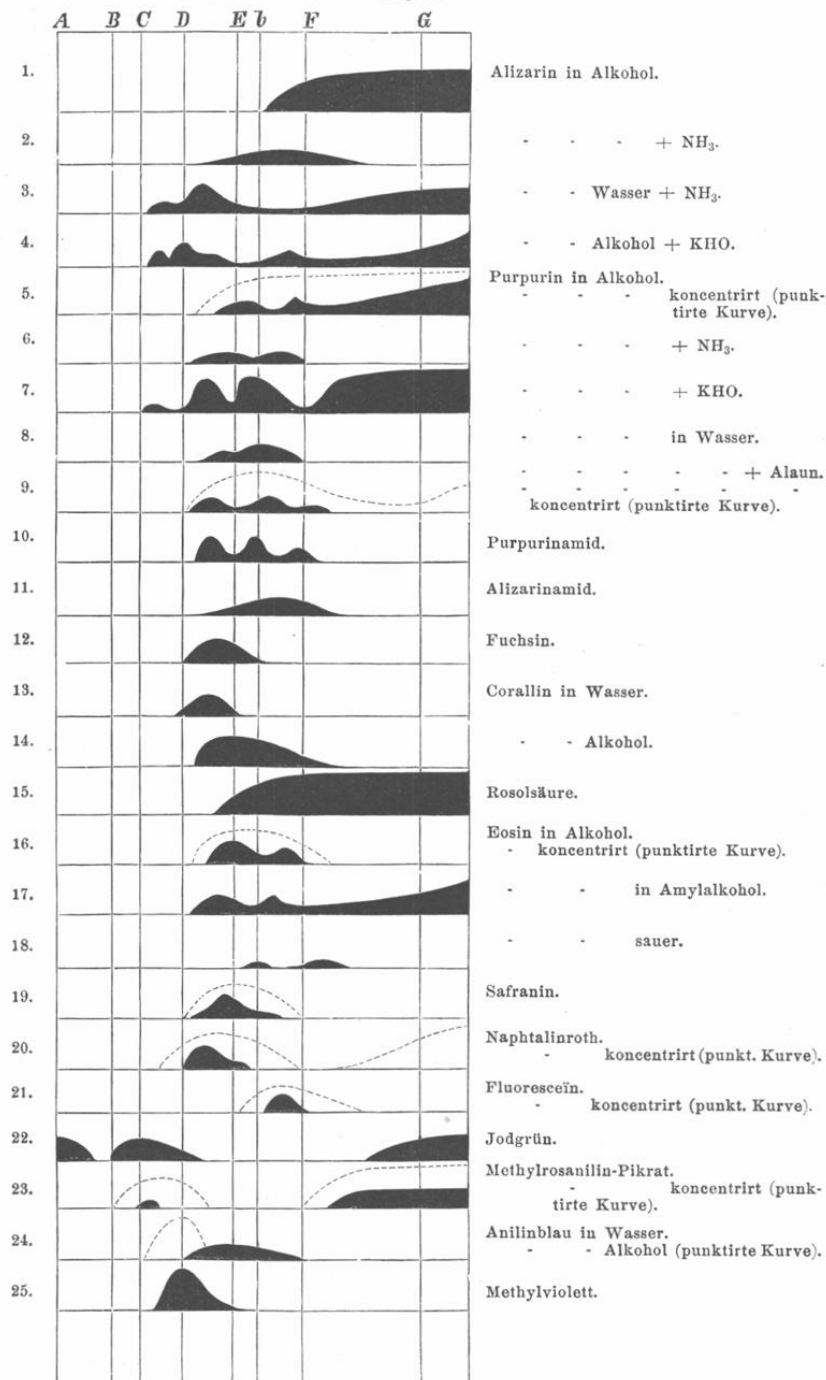
Die wichtigsten Frauenhofer'schen Linien werden mit den Anfangsbuchstaben des Alphabets: A, a, B, C, D, F, G, h, H' und H'' bezeichnet. Von den Hauptlinien liegen A und B im Roth, C im Orange, D im Gelb, E im Grün, F im Blau, G im Indigo und H im Violett.

Da die Linie D im Gelb mit der Natriumlinie zusammenfällt, so dient dieselbe zweckmässig als Ausgangspunkt für die Aufsuchung der anderen Linien. Man richtet am besten, während man das Tagesspektrum durch das Hauptprisma betrachtet, das Vergleichsprisma auf eine Kochsalzflamme und wird sich alsdann leicht über die links und rechts von der Natriumlinie liegenden Linien orientiren können, namentlich, wenn man die nachstehende Tabelle zu Hilfe nimmt. In letzterer sind die Lagen der Absorptionsspektren einiger Farbstoffe in der meist gebräuchlichen Weise durch Kurven angedeutet.

Dieselben sollen durch ihre Höhe und Form die Intensität der Verdunkelung und das allmähliche Abnehmen derselben nach den Seiten hin ausdrücken.

Die Absorption ist an der Stelle am stärksten, wo die Kurve ihren höchsten Punkt erreicht.

Fig. 87.



Letztere Tabelle ist keineswegs den heutigen Anforderungen entsprechend und soll nur als erläuterndes Beispiel dienen.¹⁾

J. Formánek²⁾ hat auf Grund zahlreicher Beobachtungen nach folgendem Princip eine spektroskopische Methode zur Bestimmung der Farbstoffe bearbeitet. Alle Farbstoffe theilt er nach der Form ihrer Absorptionsstreifen in Gruppen und zwar die rothen und die blauen Farbstoffe in je 7 Gruppen und die grünen und die gelben Farbstoffe in je 5 Gruppen. Mittelst eines Spektroskopes von geeigneter Dispersion wird zuerst die Gruppe, in welche der gesuchte Farbstoff gehört, sodann mit Hilfe einer passenden Vorrichtung zum Messen, die Lage des Absorptionsstreifens bestimmt. Genügt die Bestimmung der Gruppe und der Lage nicht, so theilt man die Lösung des Farbstoffes in drei Theile; zu dem ersten setzt man Salpetersäure, zu dem zweiten Ammoniak und zu dem dritten Kalihydrat hinzu und beobachtet die Veränderung der Farbe und des Spektrums, und auf Grund dieser Beobachtungen sucht man den betreffenden Farbstoff in den zu diesem Zwecke zusammengestellten Tabellen auf.³⁾

Auf diese Art sollen sich alle Farbstoffe bestimmen lassen, welche geeignete Absorptionsspektren liefern oder liefern können, oder aber auch solche, welche sich mit chemischen Reagentien ändern.

II. In der Natur vorkommende organische Farbstoffe.

1. Blaue Farben.

Indigo. Wird in Ostindien, Coromandel, Java, China, Central- und Süd-Amerika (Brasilien), West- und Nord-Afrika und an vielen sonstigen Orten aus der angebauten oder (wie u. A. in West-Afrika) auch wild wachsenden Indigopflanze gewonnen. Wichtigste Varietäten: *Indigofera tinctoria*, *I. Anil*, *I. disperma*, *I. argentea*. Ueber Anbau der

¹⁾ Vergleiche: M. Schütze, Zeitschr. f. phys. Ch. **9**, 109 und dann namentlich C. Grebe, Zeitschr. f. phys. Ch. **10**, 673: „Ueber Azofarbenspektren“.

²⁾ Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel **1899**, 260.

³⁾ J. Formánek: Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe. Berlin. Julius Springer **1900**. S. auch Z. f. angew. Ch. **1900**, (Rob. E. Schmidt).

Indigopflanzen und Gewinnung des Indigos vergl. Köchlin-Schwarz¹⁾, Dépierre²⁾, Rawson³⁾ und „Centralblatt für Textil-Industrie“⁴⁾.

Nach dem gewöhnlichen Verfahren lässt man die geschnittenen Pflanzen in den Einweichkufen etwa $\frac{3}{4}$ Tage (event. unter Zusatz von etwas Kalkmilch oder Ammoniak) einweichen und gähren, wobei unter reichlicher Entwicklung von Gas und eines eigenthümlichen Geruches eine grünlich gelb gefärbte Flüssigkeit entsteht, welche in den Schlagküpen mit Schaufeln umgerührt wird, wodurch sich das Indigblau abscheidet, welches dann noch verschiedenen Manipulationen (Auskochen mit Wasser, Pressen und Trocknen) unterworfen wird.

Die besten Handelssorten sind Bengal-, Java- und Guatemala-Indigo, ausserdem kommen Coromandel-, Manilla-, Madras-, Senegal-, Isle de France-, Aegyptischer, Caracas-, Brasil-, Cuba-, Jamaica-, Domingo-, Louisiana- und mexikanischer Indigo im Handel vor.

Es gehört langjährige Uebung dazu, um diese zahlreichen Indigosorten nach dem äusseren Ansehen auf ihre Güte sicher oder annähernd sicher zu prüfen. Je leichter ein Indigo ist, je blauer und nur wenig ins Violette spielend seine Farbe, je lebhafter und ins Gelbe spielend der Kupferglanz beim Reiben, desto besser ist er; dagegen desto geringer, je grösser sein specifisches Gewicht, je violetter die Farbe, je dunkler und rother der Kupferglanz im Striche. Beim Einkaufen hat man namentlich auch Färbung, Form und Glanz des Bruches zu beobachten. Der Bruch eines guten Indigos muss gleichförmig, matt, reinblau oder violettblau sein und mit einem glatten Körper gerieben einen lebhaften, fast goldähnlichen Metallglanz annehmen.

I. Asiatischer Indigo. a) Bengal-Indigo kommt nach v. Cochenhausen⁵⁾ in allen Qualitäten und Farben in den Handel. Die besten Sorten, welche kubische oder prismatische Stücke von 5 bis 8 cm Seitenfläche mit etwa 75% Indigo bilden, sind schön dunkelblau, von feinem und gleichmässigem Korne, sie haften an der Zunge, lassen sich leicht pulverisiren und nehmen beim Reiben mit dem Finger Kupferglanz an.

¹⁾ Bull. Mulh. 28, 307.

²⁾ Bull. soc. ind. Rouen 1876, 434; Dingl. 225, 601.

³⁾ Journ. soc. of Dyers and Colorists 1886, 140; Chem. Ind. 1887, 110.

⁴⁾ 1890, No. 3.

⁵⁾ Muspratt's Chemie, Braunschweig. 4. Aufl. 1889, III, 136. Die nachfolgende Eintheilung und Charakterisirung der hauptsächlichsten Indigosorten, welche wir bei der Wichtigkeit der äusseren Prüfung und Beurtheilung derselben für den Indigohandel unverkürzt bringen, rührt von Girardin (Leçons de chim. élément. 2, 604) her.

Nächstdem kommt der rothviolette Indigo mit purpurfarbenem Ton und gleichmässigerem und glänzenderem Bruch; er ist dichter und härter. Der rothe Farbenton rührt von der Anwesenheit einer grösseren Menge von rothen und braunen Extraktivstoffen her. Unter ihnen findet man gerade die Indigoarten, welche beim Anstellen der Küpen die besten Resultate geben. Die schlechtesten Qualitäten sind wie bei den anderen Sorten, diejenigen, deren Farbe hellblau mit einem Stich in's Graue oder Grüne ist. Diese Färbung zeigt die Anwesenheit einer grossen Menge von Extraktivstoffen an, welche jedoch von dem für die purpurfarbenen Arten charakteristischen Indigobraun verschieden sind und sich beim Färben vollkommen indifferent verhalten. Ein derartiger Indigo ist hart, dicht, haftet wenig oder gar nicht an der Zunge und nimmt beim Reiben keinen Kupferglanz an.

b) Coromandel- oder Oude- (Auhd-) Indigo ist den bengalischen Mittelsorten gleich und kommt in harten, schweren, wenig spröden Stücken in den Handel.

c) Manilla-Indigo stammt von den Philippinen und bildet lebhaft blaue Stücke, die aber nicht den vollen Kupferstrich zeigen; geringere Sorten sind schwerer, hart und im Bruche von mattblauer Farbe. Er ist öfter mit Thon und kohlsaurem Kalk verunreinigt und wird weniger zum Färben als zum Bläuen angewendet.

d) Madras-Indigo hat einen körnigen, rauhen Bruch, geringen Kupferglanz, enthält weniger Farbstoff, ist ebenso leicht wie der Bengalindigo und haftet wenig an der Zunge. Die kubischen Stücke zeigen noch den Eindruck des Zeuges, auf welchem der Indigo zum Trocknen gelegen hat.

e) Java-Indigo zeichnet sich durch grosse Reinheit des Farbstoffes aus, da er nur sehr geringe Mengen von Extraktivstoffen enthält. Der geringe Gehalt an Farbstoff rührt von der Anwesenheit thonartiger Beimengungen her.

2. Afrikanischer Indigo¹⁾. a) Aegyptischer Indigo besteht aus grossen, würfelförmigen, leichten, trockenen, dunkelblauen Stücken mit lebhaft glänzendem Strich und glattem Bruch.

¹⁾ Der westafrikanische Indigo, welcher allerdings sehr wechselnde Mengen Farbstoff — von nur 0,5% Indigotin bis 40% und darüber — enthält und dort von wild wachsenden Indigopflanzen gewonnen wird, macht nach Rawson und Knecht (Journ. Dyers and Color. 4, 66; Biedermann's techn.-chem. Jahrb. 1890, 474) dem bengalischen und javanischen Indigo ernstliche Konkurrenz, so dass das seit Jahren stattfindende Sinken der Indigopreise sich noch weiter fortsetzen dürfte. Vergl. auch Centralbl. f. Textilind. (1888, 196) über die Bedeutung des westafrikanischen Indigo.

b) Indigo von Isle de France kommt in kleinen Würfeln, welche dem Manilla-Indigo ähnlich sind, in den Handel.

c) Senegal-Indigo kommt selten in den Handel und ist weit mehr mit erdigen Substanzen verunreinigt als die anderen Sorten. Die nicht verunreinigten Sorten sind sehr werthvoll.

3. Amerikanischer Indigo. a) Guatemala-Indigo bildet unregelmässige Stücke von verschiedener Gestalt und Grösse. In seinen Eigenschaften nähert er sich dem Bengal-Indigo; die besseren Sorten sind sehr oft mit geringerer Waare vermischt, so dass die Werthbestimmung sehr schwer ist.

b) Caracas-Indigo ist dem Guatemala-Indigo meistens gleichwerthig, jedoch weniger geschätzt als dieser.

c) Brasil-Indigo ist eine schlechtere Sorte, gewöhnlich schieferblau, hart, rauh und ohne Glanz.

Es ist zu beachten, dass die Güte des Indigos, sowie seine Farbstoffmenge weniger von seiner Herkunft, als von der mehr oder weniger sorgfältigen Art seiner Darstellung abhängt.

Indigo enthält ausser dem Indigblau Indigbraun, Indigroth, Indigleim und Mineralstoffe. Ein guter Bengal-Indigo enthält etwa:

Indigblau	61,4
Indigroth	7,2
Indigbraun	4,6
Indigleim	1,5
Mineralstoffe	19,6
Wasser	5,7
	100,0

Der Gehalt an Indigblau (Indigotin) variirt (abgesehen von ganz schlechten Sorten, wie sie beispielsweise in Westafrika zuweilen sich finden s. o.) zwischen 20 und 90% und beträgt im Mittel 40—50%. Das Indigroth (Indirubin) ist in Alkohol, das Indigbraun in Alkalien löslich. Letzteres soll in Indigosorten, bei deren Herstellung Kalk verwendet wurde, in grösseren Mengen vorhanden sein. Um Indigblau von den übrigen Bestandtheilen des Indigos möglichst zu befreien, zieht man den Indigleim mit verdünnter Säure, das Indigbraun mit verdünnter Natronlauge, das Indigroth mit kochendem Alkohol der Reihe nach aus, worauf der Indigo und der unlösliche Theil der Mineralsalze zurückbleibt. Oder man scheidet Indigblau und Indigroth zusammen mittelst der von Rawson (siehe weiter unten) angegebenen Hydrosulfitküpenmethode aus, und entfernt das Indigroth durch Auskochen mit Alkohol in einem Extraktionsapparate.

Das Indigblau ist mehr oder weniger löslich in Anilin, Chloroform,

Eisessig¹⁾, Benzol, Nitrobenzol, Toluol, Phenol, Kreosot, Amylalkohol, Aceton, Stearinsäure, Paraffin und hochsiedendem Petroleum. Nicht alle diese Lösungen zeigen dieselbe Färbung. Während z. B. Chloroform- und Anilinlösung indigblau gefärbt sind, besitzt die Paraffinlösung (und die Lösung in rauchender Schwefelsäure) die purpurrothe Farbe des Indigdampfes, ein Verhalten, welches gewissermaassen an dasjenige des Jods erinnert²⁾. In heisser concentrirter Kalilauge löst sich das Indigblau mit orangegelber Farbe.

Bekannt ist das Verhalten des Indigos gegen Reduktionsmittel, wie hydroschweflige Säure, Traubenzucker, Zinkstaub, Zinnoxidul, Eisenoxydul und des gebildeten Indigweisses an der Luft (Küpenbildung). Eine solche Küpe erhält man beispielsweise, wenn man 1 Theil Indigopulver mit 3 Theilen Kalkhydrat, 2 Theilen Eisenvitriol und 150 Theilen Wasser in einer Stöpselflasche schüttelt (Eisenvitriolküpe).

Aus dem Indigo werden verschiedene Indigopräparate (Indigblauschwefelsäure, Indigkarmin, Indigpurpur, Indigviolett) dargestellt. Die Indigblauschwefelsäure erhält man durch Behandeln von feingepulvertem Indigo mit rauchender Schwefelsäure oder einem Gemenge derselben mit englischer Schwefelsäure, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, in Wasser gebracht, dieses klar blau färbt, ohne noch einen unlöslichen Niederschlag zu geben.

Wird eine Lösung der Indigblauschwefelsäure von ca. 20° Bé. stark mit Wasser verdünnt und mit einer Lösung von Soda neutralisirt oder (und billiger) mit einer gesättigten Kochsalzlösung ausgefällt, so entsteht indigblaudisulfosaures Natrium, $C_{16}H_8(NaSO_3)N_2O_2$ (Indigkarmin), welches in der sulfathaltigen Mutterlauge unlöslich, in reinem Wasser aber löslich ist. Man unterscheidet im Handel drei Sorten Indigokarmin, welche durchschnittlich (nach Girardin³⁾) folgende Zusammensetzung haben:

		Wasser	Indigo	Salze
Karmin	I	89	4,96	5,7
-	II	85	10,02	4,8
-	III	73,7	12,04	13,9

Um die Güte des Indigokarmins zu erkennen, genügt es nach Mierzinski⁴⁾, eine kleine Menge auf nicht geleimtes Papier (Filtrirpapier) zu bringen. Ist das Produkt unrein, so wird sich bald ein grüngefärbter Ring um die Probe herum bilden. Der Ring entsteht aber

¹⁾ Vorschlag von Lenz (Z. anal. Ch. **1887**, 550 u. **1890**, 101).

²⁾ Nietzki, Chemie d. organ. Farbstoffe. Berlin, Springer **1889**, 194.

³⁾ Leçons de chim. élément. **2**, 618.

⁴⁾ „Die Erd-, Mineral- und Lackfarben“, **1881**, 216.

nicht, wenn der Karmin gut getrocknet war. Um nun ein gutes Resultat zu erhalten, muss die Probe erst mit kochendem Wasser angerührt werden. Zu besseren Resultaten gelangt man durch das Ausfällen, indem man eine bestimmte Menge mit alaunirter und mit Weinstein gebeizter Wolle behandelt, welche allen blauen Farbstoff fixirt, während der grüne zurückbleibt und alsdann von Seide aufgenommen werden kann. Das unliebsame Auswittern des getrockneten Indigokarmins verhindert man durch einen Zusatz von 3 bis höchstens 4 Gewichtsprocenten Glycerin (auf trockenen Indigokarmin bezogen).

Wird 1 Th. feingepulverter Indigo in Teigform mit der 20 fachen Menge Schwefelsäure allmählich übergossen und die Temperatur durch äussere Abkühlung hierbei niedrig gehalten (damit grössere Mengen von Indigblaumonosulfosäure entstehen), so erhält man nach etwa $\frac{1}{2}$ -stündiger Einwirkung ein stark rothvioletttes Produkt. Die Prüfung der Farbe durch Bestreichen einer Glasscheibe, welche man gegen das Licht hält, ist hinlänglich zuverlässig zur Beurtheilung, ob das Präparat recht ausgefallen. Man bringt nun den Brei in viel Wasser, filtrirt von der gleichzeitig gebildeten Indigblauschwefelsäure ab und erhält durch Waschen reinen Indigopurpur. Derselbe kann beliebige Zusätze von Orseille ertragen und giebt auf Wolle ohne jede vorherige Beize ein schönes Violett.

Auf ähnliche Weise erhält man Indigviolett, indem man bei der Einwirkung der Schwefelsäure statt zu kühlen, schwach erwärmt und dabei weniger Säure anwendet.

Wir kommen nun zur chemisch-physikalischen Werthprüfung des Indigos.

a) Das specifische Gewicht gestattet gewisse, aber keineswegs ganz sichere Schlüsse auf den Farbstoffgehalt des Indigos. G. Leuchs¹⁾ stellt hierfür folgende Tabelle auf:

Spec. Gewicht.	Farbstoff.
1,324	56 — 56,5 Proc.
1,332	55 —
1,343	54,5 —
1,350	53 —
1,372	49,5 — 52 —
1,371	49 —
1,351	47 —
1,364	46,5 —
1,381	44 —
1,384	43 —

¹⁾ J. pr. Ch. 4, 349.

Spec. Gewicht	Farbstoff
1,412	40 Proc.
1,432	39 -
1,437	37 -
1,455	30,5 -

Die hier mitgetheilten Zahlen stellen, was wohl zu beachten, das Mittel aus einer Reihe erhaltener Zahlen vor.

b) Feuchtigkeit. Trocknen bei 100°. Ein guter Indigo verliert hierbei 3—7%.

c) Asche. 1 g getrockneter Indigo wird im Platintiegel verascht. Der Aschengehalt des Indigos ist zwar sehr wechselnd, doch macht ein Gehalt von mehr als 10% denselben einer Fälschung mit mineralischen Stoffen (Kreide, Kalk, Bleiasche, Sand, gepulvertem Schiefer, Graphit und dgl.) verdächtig. Zum Nachweis derselben schlämmt man eine Portion feingepulverten Indigo in einem grösseren Kelchglase und prüft nach bekannten Methoden einen etwa entstehenden Bodensatz. Guter Indigo muss auf Wasser schwimmen und sich in demselben völlig zertheilen lassen, ohne einen erdigen oder sandigen Bodensatz zu geben.

d) Fremde organische Beimengungen. Mit wenig Wasser verrieben, darf Indigopulver keine schleimige Flüssigkeit (Gummi, Dextrin) geben und seine Lösung in Salpetersäure muss auf Zusatz von Jodkalium klar bleiben (Bläuung zeigt Stärke an). — Hin und wieder enthält der Indigo eine Beimengung von Blauholzlack. Sehr oft wird nach Mierzinski¹⁾ das Pulver eines guten Indigos in die Suronen einer schlechteren Sorte geschüttet, damit sie durch Umhüllung mit einem besseren Indigo dessen äusseres Ansehen gewinnen soll. Es sind sogar Fälle vorgekommen, wo man in den Suronen eines Guatemala-Indigos nachgemachten Indigo aus Erde und Indigostaub fand.

Werthbestimmung des Indigos durch **Probefärben**. v. Cochenhausen²⁾ giebt hierzu folgende Anleitung.

Man verwandelt 1 g reines Indigblau durch Behandeln mit 20 bis 25 g concentrirter Schwefelsäure in Indigblausulfosäure und verdünnt mit Wasser auf 1 Liter. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 ccm dieser Lösung bringt man in 20 Kochgefässe, setzt 500 ccm Wasser hinzu und färbt in jedem dieser 20 Farbbäder, unter allmählicher Erhöhung der Temperatur bis zum Kochen, eine Probe von Wollengarn oder eines feinen Wollengewebes, welche genau 5 g wiegt und vor dem Ausfärben sorgfältig mit einer Lösung von 10 g

¹⁾ „Die Erd-, Mineral- und Lackfarben“, 1881, 200.

²⁾ Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 121.

kohlensaurem Ammonium in 1 Liter Wasser von 30—40° C. entfettet und hierauf gewaschen worden ist. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden werden die Muster aus den Farbbädern, welche nun fast vollständig entfärbt sind, genommen und, nachdem sie kalt geworden sind, mit reinem Wasser gewaschen und im Schatten getrocknet. Diese Muster bilden nebeneinander gelegt eine Farbenskala, welche, vor Licht und Luft geschützt, längere Zeit unverändert bleibt. Wenn man nun 1 g einer guten Durchschnittsprobe eines zu untersuchenden Indigos in Indigblausulfosäure verwandelt, das Produkt in 1 Liter Wasser löst und 5 g Wollengarn oder eines feinen Wollengewebes mit 20 ccm dieser Lösung ausfärbt, so kann man bei einiger Uebung leicht finden, mit welchem Muster der Farbenskala das gewaschene und getrocknete Muster eine übereinstimmende Färbung besitzt. Wenn z. B. das Muster in seiner Färbung mit No. 13 der Skala übereinstimmt, so haben 20 ccm des zu untersuchenden Indigos denselben Wirkungswerth gehabt, wie 13 ccm einer mit reinem Indigblau hergestellten Lösung; der untersuchte Indigo enthält daher 65% reines Indigblau.

Indessen wird eine solche Farbenskala, zu deren Herstellung Farbstoffmengen verwendet wurden, welche eine arithmetische Reihe bilden, nicht dasjenige vorstellen, was der Färber als eine Schattirung bezeichnet. Wenn die Skala gleichmässig schattirt sein soll, so müssen die zu ihrer Herstellung verwendeten Farbstoffmengen eine geometrische Reihe bilden. Man verdünnt eine Lösung von Indigblausulfosäure, welche aus 0,2 g Indigblau dargestellt worden ist, auf 1000 ccm und färbt ein Muster von 5 g Wollengarn mit 100 ccm dieser Lösung. Das hierbei erhaltene Farbmuster zeigt den dunkelsten Farbenton der Skala und ist mit 20 mg Farbstoff gefärbt worden. Hierauf verdünnt man 800 ccm der übrig gebliebenen Farbstofflösung auf 1000 ccm und färbt mit 100 ccm dieser Lösung ein zweites Garnmuster von 5 g Gewicht; dasselbe ist nun mit $\frac{8}{10}$ der Farbstoffmenge gefärbt, welche zur Herstellung des dunkelsten Musters verwendet worden ist. 800 ccm der übrig gebliebenen Indigolösung werden abermals mit Wasser auf 1000 ccm verdünnt; mit 100 ccm dieser Lösung, welche $12,8 \text{ mg} = \frac{8}{10} \cdot 16 \text{ mg}$ Indigo enthält, wird das dritte Muster gefärbt u. s. w.

Soll entschieden werden, welche von vorliegenden Sorten Indigo mit Berücksichtigung des Preises am rentabelsten ist, so verwendet man zum Probefärben nicht gleich grosse Farbstoffmengen, sondern diejenigen Mengen, welche gleichen Preisen entsprechen. Wenn z. B. von folgenden vier Indigoproben

	Preis pro 1 kg
1. Java	12 Mark.
2. Bengal	11 -
3. Kurpah I	7,8 -
4. Kurpah II	6,6 -

je 1 g mit konzentrierter Schwefelsäure in Indigblausulfosäure verwandelt und das Produkt auf 1 Liter verdünnt worden ist, so müssen, wenn die Preise dem Gehalte an Indigblau entsprechen, 11 ccm Java, 12 ccm Bengal, 16,9 ccm Kurpah I und 20 ccm Kurpah II übereinstimmende Färberesultate geben. Wenn dieses nicht der Fall ist, so wird man leicht entscheiden können, welche der Proben die preiswerthe ist.

J. Grossmann¹⁾ unterwirft den Indigo, bevor er ihn behufs Vornahme des Probefärbens in Karmin umwandelt, einer Reinigung durch Behandeln mit heisser Salzsäure und Natronlauge.

B. W. Gerland²⁾ führt den Indigo mit Schwefelsäure (1,67) bei 100° zunächst in die unlösliche Indigomonosulfosäure und diese durch konzentrierte Schwefelsäure bei 100° in die lösliche Disulfosäure über. Ist die Lösung der letzteren dunkel gefärbt, so empfiehlt es sich, den Indigo vor dessen Anwendung zur Analyse mit Salzsäure und Wasserstoffsperoxyd zu reinigen.

Kolorimetrische Prüfung. Nach W. F. Koppeschaar³⁾ hat sich die Gewinnung des Indigos in den letzten Jahren derart verändert, dass die bisherigen Untersuchungsmethoden ihre Brauchbarkeit verlieren. Die jetzige Handelswaare enthält viel mehr, bisweilen bis über 10%, Indigoroth als die frühere. Deshalb ist neben der Bestimmung des Indigoblaus auch die des Indigoroths nothwendig. Zu diesem Zwecke schlägt er folgende Verfahren vor.

1. Bestimmung von Indigblau in Indigosorten, welche wenig Indigroth enthalten. 0,5 g des fein zerriebenen und ganz durchgesiebten Indigomusters werden mit 25 ccm reiner Schwefelsäure im Kölbchen unter zeitweiligem Umschütteln 6 Stunden bei höchstens 60° digerirt, in 250 ccm-Messkolben aufgefüllt und unter Verwerfung des zuerst Durchgehenden filtrirt. 25 ccm des Filtrates werden im Becherglas mit 75 ccm gesättigter Kochsalzlösung vermischt, das gefällte Indigokarmin abfiltrirt, mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen, in 500 ccm-Messkolben mit siedend heissem Wasser gelöst und bis zur Marke aufgefüllt. In der Lösung ist das Indigblau mit dem

¹⁾ Oesterr. Wollz. 1897, 1076; Fischer, Jahresb. 1897, 630.

²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 15, 15.

³⁾ Z. anal. Ch. 38, 1. S. auch: P. T. Hazewinkel (Ein neuer Indigo, dessen Analyse und die des Indigorein B. A. S. F.); Chem.-Ztg. 1900, 339.

Kolorimeter von Laurent gegen eine reine Indigotinlösung von 0,1 g in 1 l mit grosser Genauigkeit bestimmbar.

2. Bestimmung von Indigblau und Indigroth in natürlichem (und synthetischem) Indigo. Sie beruht auf der Löslichkeit von Indigroth und Indigbraun in Essigsäure, worin Indigblau unlöslich ist und darauf, dass erstere bei Verdünnung oder theilweiser Neutralisation wieder gefällt werden. 0,5 g der fein gepulverten Durchschnittsprobe werden in einem Erlenmeyer-Kolben von 8—9 cm Durchmesser mit 100 ccm Eisessig eine Stunde lang bei 100° auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das Indigroth in Lösung geht. Hierauf legt man den Kolben so schief, dass die Flüssigkeit bis an den Rand reicht und filtrirt nach dem Erkalten, sobald sich alles Unlösliche abgesetzt hat. Der zur Filtration verwendete Trichter soll einen Durchmesser von 8 cm haben; der untere Theil des Halses wird mit etwas Glaswolle ausgefüllt, darauf folgen bis etwa 1 cm unter den konischen Theil des Trichters sandkorngrösse Bimssteinstückchen und auf diese, als eigentliches Filter, eine Schicht ausgeglühten wolligen Asbests, welchen man sanft andrückt. Beim Filtriren muss sehr vorsichtig verfahren werden, so dass zunächst kein ungelöster Indigo in den Trichter gelangt. Es gelingt das Abgiessen der Lösung des Indigroths bis auf 6 ccm Flüssigkeit, die man bei einem geringen Gehalte der Probe an Indigroth vernachlässigen kann; andernfalls fügt man zum Rückstand im Kolben noch etwas Eisessig und giesst die Flüssigkeit so gut wie möglich von dem Ungelösten in den Trichter ab. Nach erfolgter Filtration werden Bimsstein und Glaswolle aus dem Trichterhals entfernt, das Asbestfilter mittelst Glasstab aus dem umgestülpten Trichter in den Kolben gestossen und der Trichter schliesslich mit 50 ccm reiner Schwefelsäure in den Kolben nachgespült. Durch zweistündiges Erwärmen des Kolbeninhaltes auf 70° verwandelt man das Indigblau in die Sulfosäure, giesst deren Lösung in einen 250 ccm-Messkolben und füllt nach dem Erkalten bis zur Marke mit Wasser auf. 25 ccm dieser Lösung werden auf 500 ccm verdünnt; in dieser Flüssigkeit wird der Gehalt an Indigblau kolorimetrisch bestimmt. Zur Herstellung der Vergleichsflüssigkeit (0,1 g Indigotin auf 1 l) verwendet man reinen Indigo (Fabrikat der Badischen Anilin- und Sodafabrik), welcher bei 100° mit Eisessig behandelt, dann abfiltrirt und getrocknet wird. Für die Bestimmung des Indigoroths wird die Lösung benützt, welche bei Behandlung des Indigos mit Eisessig erhalten wurde. 5 bis 25 ccm derselben werden in einem Becherglase theilweise mit Natronlauge neutralisirt (5 ccm der Eisessiglösung erfordern 12 ccm einer 20%-igen Natronlauge), wodurch sich das Indigroth abscheidet. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit 5%-iger Natronlauge (zur Entfernung des Indigbrauns) gewaschen und in getrocknetem

Zustande sammt Filter in einem 50 ccm Messkolben mit Eisessig geschüttelt und die entstandene Indigrothlösung kolorimetrisch bestimmt. Als Vergleichsflüssigkeit dient eine Lösung, welche im Liter 0,05 g Indigroth enthält. (Das reine Indigroth bereitet man sich aus fein zerriebenem Javaindigo durch Erhitzen mit Eisessig und darauf folgendes Verdünnen der von Indigblau abfiltrirten Lösung mit Wasser, wodurch das Indigroth abgeschieden wird. Der Niederschlag wird abfiltrirt und zur Entfernung des Indigbraun mit Natronlauge gewaschen. Durch Sublimation bei niedrigem Druck lässt sich das so erhaltene Indigroth leicht reinigen.)

Beträgt der Gehalt eines Indigos an Indigroth mehr als 10%, so muss die Lösung des letzteren mit dem gleichen Volumen Eisessig verdünnt werden. Ist der Gehalt an Indigroth sehr gering, so wird die Vergleichslösung in entsprechender Weise verdünnt.

Zur Bestimmung des Indigroths im synthetischen Indigo werden nur 0,1 g angewandt, im Uebrigen verfährt man genau gleich, nur wird die Normallösung aus synthetischem Indigroth hergestellt.

Für die kolorimetrischen Methoden ist es nach Brylinski¹⁾ nothwendig, eine Lösung von rein blauer Farbe, d. h. eine Lösung, welche ausschliesslich Disulfosäure enthält, anzuwenden. Zu deren Darstellung verfährt man wie folgt.

Man giebt in einem Rundkolben:

- 1 g Indigo
- 20 g Glaspulver
- 20 ccm H_2SO_4 66° Bé.
- 5 ccm Oleum à 25 % SO_3 -Gehalt,

verschliesst und lässt unter öfterem Schütteln 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen.

Man kann auch in kürzerer Zeit (6 Std.) sulfoniren, indem man

- 1 g Indigo und
- 20 g Glaspulver mit
- 25 ccm H_2SO_4 66° Bé. auf 100° erhitzt.

Auf diese Art erhält man ausschliesslich Sulfosäure, die sich in Wasser mit blauer Farbe löst.

Eine solche Lösung empfiehlt sich auch für die titrimetrischen Methoden, weil der violette Stich, den Tri- und Tetrasulfosäuren in wässriger Lösung zeigen, die Deutlichkeit des Farbumschlages vermindern.

¹⁾ Bull. Soc. Ind. Mulh. 1897, 332.

Indigotinbestimmung nach Ulzer¹⁾.

1 g fein gepulverter Indigo wird mit 50 ccm 5 %-iger wässriger Natronlauge und 10 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und während 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und durch ein getrocknetes und gewogenes Filter, dessen Durchmesser 10–12 cm beträgt, filtrirt. Sollte zu Anfang die Flüssigkeit trüb durchlaufen, so genügt in der Regel ein zweites Aufgiessen, um sie zu klären. Der mit warmem Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure (1:10), hierauf abermals mit Wasser und zuletzt mit siedendem Alkohol gewaschene Niederschlag wird bei 100° getrocknet und gewogen. Das Waschen mit Alkohol ist so lange fortzusetzen, bis das Filtrat nicht mehr braun oder roth, sondern blassblau gefärbt abläuft. Das getrocknete Indigotin wird verascht und die geringe Aschenmenge in Abzug gebracht.

E. Stolba²⁾ verfährt ähnlich. Er extrahirt mit Salzsäure, wäscht mit Ammoniak, dann mit Alkohol, wiegt und verascht.

Voeller³⁾ ermittelt in dem zuvor chemisch gereinigten Indigo den Stickstoff nach Kjeldahl und berechnet durch Multiplikation der gefundenen Zahl mit 9,36 das Indigoblau.

Bestimmungen des Indigotingehaltes durch Sublimation sind trotz guter Resultate, die Tennant⁴⁾ erhalten haben will, der Unsicherheit wegen nicht zu empfehlen.

Die *Extraktions-Methode* beruht auf der Behandlung einer gewogenen Probe des Indigos mit einem geeigneten Lösungsmittel und Abwiegen des aus der erhaltenen Lösung krystallisirten Indigotins.

Hönig⁵⁾ extrahirt den mit Bimmssteinsand gemengten Indigo in einem besonderen Extraktions-Apparat⁶⁾ mit Anilin oder Nitrobenzol. Das aus der eingeeengten Lösung nahezu vollständig in Krystallen ausgeschiedene Indigotin wird nach dem Verdünnen der concentrirten Lösung mit dem 5–6-fachen Volumen Alkohol gewogen und aus dem erhaltenen Gewicht und unter Berücksichtigung des Lösungskoeffizienten des Lösungsmittels für Indigoblau der Gehalt berechnet.

J. Schneider⁷⁾ gewinnt aus der zu untersuchenden Probe den

¹⁾ Mitth. technol. Gew. Mus. Wien 1892, 214.

²⁾ Dy. Calic. Printer; Färber-Ztg. 1894/95, 110.

³⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 110.

⁴⁾ Journ. Amer. Chem. soc. 6, 185; Chem. Ind. 7, 297.

⁵⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, 280.

⁶⁾ Geliefert von der Firma J. W. Rohrbeck's Nachfolger, Wien, Kärntner-Strasse 59.

⁷⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 34, 347; Klauser, Oesterr. Chem.-Ztg. 1899, 521.

Farbstoff durch Extraktion mit kochendem Naphtalin und trennt dieses dann von ersterem durch Aether.

Brandt¹⁾ ersetzt in Schneider's Verfahren das Naphtalin durch Anilin, da beim Filtriren der ätherischen Naphtalinlösung Naphtalin leicht auskrystallisirt und grosse Mengen Aether zum Auswaschen nöthig sind. Man extrahirt 0,2 g Indigo im Soxhlet-Extraktor $\frac{1}{2}$ —1 Std. mit Anilin und lässt erkalten. Das Indigotin krystallisirt aus. Dann setzt man Wasser und Salzsäure zu, um alles Anilin in Lösung zu bringen, filtrirt durch ein tarirtes Filter, wäscht mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion und schliesslich mit Alkohol, der höchstens 0,5 % des Gesamtindigotins löst.

Nach A. Brylinski²⁾ ist die Bestimmung des Indigotins durch siedendes Anilin mit 2 Fehlerquellen behaftet.

Einmal wird durch länger dauernde (3—4 Std.) Einwirkung von Anilin ein Theil des Indigotins zerstört (bis zu 30—40 %) und andererseits enthält das aus Anilin krystallisirte Indigotin molekular gebundenes Anilin (ca. 10 %). Da Brandt nur ca. $\frac{1}{2}$ Std. kocht, so können sich bei seiner Arbeitsweise die beiden Fehler ungefähr ausgleichen, so dass das Endresultat ein genügend genaues ist.

Das Verfahren von B. W. Gerland³⁾ beruht auf der Anwendung von Nitrobenzoldämpfen.

Zur Extraktion hat er einen besonderen Apparat zusammengestellt, der die Extraktion und Krystallisation des Indigotins in einer halben Stunde ausführen lässt. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich das Indigotin in feinen Krystallen aus. Nur eine Kleinigkeit davon bleibt in Lösung und dieser Fehlerquelle weicht Gerland dadurch aus, dass er das Nitrobenzol vor dem Gebrauche kalt mit Indigotin sättigt.

Die Indigotinkrystalle enthalten noch 3—6 % Unreinigkeiten, die ihnen durch Behandeln mit Salzsäure oder besser mit Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd entzogen werden, bevor man sie wiegt.

Nach Gerland ist diese Bestimmung mit einem Fehler von 0,1 bis 0,2 % behaftet, weil das Indirubin in kaltem Nitrobenzol etwas leichter löslich sei, als das Indigotin.

(Nach Rawson⁴⁾ ist Indirubin nicht nur etwas, sondern ziemlich viel leichter löslich in kaltem Nitrobenzol, als das Indigotin; er glaubt deshalb, dass der Fehler grösser sei.)

A. Brylinski⁵⁾ schlägt als Lösungsmittel Eisessig vor. Das

¹⁾ Rev. intern. Falsific. **10**, 130.

²⁾ Bull. Soc. Ind. Mulh. **1898**, 33.

³⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **15**, 15.

⁴⁾ Journ. Dyer und Col. **1896**, 83.

⁵⁾ Bull. Soc. Ind. Mulh. **1898**, 37; Rev. génér. Mat. Color. **1898**, 52.

Princip der Methode beruht auf der Thatsache, dass Eisessig bei Siedehitze beträchtliche Quantitäten von Indigotin zu lösen vermag, während 20—30 %-ige Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur davon nichts aufnimmt. Die Operation wird in einem Soxhlet ausgeführt, und hat allerdings den Nachtheil, ziemlich viel Zeit in Anspruch zu nehmen. Um 0,150 g Indigo zu erschöpfen, bedarf es eines fünfstündigen Kohobirens. Ist die Extraktion beendet, so giesst man die Eisessiglösung in ein Becherglas und verdünnt mit dem vierfachen Gewicht kalten Wassers. Der Niederschlag wird auf ein tarirtes Filter gebracht, mit kochendem Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen.

Von der grossen Anzahl der Reduktions- und Oxydationsmethoden¹⁾ heben wir hier nur einige wenige entweder ganz zuverlässige oder rasch ausführbare hervor.

Reduktions-(Küpen-)Methoden. Sie lassen im Allgemeinen den Gehalt an Indigfarbstoff zu niedrig finden in Folge zu weit gehender Reduktion des Indigweiss, wobei sich theilweise in Indigblau nicht zurückzuoxydirende Verbindungen bilden. Alle Küpenmethoden, bei welchen Alkohol (worin Indirubin löslich ist) zur Verwendung kommt (wie z. B. bei der von Rau²⁾ modificirten Fritsche'schen Methode), theilen mit der oben erwähnten Extraktionsmethode von Hönig den Nachtheil, dass das Indigblau allein zur Bestimmung gelangt. Die Reduktionsmethoden eignen sich aber — sofern man nur Indigblau und Indigroth zusammen bestimmt, event. kann man noch ja nachträglich das letztere durch Extraktion des gewogenen Gesamtniederschlags mit Alkohol in einem Extraktionsapparat bestimmen — ganz gut zur Prüfung des Indigos, der ebenfalls in Küpenform Verwendung findet. Wird er dagegen zur Herstellung von Karmin etc. benutzt, so sind die Oxydationsmethoden am Platze.

Eine rasche Bestimmung gestattet das Verfahren von Owen³⁾. Man wägt auf einem Uhrglase 1 g fein gepulverten Indigo ab, trocknet bei 100°, reibt den Farbstoff mit Wasser zu einer sehr dünnen Paste

¹⁾ Eine sehr eingehende Zusammenstellung und kritische Beleuchtung der verschiedenen Methoden zur Werthbestimmung des Indigos hat v. Cochenhausen in der Leipziger Monatsschrift f. Textilindustrie (1888, No. 8 bis 10) gegeben. (Vergl. auch desselben Verfassers Zusammenstellung der Indigobestimmungs-Methoden in Muspratt's Chemie, Braunschweig, Vieweg 1889, III. Bd. 3. Lief. 153—162.) Auch Rawson hat eingehende kritische Besprechungen der verschiedenen Indigo-Methoden veröffentlicht. (Chem. News 1885, 255; 1888, 7, 19, 29, 34).

²⁾ Journ. Amer. Chem. soc. 1885, 16.

³⁾ Journ. Amer. Chem. soc. 1889, 178.

an und spült dieselbe in einen $\frac{1}{4}$ Liter-Messkolben. Alsdann fügt man 3 g Zinkstaub und 6 g Aetznatron hinzu und füllt bis wenig oberhalb der Marke auf, da das Volumen in 1—2 Stunden sich etwas verringert. Man schüttelt den Kolben zeitweise. Bei zu weitgehender Reduktion (die also die Bestimmung entschieden zu niedrig ausfallen lassen würde) zeigen sich in der gelben Flüssigkeit röthliche oder bräunliche Streifen. Wurde zu viel Zink genommen, so tritt Schaum auf. Nach beendeter Reduktion hebt man 50 ccm der klaren Flüssigkeit ab, lässt dieselben $\frac{1}{4}$ Stunde an der Luft sich oxydiren, säuert dann mit Salzsäure an, filtrirt durch ein bei 100° gewogenes (resp. mit einem gleich schweren anderen tarirtes) Filter, wäscht sorgfältig aus, trocknet bei 100° und wägt.

Will man den Indigo mittelst einer Küpenmethode möglichst genau bestimmen, so wendet man das Verfahren von Rawson in seiner neueren Modifikation¹⁾ an. Man bedarf hierzu zunächst einer Hydrosulfitlösung. Man füllt eine Flasche von etwa $\frac{1}{10}$ Liter Inhalt mit gedrehtem Zinkblech, das man mit einer Natriumbisulfitlösung vom spec. Gewicht 1,30 übergiesst. Nach etwa einstündigem Stehen der verkorkten Flasche ist der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden, worauf man die Flüssigkeit dekantirt und in einer Flasche mit 1 Liter Wasser, das ungefähr 10 g frisch gelösten Kalk suspendirt enthält, gut mischt. Die geklärte Flüssigkeit hebert man ab und überschichtet sie mit Petroleum.

Nun bringt man 1 g mit Wasser zu einer dünnen Paste verriebenen Indigos in einen Glaskolben und fügt 500 — 600 ccm Kalkwasser zu. Der Kolben ist mit einem vier Durchbohrungen tragenden Kautschukstopfen verschlossen. Durch die eine Durchbohrung geht ein mit Quetschhahn verschliessbarer Heber, durch die zweite die Röhre eines Hahntrichters und die beiden anderen dienen zum Ein- und Ableiten von Steinkohlengas. Nachdem man mit dem Zuleiten des Gases begonnen hat, erhitzt man die Flüssigkeit auf etwa 80°, lässt durch das Trichterrohr 100 bis 150 ccm Natriumhydrosulfitlösung zufließen und erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde lang bei einer dem Siedepunkt nahe liegenden Temperatur. Hierauf lässt man absitzen, hebert 500 ccm ab und ermittelt genau das Volumen der rückständigen Flüssigkeit.

Die 500 ccm Flüssigkeit werden nun in einen Erlenmeyer'schen Kolben gebracht und 20 Minuten Luft hindurch gesaugt, welche das überschüssige Hydrosulfit zu Sulfit, das Indigweiss zu Indigblau oxydirt. Man fügt noch Salzsäure hinzu, um etwa gebildeten kohlensauen Kalk in Lösung zu bringen, filtrirt den aus Indigotin und Indigrubin bestehenden Niederschlag auf einem bei 100° gewogenen, resp. mit einem

¹⁾ Chem. News 1888, 7, 19, 29 u. 34.

gleich schweren zweiten Filter tarirten Filter, wäscht sorgfältig aus, trocknet und wägt.

Enthält die mit Hydrosulfit zu titirende Indiglösung Eisenoxyd, so fallen die Resultate zu hoch aus. Die Methode giebt sehr gute Resultate, erfordert aber besondere Aufmerksamkeit.

Ein ähnliches Verfahren empfiehlt M. Allhausse¹⁾.

Brylinski²⁾ macht den Vorschlag, den zu untersuchenden Indigo zunächst zu sulfiren und die Karminlösung mit einer Hydrosulfitlösung von bekanntem Wirkungswerthe zu titiren. Ueber die Ausführung giebt er folgende Angaben.

Man verdünnt Bisulfit des Handels bis zu 1,25 spec. Gew., giebt davon 100 ccm in einen Kolben, schüttelt 5 Minuten mit 20 g Zinkstaub um, verdünnt auf 1 Lite, neutralisirt mit Kalk und filtrirt rasch. Für den Gebrauch verdünnt man auf $\frac{1}{5}$.

Der Apparat besteht aus einer dreifach tubulirten Flasche; in die erste Oeffnung giebt man einen Scheidetrichter; durch die zweite wird ein Glasrohr eingeführt, das durch einen mit Quetschhahn versehenen Kautschukschlauch in Verbindung mit der Bürette steht; die dritte ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen versehen, der die Einfuhr von Leuchtgas und die fortlaufende Cirkulation desselben im Apparat gestattet. Das austretende Gas wird in irgend einem Brenner verbrannt.

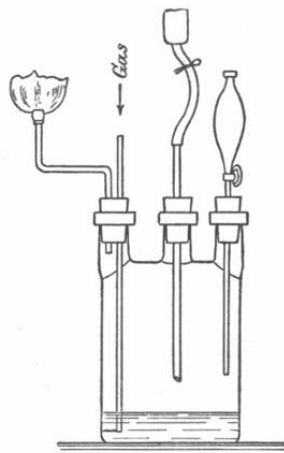


Fig. 88.

Man bringt in den Apparat eine bestimmte Menge von Indigo-karmin, den man durch tropfenweises Hinzufliessenlassen von Hydrosulfit genau reducirt. Dann lässt man durch den Scheidetrichter eine gemessene Menge von Indigo-Typ-Lösung in den Apparat eintreten und bestimmt die Menge Hydrosulfit, welche zur Reduktion derselben erforderlich ist.

Z. B.	25 ccm Indigo rein ³⁾	verlangen	10,1 ccm Hydrosulfit
- -	25 - - käuflich	-	4,7 - -

somit sind 47 % Indigo-Typ im Handelsindigo enthalten.

Diese Methode bietet zwei Unbequemlichkeiten: das Arbeiten im

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 288.

²⁾ Bull. Soc. Ind. Mulh. 1897, 67, 336.

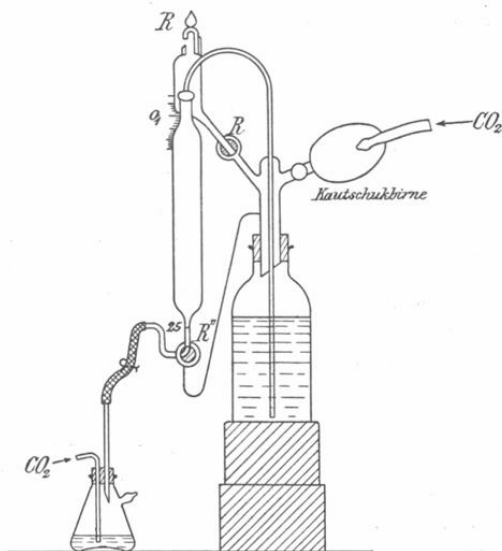
³⁾ 2 g Indigo im Titer in Form von Sulfosäure.

Leuchtgasströme und die grosse Unbeständigkeit der Hydrosulfitlösung, die an der Luft den Titer sehr schnell ändert.

G. Engel¹⁾ hat ebenfalls eine Titirmethode ausgearbeitet. Der Indigo wird in Karmin übergeführt und dann mit einer Vanadylsulfatlösung, deren Titer bestimmt ist, titirt.

Eine Lösung von Vanadylsulfat absorbiert Sauerstoff der Luft, auch ändert sie schnell den Titer beim Aufbewahren in einer nicht ganz gefüllten, selbst verschlossenen Flasche. Beim Uebergiessen aus der Flasche in die Bürette wird der Titer ebenfalls beträchtlich verändert.

Fig. 89.



Man muss, um diesen Eventualitäten zu entgehen, im CO_2 -Strome arbeiten.

Bereitung der Vanadylösung. Man löst unter gelindem Erwärmen 10 g vanadinsaures Ammoniak in 100 g Schwefelsäure von 66° Bé., giesst die rothe Flüssigkeit in 2 Liter Wasser von 50° C., fügt 50 g Zinkstaub hinzu und schüttelt um, bis eine blauviolette Färbung entstanden ist. Darauf wird filtrirt und erkalten gelassen.

Man giebt ein bestimmtes Volumen der Indigolösung in einen Erlenmeyerkolben mit seitlichem Ansatzrohr, der durch einen doppelt-durchbohrten Kork verschlossen ist: in die eine Bohrung ist ein enges Glasrohr eingesetzt, welches durch einen mit Quetschhahn versehenen

¹⁾ Bull. Soc. Ind. Mulh. 1897, 337; 1895, S. 61.

Kautschukschlauch mit der Bürette in Verbindung steht; durch die andere ist ein gebogenes Glasrohr geführt, welches die eintretende CO_2 auf den Boden des Kolbens leitet.

Als Bürette wird diejenige von Dupré benutzt (s. Zeichnung S. 988) Trotz der scheinbaren Komplirtheit, eignet sich dieser Apparat doch sehr gut für derartige Titrationen. In die Bürette wird ebenfalls CO_2 eingeführt, wodurch der Titer, insofern die CO_2 -Zufuhr fort dauert, unverändert bleibt.

Ausführung der Titrirung. Man stellt sich zunächst mit möglichst reinem Indigo eine Typlösung dar, die man mit Permanganatlösung titirt. Für reinen Indigo giebt diese Methode bekanntermassen gute Resultate. Diese Indigolösung dient zur Titerstellung der Vanadylsulfatlösung.

Zur Vorsicht wird die CO_2 , ehe man sie in den Apparat eintreten lässt, in Waschflaschen, welche Vanadylsulfat enthalten, gewaschen, um etwa vorhandenen Sauerstoff zu absorbiren. Es empfiehlt sich auch das für alle Operationen nothwendige Wasser zu kochen und in einem CO_2 -Strome erkalten zu lassen.

Auf diese Weise erhält man sehr gute Resultate.

Sollten sich Eisenverbindungen in der Indigolösung gelöst vorfinden (was mit Ammoniak leicht nachzuweisen wäre), so kann man deren Einfluss auf folgende Art eliminiren. Vanadylsulfat oxydirt sich schnell an der Luft zu schwefels. Vanadoxydul (grüne Lösung), eine Verbindung, welche den Indigo nicht mehr reducirt, wohl aber die Eisenoxydsalze. Giebt man einen kleinen Ueberschuss dieser grünen Lösung zu einer etwas eisenchloridhaltigen Indigosulfosäurelösung, so erhält man die gleichen Resultate, wie mit gleichen Mengen der eisenfreien Indigolösung. Immerhin darf kein zu grosser Ueberschuss an grüner Lösung angewandt werden, weil dadurch die Empfindlichkeit der Reaktion beeinträchtigt wird.

Man kann auch folgendermassen verfahren:

Eine gewogene Menge Indigo wird mit Salpetersäure behandelt, kalcinirt und das Eisen in der Asche bestimmt. Andererseits ermittelt man durch Titration die Wirkung der Vanadylsulfatlösung auf Eisenoxydsalze. Aus diesen Daten kann der störende Einfluss des Eisens bei der Reaktion berechnet werden.

Oxydationsmethoden. Rawson¹⁾ hat die ursprünglich von Mohr²⁾ angegebene Titrationsmethode mit Chamäleon wesentlich verbessert, indem er den die Resultate beträchtlich erhöhenden schädlichen

¹⁾ Chem. News. 1885, 255.

²⁾ Dingler, 132, 363.

Einfluss der auf Chamäleon ebenfalls einwirkenden Verunreinigungen des Indigos durch Ausfällen und Auswaschen der Indigblausulfosäure mit Kochsalzlösung möglichst zu beseitigen suchte.

$\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{4}$ g des fein gepulverten Indigos werden zunächst mit der gleichen Gewichtsmenge von gemahlenem Glase gemischt. Alsdann trägt man die Mischung allmählich und unter beständigem Umrühren in 20 ccm konc. Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,845 ein, wobei man den Mörser noch mit etwas gemahlenem Glase nachspült. Nach einstündigem Erhitzen auf $90 - 95^{\circ}$ verdünnt man die gebildete Indigosulfosäure auf 1 Liter, filtrirt und mischt 50 ccm des Filtrates in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit 50 ccm Wasser und 32 g Kochsalz. Nach zweistündigem Stehen wird filtrirt, der Niederschlag mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen, alsdann in heissem Wasser gelöst, 1 ccm Schwefelsäure hinzugefügt, auf 300 ccm verdünnt und mit einer Chamäleonlösung titirt, welche 0,5 g KMnO_4 im Liter enthält. Zunächst bemerkt man keine Aenderung der dunkelblauen Farbe, nach und nach geht sie aber durch Grün in Lichtgelb über. Dieses (und nicht etwa die beginnende Rothfärbung) ist der scharf und deutlich zu erkennende Endpunkt der Titration. Man hat dann noch eine Korrektur anzubringen für die geringe Löslichkeit des indigosulfosauren Natriums in gesättigter Kochsalzlösung, welche nach Rawson 0,0008 g beträgt. Wesentlich ist, dass die Titrirung stets unter möglichst denselben Umständen und namentlich nahezu mit denselben Mengen wirksamen Farbstoffes ausgeführt wird. Verf. giebt an, dass die Resultate dieser Oxydationsmethode und seiner oben beschriebenen Reduktionsmethode mit einander übereinstimmen.

Nach Rawson¹⁾ kann es Java-Indigosorten geben, die auch nach der obigen Methode eine höhere Permanganatzahl zeigen als ihrem Färbevermögen entspricht. Es rührt dies von einem gelben Farbstoff her, dessen Anwesenheit am besten durch Uebergiessen einer Probe des gepulverten Indigos in einer Schale mit Natronlauge oder Ammoniak konstatiert werden kann, wobei sich die Lösung sofort tief färbt.

In diesem Falle muss man für die Bestimmung des Indigotins die gewogene Probe mit verdünntem Ammoniak oder besser mit Alkohol erhitzen, durch ein Asbestfilter giessen und den Filtrerrückstand dann wie gewöhnlich für die Indigobestimmung in Schwefelsäure lösen. Es ist zu beachten, dass durch Alkohol oder Ammoniak ausser den gelben Farbstoff auch das Indorubin in Lösung gebracht wird.

Ed. Donath und Rob. Strasser²⁾ unterwerfen den Indigo vor

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 18, 251.

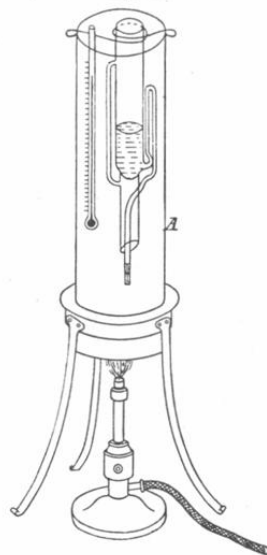
²⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 11, 47.

der Sulfurung einer besonderen Reinigung. Sie gehen dabei von folgenden Erwägungen aus.

Die Werthbestimmung des Indigos fällt nicht mit der Ermittlung des Gehaltes an Indigotin zusammen, denn nach den in der Indigo-färberei gemachten Erfahrungen wird die Intensität der Färbung, die Farbennüance, voraussichtlich auch vom Indigroth und Indigbraun beeinflusst. Doch ist für das Färbevermögen, die Ergiebigkeit beim Färben mit Indigo in erster Linie sein Gehalt an Indigblau maassgebend. Die Ermittlung des Indigblaugehaltes ist somit in erster Linie zu seiner Beurtheilung nothwendig.

1 g des feinst zerriebenen Indigos wird in einem mit Glasstöpsel verschliessbaren Wägefläschchen abgewogen und in demselben mit dem vierfachen Volum gut ausgeglühten Bimssteinsandes von ungefähr 1 mm Korngrösse durch Drehen und Schütteln des Fläschchens innig gemengt. In einem Soxhlet-Szombathy'schen Extraktionsapparat (Länge des oberen Rohres 18 cm, Durchmesser 3,5 cm) bringt man nun zu unterst eine festgestopfte Asbestschicht, sodass dieselbe die seitliche Abflussöffnung des Rohres gerade gut verschliesst, doch nicht zu weit in das Rohr selbst hineinragt, da sonst leicht später bei der Extraktion Verstopfungen eintreten können. Die Asbestschicht muss den höchsten Punkt des seitlichen Abflussrohres ein wenig überragen; auf dieselbe kommt dann eine dünne Schicht Bimssteinsand, dann das Gemenge von Indigo und Bimssteinsand und dann der Sand, mit welchem man das Mischfläschchen ausgespült hat. Die ganze Füllung des Extraktionsrohres hat etwa die Höhe von 5 cm. Man verbindet nun dasselbe unten mit einem destillirtes Wasser enthaltenden Kochkolben und oben mit einem Liebig'schen Kühler, dessen Kühlrohr an einem Ende behufs Nachgiessens von Flüssigkeiten zweckmässig etwas trichterförmig erweitert ist. Man bringt nun zunächst das Wasser im Kolben zum lebhaften Sieden und wenn sich Wasser bis zu einer gewissen Höhe im Extraktionsrohr kondensirt hat, lässt man von oben durch das Kühlrohr etwas verdünnte Salzsäure einfliessen. Nach längstens 15 Minuten langem Sieden, event. nochmaligem Zufliessenlassen verdünnter Salzsäure ist der Leim vollständig extrahirt und man wäscht die entleimte Masse durch Einfliessenlassen von heissem Wasser in das Ex-

Fig. 90.



traktionsrohr dann völlig aus. Man entfernt den Kolben, welcher salzsaure Leimlösung enthält, und setzt das Extraktionsrohr auf einen Kolben, der zur Hälfte mit einem Gemenge von 4 Theilen Alkohol und 1 Theil Aether beschickt ist; durch Einstellen des Kolbens in ein zuvor schon zum Sieden gebrachtes Wasserbad wird nun das Indigoroth vollständig extrahirt, was man daran erkennt, dass die anfangs intensiv braunrothe Flüssigkeit aus dem Extraktionsrohr farblos, höchstens kaum bemerkbar bläulich gefärbt, abläuft. Man nimmt nun den Apparat auseinander, bringt das Extraktionsrohr in einen gewöhnlichen Trockenkasten und trocknet bei $100 - 110^{\circ}$ bis zur vollständigen Verflüchtigung von Aether und Alkohol. Man steckt nun in das herausragende Abflussrohr einen Asbestpfropfen, bringt nun soviel konzentrierte Schwefelsäure in das Extraktionsrohr, dass dessen Inhalt gerade von derselben bedeckt ist, wozu man etwa 30 ccm braucht und hängt nun mittels Kupferdrähten das Extraktionsrohr in ein Luftbad. Dieses besteht aus einem kupfernen, unten geschlossenen Cylinder A, welcher mit einem angelötheten Ring einfach vertikal auf einem Dreifuss aufgestellt und von unten durch eine Gasflamme erhitzt werden kann. In dieses Luftbad wird auch ein Thermometer eingehängt. Wenn man den Apparat durch $1\frac{1}{2}$ längstens 2 Stunden bei 80° gelassen hat, so kann man sicher sein, dass die Sulfonirung des Indigotins eine vollständige geworden ist. Man nimmt den Apparat heraus, lässt ihn erkalten, entfernt den Asbestpfropf aus dem Abflussrohr unten, bringt ihn über einen Literkolben und giesst nun von oben destillirtes Wasser auf, wodurch die entstandene Indigoschwefelsäurelösung zum Abhebern gelangt und in den Kolben einfließt; sollte sich der Inhalt des Apparates, namentlich des Asbestpfropfen, durch kaltes Wasser nicht vollständig von Indigoblauschwefelsäure befreien lassen, so bringt man denselben in eine Porzellanschale und entfernt den letzten Rest derselben durch Auskochen mit Wasser. Die im Literkolben vereinigten Flüssigkeiten lässt man erkalten und füllt mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf.

In 2 Versuchen werden je 100 ccm dieser blauen gut gemischten Lösung, nachdem sie vorher mit 400 ccm Wasser verdünnt wurden, mit Chamäleonlösung (von solcher Konzentration, dass 1 ccm = 0,0099139 g Indigotin entspricht) bis zum vollständigen Verschwinden der grünen Färbung titirt.

Die Chamäleonlösung wird am besten auf reines Indigotin gestellt, wobei man, um unter möglichst gleichen Umständen zu arbeiten, ebenfalls 1 g abwägt und die gleichen Mengen Schwefelsäure und gleiche Verdünnungsverhältnisse anwendet. Die Durchführung erfordert im Ganzen circa 3 Stunden.

Nach W. Holtschmidt¹⁾ haften der Permanganatmethode 2 Fehlerquellen an:

1. Bei zu starkem Erhitzen während des Sulfrungsprocesses entwickelt sich schweflige Säure;
2. beim nachherigen Titiren der Indigosulfonsäurelösung mit K Mn O_4 ist der Endpunkt schwer wahrzunehmen.

Die erste Fehlerquelle ist zu vermeiden, wenn man sowohl bei der Sulfonirung als auch später beim Verdünnen mit Wasser jede nennenswerthe Entwicklung von Wärme zu verhindern im Stande ist. Es empfiehlt sich, die Sulfonirung nicht mit konc. Schwefelsäure in der Wärme auszuführen, sondern sich hierzu einer konc. Schwefelsäure zu bedienen, welche mit 40 % Phosphorsäureanhydrid versetzt ist; die Sulfonirung vollzieht sich dann bei gewöhnlicher Lufttemperatur in kurzer Zeit. Man verfährt in folgender Weise:

0,5 oder 1 g des feingepulverten unentwässerten Indigos werden in einem etwa 7 cm langen Probirröhrchen von etwa 2 cm Durchmesser abgewogen und alsdann mit 10 ccm der 40 % P_2O_5 enthaltenden konc. Schwefelsäure übergossen, mit einem Glasstäbchen gut durchgeknetet, in einen Exsikkator gestellt und das Durchkneten von Zeit zu Zeit wiederholt. In etwa 2 Stunden ist der Sulfonirungsprocess beendet, doch mag man, um sicher zu gehen, dass aller Indigo in die Disulfosäure umgewandelt ist, das Gläschen über Nacht im Exsikkator stehen lassen. Nun beschickt man einen $\frac{1}{2}$ bzw. 1 Literkolben zu etwa $\frac{1}{3}$ mit Wasser, giesst durch einen Trichter die Sulfrungsmasse hinzu, spült mit kaltem Wasser nach, füllt nahezu bis zur Marke auf und nach vollständigem Abkühlen genau bis zur Marke. Die Lösung wird jetzt durch ein grosses doppeltes Papierfilter schnell filtrirt und 25 ccm davon in einer grossen Porzellanschale unter Zusatz von 100—125 ccm Wasser mit $\frac{1}{100}$ -N.-Permanganatlösung titirt.

(Die Lösungen sollen bald nach ihrer Herstellung titirt werden, da sich dieselben beim Stehen z. B. in einigen Wochen um mehrere Procent abschwächen.)

Zur Vermeidung der anderen Fehlerquelle thut man gut, nicht auf Farbe, sondern auf Wolken zu titiren, weil bei gewissen Indigosorten sonst ein genaues Beobachten der Endreaktion nicht mit Sicherheit möglich ist. Man giebt die Chamäleonlösung tropfenweise zu (etwa 120—130 Tropfen in der Minute), bis die Flüssigkeit nur noch schwach grün gefärbt erscheint, während beim Umrühren durch Vermischen der Chamäleonlösung mit derselben dunkle Wolken beobachtet werden. Nun lässt man immer nur noch je 2, oder noch besser je 4 Tropfen

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 451, 475.

der Chamäleonlösung unter einmaligem leichten Umrühren hinzufliessen, so dass man die Wolken nicht stört, und beobachtet die Wolkenbildung in der Flüssigkeit. Nachdem diese vollständig verschwunden ist, liest man den Verbrauch an KMnO_4 -Lösung ab und bringt hiervon 0,1 bzw. 0,2 ccm (je nachdem man zuletzt auf 2 oder 4 Tropfen titirt hatte) in Abzug. Durch ein zu schnelles Zufliessenlassen der Chamäleonlösung wird ein erheblicher Mehrverbrauch hervorgerufen; ferner ist die Menge des bei der Titration verwendeten Wassers keineswegs gleichgültig. Nimmt man zuviel Wasser, so wird vornehmlich bei ungünstigem Lichte ein Theil der zuletzt entstehenden Wolken leicht verdeckt werden.

Brylinski¹⁾ hat die verschiedenen Methoden der Indigounter-suchung verglichen und kommt zu folgendem Schlusse:

1. Die Oxydationsmethoden sind minderwerthig;
2. die kolorimetrische Methode kann nur mit Reserve und in besonderen Fällen angewendet werden;
3. unter den Reduktionsmethoden scheint die von G. Engel die beste. In Verbindung mit Färbeversuchen, welche gute qualitative Resultate geben, dürfte sie den Ansprüchen der Industrie genügen.

Erwähnt sei hier noch die zwar nur annähernde Resultate gebende, aber häufig (namentlich von Empirikern) angewendete Chlorprobe Schlumberger's²⁾. Man löst gleiche Gewichtsmengen der mit einander zu vergleichenden Indigosorten in der 10—12 fachen Menge rauchender Schwefelsäure und verdünnt jede Lösung mit der gleichen Menge Wasser. Alsdann fügt man so lange zu der in einem Cylinderglase befindlichen blauen Flüssigkeit eine frisch bereitete Chlorkalklösung von bekanntem Gehalte, bis die blaue Farbe des Indigos verschwunden ist. Die erhaltenen Resultate vergleicht man mit den Zahlen, welche man für reines, durch Sublimation von Indigo gewonnenes Indigblau erhält.

Es seien schliesslich noch folgende auf Indigo bezügliche Prüfungen von praktischem Werthe mitgetheilt.

Die Werthbestimmung der Hydrosulfitlösung, welche von Indigofärbereien zur Herstellung der Hydrosulfitküpe verwendet wird, bewirkt Dawson³⁾ mit Hilfe einer Indigosulfosäure, welche man erhält, indem man 1 Theil gereinigten Indigo in 10 Theile bester rauchender Schwefelsäure löst, etwa 2 Stunden lang auf 50—60° erwärmt (bis eine Probe der Mischung sich völlig in Wasser löst) und mit Wasser auf

¹⁾ Bull. Soc. Ind. Mulh. **67**, 331.

²⁾ Dingl. **84**, 369.

³⁾ Journ. of the soc. of dyers and colorists **5**, 93; Zeitschr. anal. Chem. **1890**, 629.

100 ccm verdünnt, so dass die Lösung 1% Indigo enthält. Diese Lösung hält sich unverändert. Man verdünnt 5 ccm derselben (0,05 g Indigo) mit Wasser, macht mit Ammoniak stark alkalisch und lässt nun aus der Bürette Hydrosulfitlösung zufließen, bis die Farbenveränderung anzeigt, dass aller Indigo reducirt ist. Hieraus berechnen sich leicht die für den Grossbetrieb passenden Mengen Indigo und Hydrosulfit.

Von praktischem Werthe ist auch die von Renard¹⁾ angegebene Bestimmung des Indigos auf der Faser. Man bereitet sich zunächst eine reducirende Lösung durch Vermischen von 100 ccm Natriumhydrosulfitlösung, welche aus Natriumbisulfit von 35° B. hergestellt wurde, mit 100 ccm Kalkmilch und Verdünnen der Mischung auf 2 l. 10 g des Stoffes werden nun mit dieser Lösung auf 60 — 70° erwärmt, wobei der Indigo rasch reducirt und Stoff und Flüssigkeit gelb gefärbt werden. Alsdann leitet man auf die im Kölbchen befindliche Flüssigkeit Leuchtgas unter zeitweiligem Umschütteln ein, dekantirt die farblose Lösung unter beständigem Einleiten von Leuchtgas schnell in einen Messcylinder, misst das Volumen der Flüssigkeit nach dem Erkalten (etwa 100 ccm), versetzt mit Salzsäure, filtrirt nach 24 Stunden den Niederschlag auf ein kleines Filter, wäscht aus und trocknet. Hierauf löst man Niederschlag sammt Filter in ungefähr 10 ccm rauchender Schwefelsäure und titirt den Indigfarbstoff nach Müller²⁾.

Renard fand auf diese Weise in mit Indigo gefärbten Baumwollproben 1,1 bis 3,6 Procent an Indigfarbstoff vom Gewichte des Gewebes.

Auf gleiche Weise lässt sich der Indigogehalt von solchen Stoffen bestimmen, welche mit Anilingrau grundirt oder mit Anilinblau oder Anilinviolett aufgefärbt sind.

Brylinski³⁾ schlägt für die Ermittlung des Indigogehaltes der Faser die Eisessigmetode (s. S. 984) vor. Unter Berücksichtigung einiger Modifikationen ist diese letztere nach Untersuchungen von A. Binz und F. Rung⁴⁾ einwandfrei und das beste aller bisher vorgeschlagenen Verfahren. Nach Angaben der Letzteren sind passende Mengenverhältnisse für 10 g Baumwolle: 150 ccm Eisessig, nach der Extraktion eingegossen in 300 ccm Wasser. Die Operation kann durch Erhitzen über freier Flamme bereits in 3—4 Stunden beendet sein.

¹⁾ Bull. Soc. Ch. **1887**, 41. Siehe auch A. Binz und F. Rung, Zeitschr. f. angew. Chem. **1898**, 904.

²⁾ Jahresber. f. Chem. **1874**, 1019.

³⁾ Rev. Génér. Mat. Color. **1898**, 52; **1899**, 5. Bull. Soc. Mulh. Ind. **1898**, 287.

⁴⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. **1898**, 904.

Anstatt nun, wie Brylinski, mit der Saugpumpe zu filtriren, giebt man zunächst 150 ccm Aether hinzu. Dabei bleibt das Indigotin quantitativ in der oberen ätherischen Schicht suspendirt. Die darunter befindliche wässrige Essigsäure wird mit Hilfe des Scheidetrichters entfernt und braucht nicht filtrirt zu werden. Der Rest läuft sehr rasch durchs Filter und wird mit Alkohol und Aether nachgewaschen und zum Schluss gleich behandelt wie S. 985 angegeben.

Untersätze von Blau oder Sandelholz auf indigblau gefärbten Tüchern erkennt man nach Philipps durch Erwärmen derselben mit verdünnter Salpetersäure (1:6). Die mit reinem Indigo gefärbten Stoffe nehmen dabei eine strohgelbe, die mit Untersatz behandelten eine mehr oder weniger bräunliche Färbung an.

Zum Nachweis von Indigo auf Wolle empfiehlt F. H. van Leent¹⁾ folgendes Verfahren. Die zu loser Wolle verzipften Fäden des Gewebes werden in einem Reagensglase mit geschmolzenem, reinem Phenol übergossen und unter öfterem Umschütteln eine Stunde lang im kochenden Wasserbade erwärmt, wobei das Phenol den Indigo nach zweimaliger Behandlung vollständig löst. Die blaue Lösung wird abgossen, die Fasern 2—3 Mal mit starkem Alkohol ausgewaschen und ausgepresst. Lag reiner Indigo vor, so hinterbleibt die Wolle rein weiss. Wird die blaue Lösung mit viel Alkohol versetzt, so scheidet sich das Indigblau zum grössten Theil aus, während die Lösung von dem ebenfalls durch das Phenol aufgenommenen Indigroth eine rothe Farbe zeigt. Von den übrigen blauen Farbstoffen wird nur Indophenol durch Phenol der Faser entzogen¹⁾. Prüft man ein Gewebe, das mit verschiedenen Farbstoffen, z. B. mit Indigo, Anthracenblau und Indigo mit Sandelholz, gefärbt war, in obiger Weise, so löst sich nur Indigo, und man beobachtet unter dem Mikroskop theils farblose, theils blaue und rothbraune Fasern.

Blauholz (Campecheholz, Blutholz) besteht aus dem von Rinde und Splint befreiten Stammholz des Blutholzbaumes, Haematoxylon Campechianum, welcher sich in Centralamerika und auf den Antillen findet. Aus dem Blauholz wird auch Extrakt in dickflüssiger (ca. 20 bis 30° Bé.) und fester Form hergestellt. Auf Thonerdebeize erzeugt das im Blauholz enthaltene Hämatoxylin eine grauviolette Färbung, offenbar von dem durch Oxydation an der Luft gebildeten Thonerdelack des Hämateins herrührend. Durch Anwendung von Kupfersalzen wird ein tiefes Blau, durch Eisenoxydverbindungen sowie durch Kaliumbichromat ein tiefes Schwarz erzeugt. Die Färberei und Druckerei mit Campecheholz ist ziemlich complicirter Natur, und es werden häufig

¹⁾ Zeitschr. anal. Chemie **1900**, **39**, 92; Ch.-Ztg. **1900**, 121.

mehrere dieser Beizmittel gleichzeitig angewendet. Man fixirt z. B. zur Erzeugung von Schwarz den Farbstoff häufig durch Thonerdebeize und lässt die bedruckten Zeuge nachträglich durch eine Lösung von Kaliumbichromat oder Kupfersulfat passiren. Offenbar beruht die schwarze Färbung auf der Bildung höherer Oxydationsstufen des Hämateins, welche bis jetzt in chemischer Hinsicht noch nicht studirt sind.

Die mit Blauholz gefärbten Tuche werden — zum Unterschiede von den mit Indigo gefärbten — durch Reibung und längeren Gebrauch nicht weiss.

Die Güte des Blauholzes ist je nach seiner Herkunft verschieden. Das beste ist das Campecheholz, von der Campeche-Bai, von mittlerer Güte ist Domingo- und Honduras-Blauholz, auch Jamaica-Blauholz, während Martinique- und Guadeloupe-Blauholz die geringsten Sorten bilden. Gutes Blauholz soll ca. 15% trockenen Extrakt¹⁾ liefern. Das gemahlene Blauholz, welches als solches ebenfalls im Handel vorkommt, wird zur Vermeidung des Verstäubens zuweilen mit Wasser befeuchtet, wodurch es eine lebhaft rothe, später blasser werdende Färbung annimmt. Durch Benetzen mit Kalkwasser, was auch geschieht, um die Farbe zu verschönern, wird der Farbwerth verringert²⁾.

Als der die Farblacke bildende Stoff ist das Hämatein, nicht das Hämatoxylin anzusehen. Die zur Bildung des ersteren erforderliche Oxydation wird theils vor der Verwendung des geraspelten Holzes zur Herrichtung einer Farbflotte oder zur Gewinnung von flüssigen und festen Extrakten, theils während des Färbeprocesses (bei Wolle durch das Kaliumbichromat, bei Baumwolle und Seide durch ein Eisenoxysalz) bewirkt. Das geraspelte Holz aber wird vor seiner Extraktion nach Anfeuchten mit etwa einem Drittel seines Gewichtes Wasser ungefähr 2 Monate unter öfterem Umschaukeln dem sogen. „Fermentiren“ (einem oxydirenden Gährungsprocess) unterworfen, wobei unter Mitwirkung des Ammoniaks der Luft (event. unter gleichzeitigem Befeuchten des Holzes mit verdünntem Ammoniak oder mit gefaultem Urin) die Bildung des Hämateins eintritt.

Das Blauholz und sein flüssiger und fester Extrakt spielen trotz künstlicher Farben auch heute noch eine wichtige Rolle in der Färberei (Schwarz, Braun, Grau und Modifarben auf Baumwolle, Wolle und Seide), weniger in der Kattundruckerei.

¹⁾ Brühl (Chem.-Ztg. 1890, 707) macht darauf aufmerksam, dass die Angaben über Extrakt-Rendements der Blauhölzer im Allgemeinen zu hoch gemacht werden.

²⁾ v. Cochenhausen in Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 193.

Blauholzextrakt und Farbholzextrakte überhaupt. Das Blauholz¹⁾ wird auch in bedeutenden, jährlich sich steigenden Mengen auf Extrakt²⁾ verarbeitet und als solcher in den Färbereien (weniger in den Kattundruckereien) angewendet.

Die Reaktion eines Blauholzextraktes giebt sich nach Schreiner (l. c. sub Fussnote 2) in der Lösung desselben zu erkennen. Neutrale Lösungen sind tiefroth, alkalische blauroth und saure bei unfermentirten (s. o.) hellgelb, bei fermentirten orangegeb. Bei Extrakten, welche Zusatz von Gerbstoff enthalten, ist die Reaktion stets sauer, und im Gegensatz zu den natürlich sauren, unter Druck hergestellten Extrakten schlägt die Farbe beim Verdünnen mit kalkhaltigem Wasser oder beim Schütteln und Erwärmen mit einer kleinen Menge Calciumkarbonat nicht sofort in das neutrale Roth um. Charakteristisch sind ferner die Reaktionen mit Zinnchlorid, wenn man dieselben mit ca. 0,5° Bé. starker Extraktlösung und gleichen, nicht überschüssigen Zusätzen von Zinnchlorid ausführt. Bei fermentirten Extrakten fällt ein dunkelbrauner, bei unfermentirten ein hellvioletter, bei gerbstoffhaltigen ein schmutziger, oft gelber Niederschlag.

Zur Erkennung eines Gerbstoffzusatzes im Blauholzextrakte ist endlich die Schwefelammoniumreaktion sehr zu empfehlen. Setzt man zu einer Lösung von 5 g Trockensubstanz in 1 l ein Drittel des Volumens an gelbem Schwefelammonium, so fällt bei reinen Extrakten unter Dunkelfärbung der Lösung ein schwacher, brauner, flockiger Niederschlag, bei gerbstoffhaltigen sofort unter Hellfärbung ein dichter, hellgrauer, milchiger Niederschlag. Bei Lösung von ca. 1 g in 1 l entsteht bei reinen Extrakten nur eine gelinde, dunkle Trübung, bei gerbstoffhaltigen eine helle, starke Trübung, die sich in kurzer Zeit zu grossen, hellen Flocken zusammenballt. (Ueber Gerbstoffextrakte siehe Abschnitt „Leder“.)

Zur Werthbestimmung des Blauholzes und der Blauholzextrakte dient (falls nicht etwa bei den Extrakten Fälschungen mit färbenden Stoffen, wie Kastanienextrakt, Sumachextrakt etc. vorliegen) eine Probefärbung. 20 g Holz, resp. 5 g Extrakt werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade mit Wasser aufgeköcht, die Flüssigkeit durch ein Leinentuch in einen Literkolben gegossen und das

¹⁾ Ueber die mikroskopische Untersuchung des Blauholzes und der übrigen Farbhölzer (in gemahlenem Zustande) siehe v. Höhnelt, Dingl. **235**, 74.

²⁾ Ueber Farbholzextrakte (speciell Blauholzextrakt, um den es sich meistens in der Technik handelt) vergl. v. Cochenhausen in Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 183; J. H. Soxhlet (Chem.-Ztg. **1890**, 667), L. Brühl (ibid. **1890**, 767), Schreiner (ibid. **1890**, 961).

Auskochen so lange wiederholt, bis keine gefärbte Lösung mehr resultirt. In gleicher Weise stellt man sich Typenlösungen her. Sodann schneidet man sich so viele, 5 g schwere Wollenstücke aus dünnem Wollengewebe, als man Färbungen ausführen will, legt sie einige Stunden in eine lauwarne Lösung von kohlensaurem Ammonium (5 g auf 1 l), wäscht sie alsdann sorgfältig aus und siedet sie noch feucht in einem Beizbade, das für jedes Wollmuster 10 ccm einer 8,0 g Kaliumbichromat und 2,0 g englische Schwefelsäure im Liter enthaltenden Lösung zugesetzt bekommt. In dieses Beizbad werden alle Muster gleichzeitig gelegt; man erwärmt langsam über freiem Feuer oder besser in einem Glycerinbade bis zum Kochen und setzt das Kochen eine halbe Stunde lang fort. Die Muster bleiben vor Licht geschützt in dem Beizbade liegen, bis dasselbe erkaltet ist, werden hierauf gespült und ohne zu trocknen ausgefärbt.

Von jedem zu untersuchenden und ebenso von dem zum Vergleiche dienenden Farbmateriel stellt man eine helle und eine dunklere Ausfärbung her und verwendet für jedes Wollmuster (5 g) 10 ccm und 20 ccm der in der beschriebenen Weise bereiteten Lösungen. Man verdünnt die abgemessenen Farbstofflösungen mit der erforderlichen Menge Wasser in einem Porzellankochbecher, legt das angesottene Wollmuster ein, erwärmt in einem Glycerinbade langsam bis zum Kochen und unterhält das Kochen eine halbe Stunde lang. Nachdem die aus dem Farbbade genommenen Muster erkaltet sind, werden dieselben gewaschen, an der Luft getrocknet und miteinander verglichen.

Wenn man den Werth eines Blauholzextraktes im Vergleiche zu dem eines guten Extraktes durch Zahlen ausdrücken will, so färbt man zehn Wollmuster von 5 g mit solchen Mengen der Lösung eines muster-gültigen Extraktes, welche in einer arithmetischen Reihe abnehmen, also in dem vorliegenden Falle:

2—4—6—8—10—12—14—16—18—20 ccm

und bestimmt unter diesen Mustern dasjenige, welches mit dem Farbenton des mit 20 ccm der zu untersuchenden Extraktlösung gefärbten Musters übereinstimmt.

Zur gleichzeitigen Erkennung der Färbekraft und des Oxydationsstadiums eines Blauholzextraktes empfiehlt J. Zubelen¹⁾ ein Verfahren, welches auf der Anwendung oxydirender und nicht oxydirender Beizen beruht. Voraussetzung für die Erzielung guter Resultate sind die Möglichkeit der Mitbenützung eines ausschliesslich aus Hämatoxylin bestehenden Typs, eine gewisse Uebung in der Durchführung der Färbeprocedur und Sicherheit in der Beurtheilung der Resultate.

¹⁾ Bull. Soc. Ind. Mulh. 1898, 257.

Man verwendet Lösungen, welche 5 g Extrakt von 30° Bé. in 1 l destillirtem Wasser enthalten und im Uebrigen folgende Beschaffenheit zeigen:

1. Typ. 30-gradiger Extrakt aus einem guten Holz und den Farbstoff noch vollständig in Form von Hämatoxylin enthaltend.

2. Extrakt von 30° Bé., beinah ausschliesslich aus Hämatein bestehend.

3. Extrakt von 30° Bé., zur Hälfte aus Hämatoxylin und zur Hälfte aus Hämatein zusammengesetzt.

4. Extrakt von 30° Bé., wie 1, aber mit 20% Gerbstoff (Sumach) koupirt.

5. Extrakt von 30° Bé., wie 1 und mit $\frac{1}{2}$ % Calciumkarbonat vermischt.

Versuch A. Die zum Färben verwendete Wolle (100 g) wird gebeizt mit:

3 g Kaliumbichromat

5 - Weinsäure.

Die Wolle behält dann noch oxydirenden Charakter und giebt bei der Färbung eine mittlere Nüance. Man färbt mit 40 ccm der Extraktlösungen, entsprechend 7% Extrakt von 30° Bé. auf das Wollgewicht bezogen, verdünnt mit 400 ccm destillirtem Wasser, während $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbad.

Die Färbungen zeigen folgendes Aussehen:

1. Mit Typ 1. Die charakteristische bläuliche Nüance des Hämatoxylin's;

2. ist viel dunkler als 1, nähert sich dem Schwarz;

3. liegt zwischen 1 und 2;

4. ist schwächer als 2, 3 und 1 (dieselbe Erscheinung würde auftreten bei einem nicht oxydirten Extrakt, der mit andern, ähnlichen Substanzen vermischt ist);

5. ist dunkler als der Typ in Folge der oxydirenden Wirkung des Kalkes.

Diese Proben zeigen somit, dass die oxydirten Extrakte dunklere Färbungen liefern als die reinen Extrakte und die letzteren dunklere als die koupirte Waare.

Versuch B. Die Wolle (100 g) wird kochend und in möglichst koncentrirtem Bad während zwei Stunden angesotten mit:

10 g Alaun

2,5 - Kaliumbichromat

2,5 - Kupfervitriol

2,5 - Weinsäure

gut gewaschen und gefärbt wie vorhin mit dem Unterschied, dass man nur 3% Campecheextrakt (vom Wollgewicht) anwendet.

Die Färbungen bieten folgendes Aussehen:

1. Die reine Hämatoxylinfärbung ist die beste;
- 2, 3 und 5 sind heller als 1;
- 4 ist immer schwächer als 1.

Wünscht man einen nicht oxydirten Extrakt, so wird man einen solchen wählen, der nach den Versuchsergebnissen von A und B sich dem Typ am nächsten zeigt.

Will man jedoch einen oxydirten Extrakt, so giebt man demjenigen den Vorzug, der nach A die dunkelste Färbung lieferte.

Versuch C. Man verwendet Baumwollstränge von ca. 8 g Gewicht und färbt:

- No. 1 wie No. 1 bei A und B;
- 2 - - 2 - - - -;
- 3 - - 2, koupirt mit 20% Wasser;
- 4 - - 4 bei A und B;
- 5 - - 4 (plus dem Quantum Calciumkarbonat,
um das Tannin zu neutralisiren);
- 6 - - 5 von A und B.

Die Baumwolle muss vorher in kochendem Wasser gut gewaschen werden. Dann gelangt sie in die Campechelösung von

300 ccm destillirtem Wasser und

100 - Extraktlösung (wie oben angegeben);

man erwärmt auf 60—70° C., geht mit den Strängen ein, belässt sie 1—2 Stunden im Bade, indem man allmählich erkalten lässt, ringt aus und bringt während 4—5 Minuten auf ein Kupfervitriolbad (3% vom Gewicht der Baumwolle).

No. 1 zeigt die graue Nüance des reinen Hämatoxylins;

- 2 ist dunkler als 1;
- 3 ist noch ziemlich dunkelgrau;
- 4 ist sehr mager (Campeche zieht schlecht auf Baumwolle in Gegenwart saurer Gerbstoffe);
- 5 dunkler als 4, weil das Tannin vorher neutralisirt wurde, aber der Koupage wegen dem Typ zurückstehend;
- 6 ist am dunkelsten, dunkler als der Typ, aber heller als 2 und 3.

Extrakte, welche mit Gerbstoffen gemischt sind, lassen sich auch an ihrer röthlichgrauen Nüance erkennen.

Durch Vergleichung der Resultate dieser drei Versuchsserien wird man immer im Stande sein, ein fragliches Produkt beurtheilen zu können.

Um den Preis der Blauholzextrakte zu vermindern, werden denselben nach Brühl¹⁾ Melasse, Dextrin, Quebrachoextrakt, Kastanienextrakt, Sumachextrakt, Quercitronextrakt, Glaubersalz und sonst noch alle erdenklichen Drogen beigemischt und zwar bei Primasorten oft nicht unter 20%, bei Sekunda bis zu 40%, bei Tertia, besonders bei dem sogen. Façon Sanford, bis zu 70%! Mit den Tertiasorten werden namentlich Japan und China erfreut. Nach Brühl hatten Extrakte, welche im Preise der amerikanischen Dye Wood und Sanford von europäischen Fabriken offerirt wurden, um 20—30% weniger Farberwerth als die amerikanischen.

Bei den europäischen Produkten fand Brühl stets Melassenverfälschung, selten unter 15%, nebenbei in verschiedenen Mengen Kastanien-, Quebracho- und Quercitronenextrakt, öfter noch Glaubersalz. Eine derartige Verfälschung mit Melasse (oder Dextrin) kann man nach Schweissinger²⁾ durch vollkommene Ausfällung der Lösung des Extraktes mit Bleiessig und Prüfen des Filtrats mit Fehling'scher Lösung oder im Polarisationsapparate leicht nachweisen, indem reines Blauholzextrakt (sowohl flüssiges als festes) gar keine polarisirenden oder die Fehling'sche Lösung reducirenden Substanzen besitzt.

Zum Nachweis von Kastanienextrakt zieht Houzeau³⁾ 1 g oder 0,1 g des vorher bei 100° getrockneten Extraktes mit Aether aus und bestimmt das Gewicht der hierin löslichen Substanz. Der in Aether unlösliche Rückstand wird hierauf bis zur Erschöpfung mit absolutem Alkohol ausgezogen und das Gewicht der von diesem aufgelösten Stoffe ebenfalls bestimmt. Die Vergleichung dieser Gewichte mit denjenigen, welche die Untersuchung eines guten, unverfälschten Blauholzextraktes ergab, lässt erkennen, ob eine Verfälschung stattgefunden hat; z. B. 100 Th. Extrakt gaben:

	In Aether lösliche Stoffe.	In Alkohol lösliche Stoffe.
Echtes Extrakt	87,1	14,3
Verdächtigtes Extrakt	76,9	19,5

Da nämlich Kastanienextrakt in Aether fast unlöslich, dagegen bedeutend löslich in absolutem Alkohol ist, so muss man natürlich in einem verdächtigen Extrakt mehr in Alkohol und weniger in Aether lösliche Stoffe finden als in einem echten Extrakt. Zur Ergänzung kann man noch folgenden Versuch anstellen. Die in Alkohol und Aether löslichen Stoffe beider obiger Extrakte müssen in gleichem Gewichte eine gleiche Fläche Kattun in gleicher Weise färben, wenn sie dieselbe

¹⁾ Chem. - Ztg. 1890, 767.

²⁾ Ind. Bl. 1887, 337.

³⁾ Dingl. 190, 242.

Zusammensetzung haben: die Färbung muss dagegen eine verschiedene sein, wenn sie nicht dieselben Bestandtheile in denselben Mengenverhältnissen enthalten. Man wird in unserem Falle also finden, dass die Aetherextrakte beim Probefärben sich gleich, die Alkoholextrakte aber ganz verschieden verhalten.

Die Liste der Verfälschungen des Blauholzextraktes ist hiermit noch nicht erschöpft, auch Sand, Thon, Erde, Sägespäne, ausgezogene Gerberlohe u. s. w. müssen nicht selten zur „Verbesserung“ dieses vielangewendeten Extraktes herhalten.

Verfälschungen des Blauholzextraktes mit Leim, Zuckernebenprodukten (Melasse) und Kastanienextrakt lassen sich nach E. Donath¹⁾ folgendermaassen nachweisen.

Es wird zunächst Wasser, Stickstoff und Asche bestimmt. Dann wird eine wässrige Lösung des fraglichen Extraktes bei gelinder Wärme durch Digeriren mit allmählich zugefügtem grobgepulvertem Spodium entfärbt und filtrirt. Schon die verhältnissmässig bedeutend grössere Schwierigkeit der Entfärbung²⁾, welche sich insbesondere durch einen Parallelversuch mit unverfälschtem Extrakt beurtheilen lässt, wird einen Fingerzeig zur weiteren Beurtheilung geben. Wenn nun weiter auch das nahezu farblose Filtrat unmittelbar mit Fehling'scher Lösung erhitzt einen beträchtlichen Niederschlag von Kupferoxydul giebt, so ist die Verfälschung mit Kastanienextrakt nahezu zweifellos.

Ein weiterer Versuch, die Prüfung des Verhaltens der ursprünglichen, filtrirten (jedoch nicht mit Knochenkohle entfärbten) Extraktlösung gegen eine Leimlösung, wodurch für sich allein Blauholzextrakt und Kastanienextrakt sich wesentlich unterscheiden, wird nur dann noch entscheidender ausfallen, wenn die Menge des Kastanienextraktes eine grössere ist, bzw. mindestens über 7 % beträgt. Giebt die mit Knochenkohle entfärbte und filtrirte Extraktlösung jedoch unmittelbar mit Fehling'scher Lösung keinen oder nur einen äusserst geringen Niederschlag (bekanntlich enthalten Melassen, namentlich ältere, häufig geringe Mengen Invertzucker), wohl aber nach der nun vorzunehmenden Inversion mit verdünnter Salzsäure reichliche Kupferoxydulausscheidung, so ist die Verfälschung mit Zuckernebenprodukten evident. Treten die angegebenen Erscheinungen nicht ein, ist aber der Stickstoffgehalt beträchtlich grösser als 1 %, so ist eine Verfälschung mit Leim wahrscheinlich. Ein Zusatz von Leim von über 8 % lässt sich in diesem Falle dann mit grösserer Sicherheit, aber keineswegs völlig zweifellos auf folgende Art

¹⁾ Chem.-Ztg. 1894, 277.

²⁾ Die Entfärbung der Kastanienholzextraktlösungen mit Knochenkohle gelingt viel schwieriger als die der reinen Blauholzextraktlösungen.

nachweisen: 3—4 g des pulverisirten Extraktes werden 2—3 mal mit starkem Weingeist von ca. 93% bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen, der Rückstand dann in warmem Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von Bleizuckerlösung gefällt. Der entstandene blaue Niederschlag wird nun abfiltrirt und im Filtrat der Ueberschuss des basischen Bleiacetats mit kohlensaurem Natrium vollständig als Bleikarbonat entfernt. Filtrirt man letzteres ab und fügt zum Filtrate Tanninlösung, so entsteht, falls Leim im Extrakte vorhanden war, nun ein Niederschlag oder eine deutliche Trübung.

Donath fand in einem frisch bereiteten, im Vakuum getrockneten Extrakt 0,81% Stickstoff und 1,33% Asche. Käuflche unverfälschte Extrakte ergaben:

	I.	II.	
	(Deutsches Fabrikat)	(Belgisches Fabrikat)	
	Proc.	Proc.	
Wasser	8,26	11,34	
Stickstoff	0,78	0,58	bezogen
Asche	6,39	4,99	auf Trockensubstanz.

Die Asche dieser beiden Extrakte enthielt beträchtliche Mengen an Alkalien und besonders viel Chloride und Phosphate (bis zu 7,81% Cl und 2,12% P_2O_5).

Der bedeutend höhere Aschengehalt der käuflichen Extrakte gegenüber dem reinen Extrakt lässt den Schluss zu, dass derselbe durch die sog. Fermentation des geraspelten Blauholzes, bevor dasselbe zur Extrakterzeugung verwendet wird, veranlasst wird. (Diese besteht bekanntlich vorzugsweise in einem zeitweiligen Besprengen desselben mit gefaultem Harn.)

Als aus Blauholz oder Blauholzextrakt gewonnene Präparate erwähnen wir hier kurz:

Das Hematine, kommt von Lyon in den Handel, hat nach E. Dollfuss¹⁾ fast die analogen Eigenschaften wie das von Erdmann²⁾ zuerst dargestellte Hämatein und wird vermuthlich durch Extraktion des fermentirten Holzes mit Aether gewonnen.

Indigoersatz, Noir reduit, sind violettblaue, in der Färbereitechnik jetzt vielfach angewandte Flüssigkeiten, welche aus Blauholzextrakt mit Hilfe von Kaliumbichromat und saurem schwefligsaurem Natrium hergestellt werden. Nach v. Cochenhausen³⁾ dürften sie aus der Bisulfitverbindung eines Oxydationsproduktes des Hämatoxylins und einem

¹⁾ Dingl. **237**, 464.

²⁾ J. pr. Ch. **26**, 205.

³⁾ Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 206.

Chromoxydsalz bestehen. Einige Präparate scheinen auch in der Weise dargestellt zu sein, dass der Chromfarblack, welcher durch Behandeln von Blauholzextrakt mit Kaliumbichromat erhalten wird, in Salzsäure oder Oxalsäure aufgelöst worden ist.

Direktschwarz, Kaiserschwarz oder Nigrosaline ist nach Breinl¹⁾ eine Mischung von Blauholzextrakt mit Eisenvitriol und Kupfervitriol, welche in dunkelgefärbten Broten oder als dunkelbraunes, an der Luft zusammenbackendes Pulver in den Handel kommt oder eine schwarze teigartige Masse, welche durch Fällen einer Blauholzabkochung mit einer Lösung von Eisenvitriol und Kupfervitriol erhalten wird. Die in der ersten Form in den Handel kommenden Präparate bestehen aus 2 — 6 Th. Blauholzextrakt, 2 Th. Eisenvitriol und 1 Th. Kupfervitriol. Da die von verschiedenen Fabrikanten gelieferten Waaren nach v. Cochenhausen²⁾ nie eine gleiche Zusammensetzung haben, so erhält man bei Verwendung derselben Menge Farbstoff niemals denselben Farbenton. Dieselben fallen grünlich aus, wenn der Kupfervitriol vorwiegt, und erscheinen röthlich oder violett, wenn viel Eisenvitriol zugegen ist. Man kann daher durch Aenderung der Mengen dieser beiden Stoffe alle möglichen schwarzen Farbentöne erzeugen.

Ein unter dem Namen Direktschwarz für Baumwolle in den Handel kommendes Präparat bildet eine braune, dickflüssige Masse und besteht nach v. Cochenhausen aus etwa 50 % Wasser, 45 % einer in Alkohol und Aether löslichen Substanz (Hämatoxylin und Hämatein) und 3,5—7 % Kupfervitriol.

Neudruckschwarz SS, NR, NRG (Leonhardt)³⁾ sind Blauholzextrakte, die stark nach Essigsäure riechen und ohne Zusatz von essigsaurem Chrom, aber mit Natriumchlorat gemischt, direkt zum Baumwolldruck verwendet werden können.

Allgemeines über Werthbestimmung der Farbholzextrakte.

Die Benutzung von flüssigen oder festen Farbholzextrakten in Färbereien und Druckereien⁴⁾ nimmt jährlich zu und verdrängt, Dank auch der augenblicklichen starken Verfälschung der geraspelten Hölzer, immer mehr die an Ort und Stelle bereiteten Farbholzabkochungen. Trotz der zu bezahlenden Kosten der Extraktfabrikation spart man bei Benutzung von Farbholzextrakten, die immer billiger werden, dennoch beträchtlich an Frachtkosten. Für den Drucker, welcher stets mit kon-

¹⁾ Dingl. 263, 487.

²⁾ l. c. S. 207.

³⁾ Rev. génér. Mat. Col. 1898, 459.

⁴⁾ Vergl. v. Cochenhausen l. c. S. 183.

centrirten Brühen zu arbeiten hat, ist es vortheilhafter, Extrakte anzuwenden, welche durch Auflösen leicht in concentrirte Brühen umzuwandeln sind. Ebenso ist es für den Färber in manchen Fällen fast geboten, Extrakte anzuwenden, wo nämlich die Farbflotten eine Concentration erfordern, welche beim gewöhnlichen Auskochen nur mit Materialverschwendung zu erzielen ist. Umgekehrt giebt es auch Fälle, wo man die Hölzer nicht durch Extrakte ersetzen kann. So geben beim Färben der Wolle die Holzabkochungen im Allgemeinen reinere und bessere Farben, als die Auflösungen von Extrakten. Auch geben Farbholzabkochungen, besonders von Blauholz, luftechtere Farben als Extrakte. Für manche Zwecke, z. B. für Aufsatzblau auf Baumwolle (als Nachahmung von Küpenblau) kann eine frisch bereitete Blauholzabkochung durch Extrakt nicht ersetzt werden. Im Allgemeinen aber ist in der Baumwollfärberei bei Blauholz, Gelbholz und Quercitron die Anwendung des Extraktes vortheilhafter als die der Späne.

Schädlich wirken oft beim Färbeprocess Harztheilchen, welche in die Extrakte vom ausgekochten Holze — zum Unterschiede der gewöhnlichen Farbholzabkochungen — übergehen und auf den gefärbten Stoffen kleine dunkle Punkte verursachen¹⁾.

Schreiner²⁾ stellt für die Beurtheilung des Werthes eines Farbholzextraktes, speciell des Blauholzextraktes, um den es sich in den meisten Fällen handeln wird, folgende Prüfungspunkte auf: 1. Gehalt an Farbstoffen, 2. Zusatz von fremden Gerb- und Farbstoffen, 3. Zusatz von Beschwerungsmitteln, 4. Fermentation und Reaktion (über letzteren Punkt ist bereits auf S. 998 berichtet worden).

Bei der grossen Aehnlichkeit des Verhaltens der Farbstoffe der Farbhölzer (speciell von Hämatoxylin und Hämatein) mit Gerbstoffen übertrug Schreiner die von Weiss veröffentlichte sog. „Wiener gewichtsanalytische Gerbstoffbestimmungs-Methode“ (siehe Abschnitt „Gerbstoffe“ III, 568) auf die Bestimmung der Farbholzextrakte. 50 g gemahlenes Farbholz werden in einem besonders konstruirten, sehr praktischen Extraktionsapparate vollständig ausgelaugt, die Lösung auf 1 l verdünnt, filtrirt und ein Theil derselben durch Hautpulver in einen besonderen Filtrirapparat³⁾ mit den nöthigen Vorsichtsmaassregeln laufen gelassen. Das Hautpulver muss zu diesem Zwecke von ganz reiner Qualität und wolliger Form sein. Das Filtrat ist bei regelrechtem Verlaufe der Operation absolut farblos und bleibt es auch nach Zusatz von Ammoniak, da es nur noch diejenigen Substanzen enthält, welche weder

¹⁾ v. Cochenhausen l. c. S. 186.

²⁾ Chem.-Ztg. 1890, 961.

³⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1888, 717.

färbende, noch gerbende Eigenschaften besitzen. Alsdann werden von diesem Filtrate und ebenso von der Originallösung je 100 ccm auf dem Wasserbade eingedampft und im Luftbade bei 100° bis zum konstanten Gewichte getrocknet. Die Gewichtsdivergenz zwischen beiden entspricht dem Gehalt an Farbstoffen.

Bei Extrakten stellt man eine Lösung dar, welche ca. 10 g Trockensubstanz in 1 l enthält. Nachdem man bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Marke aufgefüllt, erwärmt man im Wasserbade auf 50° C., filtrirt, wenn nöthig unter Zusatz von Kaolin, und verfährt mit dieser klaren Lösung wie oben. Ferner trocknet man 1–2 g Extrakt in einem Platingefässe bei 100° C. zur Wasserbestimmung und verascht nachher zur Ermittlung der mineralischen Bestandtheile.

Aus der Differenz zwischen Trockensubstanz und der Summe der Farbstoffe und Nichtfarbstoffe, also des Löslichen, berechnet sich der Gehalt an unlöslichen Substanzen. Der Gehalt an mineralischen Substanzen wird von dem Gehalt an Nichtfarbstoffen in Abzug gebracht. (Der Fall, dass sich im „Unlöslichen“ mineralische Bestandtheile als mechanische Verunreinigung finden, ist äusserst selten und dann in die Augen fallend!)

Schreiner theilt folgende Analysenbeispiele mit:

Frisches Blauholz					
	I.	II.	III.	IV.	
	Proc.	Proc.	Proc.	Frisch Proc.	Fermentirt Proc.
Farbstoffe	12,06	10,56	8,16	9,70	9,26
Nichtfarbstoffe	2,22	1,72	1,04	2,05	1,10
Wasser	10,86	12,80	10,80	10,02	16,00
Extrakte: flüssig, 30° Bé.					
	I.	II.	III.	Fest	
	Proc.	Proc.	Proc.	IV. Proc.	V. Proc.
Farbstoffe	52,52	41,39	33,52	79,77	54,36
Nichtfarbstoffe	6,06	11,91	14,39	9,08	18,14
Unlösliches bei 50° C.	0,45	2,87	6,99	1,05	9,20
Asche	0,14	1,81	3,47	0,22	6,04
Wasser	40,83	42,02	41,63	9,88	12,26

Die angeführten Extrakt-Analysen sind aus extremen Fällen zusammengestellt: No. I ist ein normaler Extrakt aus gutem Holze, ebenso No. IV, No. II enthält ca. 20%, No. III ca. 10% Zusatz eines starken kalkhaltigen Extraktivstoffes (Syrup) und No. V enthält Zusätze von Extraktivstoffen und Salzen (Natriumsulfat).

Ein Blick auf die angeführten Beispiele der Farbhölzer genügt zur Erkenntniss der Bedeutung der Analyse beim Einkaufe des Farbholzes, zumal wenn man weiss, dass No. I—III Hölzer gleicher Marke sind! Leider ist der Extraktfabrikant nur zu selten in der Lage, sich im Voraus ein richtiges Durchschnittsmuster des Holzes verschaffen zu können. Auch der Gehalt an Nichtfarbstoffen ist, speciell für die Wollfärberei, von wesentlicher Bedeutung, da mit dem Wachsen derselben eine leichtere und gründlichere Fermentation in direktem Zusammenhange steht. Diese Substanzen sind es, welche unter theilweiser Bildung flüchtiger Produkte den Fermentationsprocess bedingen und durch ihre Thätigkeit den Blauholzfarbstoff an die Oberfläche der Holztheilchen bringen, wo er Gelegenheit findet, sich mit Sauerstoff zu verbinden.

Bei dieser neuen Methode von Schreiner bleibt nur ein Uebelstand, dass man nämlich nicht Farbstoffe und etwa vorhandene Gerbstoffe getrennt nebeneinander bestimmen kann. Doch verliert dieser Nachtheil wesentlich an Bedeutung durch den Umstand, dass man da, wo solche gerbstoffhaltigen Farbstoffextrakte überhaupt Anwendung finden können, nämlich in der Baumwollschwarzfärberei, den Farbstoff kaum als minderwerthig betrachten darf, vorausgesetzt, dass der Preis des Produktes damit in Einklang steht.

Orseillepräparate. Rohmaterial sind verschiedene, unter dem gemeinschaftlichen Namen „Kraut-Orseille“ bekannte Flechtenarten, vorzugsweise *Lecanora* und *Rocella tinctoria*, deren beste Sorten von Angola, Ceylon, Madagascar, Mozambique und Sansibar kommen. Die mit mineralischen Stoffen stark verunreinigte „Erd-Orseille“ dient hauptsächlich zur Herstellung von Lackmus. Der wichtigste Bestandtheil dieser Flechten, das farbstoffbildende Orcin, welches ein erst während der chemischen Behandlung der Flechten aus den Flechtensäuren entstehendes Zersetzungsprodukt derselben ist, verwandelt sich unter der Einwirkung von Ammoniak (faulem Harn und dgl.) und Luft in Orcein, einen prächtig rothen, krystallinischen Farbstoff. Ausserdem entstehen noch nach Zulkowski und Peters¹⁾ ein gelber, krystallinischer und ein amorpher, lackmusartiger, vielleicht mit Lackmus identischer Farbstoff²⁾. Die Lösungen des reinen Orceins in Weingeist, Essigsäure und Aceton zeigen prächtige Karminfarbe und werden durch

¹⁾ Monatsh. Ch. 1890, 227.

²⁾ Setzt man die gemahlene Flechten nicht nur mit Ammoniak, sondern auch noch mit Potasche vermischt der Luft aus, so entsteht ein sauerstoffreicherer Farbstoff als das Orcein, mit schwach saurem Charakter (das Azolitmin) und das bei Gegenwart des Alkalis entstandene Zersetzungsprodukt der Flechten ist dann nicht mehr violett, sondern blau.

Zusatz von Ammoniak und fixen Alkalien prachtvoll blauviolett. Reines Orcein hat die 150- bis 200-fache Färbekraft des Orseilleextraktes.

Das Orcin färbt sich mit Clorkalklösung tief violett und in alkalischer Lösung, mit etwas Chloroform erwärmt, giebt es eine purpurrothe, nach dem Verdünnen mit Wasser stark grünlichgelb fluorescirende Flüssigkeit (Natriumsalz des Homofluoresceins¹⁾). Diese empfindliche Reaktion benutzt man zur Erkennung von orcinhaltenden (also für die Orseille- oder Lackmusfabrikation geeigneten) Flechten, indem man ein Stückchen der Flechte kurze Zeit mit verdünnter Kalilauge kocht, die klare Flüssigkeit abgiesst und sie nach Zusatz von einem Tropfen Chloroform zehn Minuten im Wasserbade erwärmt, worauf man mit Wasser verdünnt. Enthielt die Flechte Orcin oder orcingebende Stoffe, so ist die grünlichgelbe Fluorescenz deutlich wahrzunehmen²⁾.

Den Gehalt der Flechten an farbstoffgebenden Flechtensäuren, welcher etwa zwischen 2 und 12% variirt, bestimmt man nach Stenhouse³⁾, indem man die Flechte (100 g) mit Kalkmilch rasch⁴⁾ auszieht, mit Essigsäure den filtrirten Auszug fällen, den Niederschlag auf einem gewogenen Filter sammelt, ihn bei gewöhnlicher Temperatur trocknet und wägt. Da diese Methode zwar gut, aber langwierig ist, verfährt man rascher wie folgt:

100 g in sehr kleine Stückchen zerschnittene Flechten werden durch zweimalige Maceration mit einer verdünnten Lösung von Aetznatron erschöpft und dem Filtrate aus einer Bürette eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron von bekanntem Gehalte zugesetzt. In dem Augenblicke, wo letztere Lösung in den alkalischen Flechtenauszug einfließt, tritt eine blutrothe Färbung ein, welche 1 oder 2 Minuten später verschwindet, worauf die Flüssigkeit eine tiefgelbe Farbe zeigt. Hierauf setzt man von Neuem Bleichflüssigkeit hinzu und wiederholt dies unter sorgfältigem Umrühren so lange, als ein weiterer Zusatz noch eine rothe Färbung hervorbringt (also noch unoxydirte Farbstoff gebende Substanz anzeigt).

Die Orseillepräparate (s. u.) oder Orceinfarbstoffe finden noch vielfache Anwendung zum Violettfärben (ohne Beize) von Wolle und Seide (niemals von vegetabilischen Fasern) und zu Braun und Modifarben auf Wolle (weniger auf Seide). Verschiedene Theerfarbstoffe haben die Orseillepräparate theilweise verdrängt.

¹⁾ Schwarz, Ber. **13**, 543.

²⁾ v. Cochenhausen, Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 230.

³⁾ J. pr. Ch. **45**, 180; Ann. **68**, 55; Pharm. Centralbl. **1848**, 316.

⁴⁾ Nimmt die Behandlung mit Kalkmilch längere Zeit (über eine viertel bis halbe Stunde) in Anspruch, so geht ein Theil der Flechtensäuren in Orcin über und entgeht so der Fällung mit Essigsäure.

Man unterscheidet im Handel: Orseille in Teig, Orseilleextrakt, französischer Purpur und Persio als Hauptorseillepräparate.

Am einfachsten ist die Bereitung von Orseille in Teig, auch kurzweg Orseille genannt, zu welchem Zwecke die zerkleinerten Flechten mit einer Lösung von Ammoniak einige Wochen bei Luftzutritt unter Umrühren behandelt werden. Bei kurzer Dauer des Processes erhält man eine mehr rothe, im anderen Falle eine mehr violette Orseille. Man unterscheidet „Kraut-Orseille“ und die geringere „Erd-Orseille.“

Orseilleextrakt. Orseille in Teig enthält gemäss seiner Bereitungsweise holzige Flechtentheile, unzersetzte Flechtensäure und Mineralbestandtheile neben dem Orcein als für gewisse Anwendungen in der Färberei unbequeme Verunreinigungen. Deshalb bringt man die Flechtensäuren durch Behandeln mit Kalkmilch¹⁾ in Lösung und setzt die klare Lösung entweder direkt mit Ammoniak der Luft aus oder man fällt aus ihr zuerst die Flechtensäuren mit Salzsäure oder Schwefelsäure, welche in diesem gereinigten Zustande alsdann in Ammoniak gelöst der Luft ausgesetzt werden. Je nach dieser verschiedenen Behandlung und den hiermit wechselnden Konzentrations- und Reinheitsgraden heissen die gewonnenen Extrakte Orseilleextrakt einfach, doppelt, concentrirt oder Orseillekarmin.

Französischer Purpur (Orseilleviolett) wird nach Spence und Guinon²⁾ auf folgende Weise erhalten. Man zieht zunächst die Flechtensäure wie gewöhnlich mit Kalkmilch aus, fällt sie mit einer Säure, löst in Ammoniak und setzt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aus, wobei man aber nicht bis zur violetten, sondern nur bis zur kirschrothen Färbung stehen lässt. Alsdann erhitzt man einige Zeit zum Sieden und stellt die Flüssigkeit in 5—6 cm hohen Schichten in grossen flachen Schalen bei 70—75° so lange hin, bis sie purpurviolett geworden ist. Aus dieser Lösung fällt man den festen Farbstoff durch Schwefelsäure oder Chlorcalciumlösung. Im letzteren Falle bildet sich ein in Wasser unlöslicher Kalklack, der, wenn er zum Färben verwendet werden soll, in Wasser vertheilt durch kohlensaures Ammoniak oder durch Zersetzen mit Oxalsäure oder Schwefelsäure und darauf folgenden Zusatz von Ammoniak löslich gemacht wird.

Persio (rother Indigo, Cudbear) ist wie der französische Purpur eine trockene Masse, weche durch Eintrocknen von Orseilleextrakt oder von Kraut- und Erdorseille erhalten wird. Im Handel kommt Persio O, I, II, extra, fein, violett, rothviolett, blauviolett, roth vor³⁾. Ein sehr farbstoffreiches Produkt wird Orchelline genannt.

¹⁾ Jahresber. d. chem. Techn. 1859, 490.

²⁾ Ibidem 1859, 492.

³⁾ v. Cochenhausen, Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 233.

Orseillekarmin und Orseillepurpur enthalten die Orseillearbstoffe im Zustande grosser Reinheit.

Wie oben schon erwähnt, findet sich eine blauviolette und rothe Orseille im Handel, deren verschiedene Farbentöne von der Dauer der Einwirkung von Ammoniak und Luft bedingt werden.

Versetzt man erstere mit einer kleinen Menge von Ferricyanalkalium, so erhält sie alle Eigenschaften der rothen Orseille. Die unter dem Namen „französischer Purpur“ bekannte purpurviolette Orseillearbe unterscheidet sich von Orseille dadurch, dass letztere durch Salz- oder Schwefelsäure roth gefärbt wird, während der violette Farbeton des französischen Purpurs selbst durch ziemlich starke Salz- oder Schwefelsäure nur wenig ins Röthliche gezogen wird. Wird dagegen französischer Purpur in mässig starker Natronlauge gelöst und diese prachtvoll violette Lösung mit Salzsäure übersättigt, so wird sie roth.

Französischer Purpur und Anilinviolett unterscheiden sich dadurch, dass der erstere durch ziemlich starke Salzsäure nur etwas mehr ins Rothe gezogen, nach vorheriger Behandlung mit Natronlauge aber entschieden roth wird, während das Anilinviolett sich mit Salzsäure um so reiner blau färbt, je stärker die Säure ist¹⁾.

Die Güte der Orseillepräparate kann man einzig und allein durch Probefärben ermitteln. Man löst 1 g Orseillepräparat in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser, bringt in das Bad ein gewogenes oder gemessenes Wollstück und erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden. Die gewaschene und getrocknete Probe wird mit einer aus einer guten Orseillesorte erhaltenen verglichen.

Genauer ist die von v. Cochenhausen²⁾ angegebene Methode. Man löst 5 g der zu untersuchenden Orseille oder des Orseillepräparates in 1 Liter Wasser und verwendet 50 ccm dieser Lösung zum Färben von je 1 g Wolle. Dem Farbbade setzt man 10 % (vom Gewichte der Wolle) Alaun oder 10 % Alaun und 2 % Weinstein zu. Man kann den Werth einer Orseille im Vergleich zu einem mustergültigen Präparate in Zahlen ausgedrückt annähernd ermitteln, wenn man das gefärbte Muster mit einer Skala von Mustern von 1 g vergleicht, welche mit

5—10—15—20—25—30—35—40—45—50 ccm

der Lösung von 5 g des mustergültigen Präparates in 1 Liter Wasser unter denselben Bedingungen gefärbt worden sind.

Zum Nachweis einer Verfälschung des Orseilleextraktes mit Blauholz- oder Rothholzextrakt werden nach Leeshing³⁾ 50 Tropfen Extrakt mit ca. 100 ccm Wasser verdünnt; die Flüssigkeit

¹⁾ Mierzinski, „Die Erd-, Mineral- u. Lackfarben“, 1881, 354.

²⁾ L. c. 234.

³⁾ Dingl. 137, 142.

wird mit Essigsäure schwach angesäuert, hierauf 50 Tropfen Zinnchlorürlösung (1:2) hinzugesetzt und zum Sieden erhitzt. War die Orseillelösung rein, so findet sogleich fast vollständige Entfärbung statt, während man bei Zusatz von Blauholzextrakt eine blaugraue¹⁾, von Rothholzextrakt eine rothe Lösung erhält.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Fuchsin in Orseille und Persio hat Rawson²⁾ eine sehr empfindliche Methode bekannt gegeben, welche gestattet, noch 1 Th. in 100 000 Th. Persio nachzuweisen. 1—2 g Persio (oder eine entsprechende Menge Orseilleflüssigkeit) werden mit 50 ccm Alkohol gekocht, mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit 15—20 ccm einer starken Lösung von basischem Bleiacetat (spec. Gewicht 1,25) und dann nach vorhergehendem Umrühren mit einer gleichen Menge von starkem Ammoniak versetzt. Man filtrirt und wäscht den Niederschlag, falls man das Fuchsin zugleich auch quantitativ bestimmen will, mit einer Mischung von 1 Th. Ammoniak, 5 Th. Alkohol und 10 Th. Wasser aus. Bei reinem Persio ist das Filtrat farblos, bei Gegenwart von Fuchsin farblos oder rosa je nach der Menge des zugesetzten Ammoniaks. Nun säuert man mit Essigsäure an, welche bei Gegenwart von Fuchsin die Flüssigkeit roth färbt.

Rawson benutzt ferner folgendes kolorimetrische Verfahren zur annähernden quantitativen Bestimmung des nachgewiesenen Fuchsin. Man bereitet sich eine mit Essigsäure versetzte reine Fuchsinlösung, die im Liter 0,01 g Fuchsin enthält. Die zu prüfende Lösung wird auf 250 ccm verdünnt und ein aliquoter Theil davon nach dem Verdünnen auf 100 ccm nesslerisirt. Von der typischen Fuchsinlösung lässt man aus einer Bürette so viel in eine zweite Nessler'sche Röhre fließen, bis die Intensität der Färbung in beiden Röhren gleich ist.

Ein ähnliches, aber weniger empfindliches Verfahren zum Nachweis von Fuchsin hat Schweissinger³⁾ angegeben. Es beruht darauf, dass Orseiliefarbstoff durch Bleiessig in neutraler oder schwach alkalischer Lösung nach $\frac{1}{2}$ Stunde vollständig gefällt ist, während das Fuchsin gelöst bleibt und im Filtrate sich zu erkennen giebt. Man zieht etwa 0,25 g Orseille mit Spiritus aus, verdunstet im Wasserbade, löst den Rückstand in 50 ccm Wasser, fällt mit 10 ccm Bleiessig und filtrirt nach $\frac{1}{2}$ Stunde.

Kertész⁴⁾ weist Fuchsin oder Säurefuchsin in Orseilleextrakt nach, indem er eine geringe Menge des Extraktes mit ziemlich viel

¹⁾ Die blaugraue bis graue Färbung tritt bei Gegenwart von mindestens 3—4 Proc. Blauholzextrakt ein.

²⁾ Chem. N. 1888, 165.

³⁾ Pharm. Centr. 1887, 95.

⁴⁾ Dingl. 256, 281.

Wasser aufkocht und filtrirt und zwar so lange, bis die Lösung ganz klar ist. Von dieser Lösung wird ein Theil in einem Reagensglas gut mit Benzaldehyd (Bittermandelöl) gemischt und hierauf Zinnsalz und Salzsäure hinzugefügt. Nach tüchtigem Umschütteln und einigen Minuten Stehen scheidet sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die untere im Falle der Anwesenheit von Fuchsin fuchsinroth gefärbt erscheint, sonst aber farblos ist. Es lassen sich auf diese Weise noch 1 Th. Fuchsin S in 1000 Th. Orseilleextrakt nachweisen.

Das Verfahren von Liebmann und Studer¹⁾ lässt zugleich auch ermitteln, ob die Verfälschung mit Fuchsin oder Fuchsin S (vgl. S. 882) bewirkt wurde. Man sättigt die erkaltete Lösung von 1 Th. Cudbear (Persio) in 100 Th. Wasser mit schwefliger Säure. Hierdurch werden die Orseillefarbstoffe grösstentheils gefällt, während die Fuchsine gelöst bleiben und auf Zusatz von Aceton eine Violettfärbung der Flüssigkeit verursachen. Wird nun bei gelungenem Nachweis von Fuchsinfarbstoff in der mit schwefliger Säure gesättigten und filtrirten Lösung Baumwolle, welche mit Gerbsäure und Brechweinstein gebeizt worden ist, gefärbt, so wird nur Fuchsin (nicht auch Fuchsin S) auf der Faser befestigt.

Brein²⁾ hat die Zuverlässigkeit des eben genannten Prüfungsverfahrens bestätigt und eine ausführliche Tabelle der Reaktionen von Orseille und der als Verfälschungsmittel derselben dienenden Theerfarbstoffe, mit salzsaurer Zinnchlorürlösung, Bleiessig (30° Bé.), Kochsalz, Natronlauge, concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure mitgetheilt³⁾.

2. Gelbe Farben.

Quercitron. Die von der Oberhaut befreite, gemahlene Rinde der in Amerika heimischen, aber auch in Frankreich und Süddeutschland angepflanzten Färbereiche, welche in Form eines gelblichen oder rehfarbenen Pulvers im Handel vorkommt. Je feiner und je gelber das Pulver, desto geschätzter ist es. Der hellgelbe Farbstoff der Rinde, das Quercitrin, spaltet sich mit verdünnten Säuren in Isodulcit und Quercetin.

Die röthlichbraune Abkochung der Rinde ist nicht haltbar, darf also nur für den unmittelbaren Gebrauch hergestellt werden. Im Handel findet sich ein 10—20° B. starker Quercitronextrakt, der feste Eindampfungsrückstand dieses Extractes, sowie die Produkte Flavin und

¹⁾ Jahresber. d. chem. Techn. 1886, 456.

²⁾ Mitth. technol. Gew. 1887. 37; Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 175.

³⁾ Siehe 3. Band der „Untersuchungs-Methoden“ unter Special-Tabellen.

Quercetin. Im Flavin ist nach Ganswindt ein saures, im Quercetin ein basisches Farbstoffprincip anzunehmen. Zur Darstellung des bisher allein in Nord-Amerika fabricirten Flavins zieht man nach Soxhlet¹⁾ 1000 kg Rinde mit $2\frac{1}{2}$ cbm Wasser, das zum besseren Lösen des Quercitrins 5—7 % Krystallsoda oder der entsprechenden Menge Borax oder Ammoniak vom Gewichte der Rinde enthält, in geschlossenen Batterien aus, oder man verdünnt Quercitronextrakt entsprechend mit Wasser und behandelt ihn dann kochend mit alkalischen Körpern und erhitzt (welche Operation von wesentlichster Bedeutung für die Qualität des Produktes ist) mit einem verdünnten Gemisch von 2 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Salzsäure, welches zweckmässig bestimmte Antheile von metallischem Zinn in Lösung erhält, 1 Stunde zum Kochen. Man nimmt an, dass hierbei eine ziemlich glatte Spaltung des Quercitrins in Quercetin und Isodulcit stattfindet. Nach beendetem Kochen wird durch Filterpressen gedrückt und das Pressprodukt getrocknet. Die Ausbeute beträgt nur 4—10 % Flavin in sehr wechselnden Qualitäten. Gutes Flavin hat das etwa 12—18 fache Färbevermögen von Quercitronrinde und Quercitronextrakt, giebt dabei viel reinere Nüancen und enthält auch keinen Gerbstoff.

Auf gerade umgekehrtem Wege wird das „Quercetine industrielle“ hergestellt, nämlich durch Extrahiren der Rinde, resp. Versetzen des verdünnten Extraktes mit dem Gemisch von Schwefel- und Salzsäure und Fällen des Filtrates mit Alkalien. Ein noch stärker als Flavin und anders färbendes Produkt erhält man durch Behandeln desselben mit konc. Salpetersäure (von 36° Bé).

Quercitron ist einer der am häufigsten verwendeten gelben Farbstoffe, nicht nur weil es eine schöne Farbe liefert, sondern namentlich auch, weil sein Färbevermögen sehr stark (3 mal so stark wie das des Gelbholzes und 8 mal so stark wie das des Waus) ist.

Es findet Verwendung zum Schwarzfärben von Baumwolle und Seide mit Blauholz, auch zum Gelbfärben der (mit Thonerde oder Zinnoxyd gebeizten) Baumwolle. Für gelbe, Misch- und schwarze Farben auf Wolle wird fast ausschliesslich Flavin (nicht Quercitron) verwendet, obwohl auch hier vielfach Naphtolgelb S als Ersatz des Flavins dient.

Gute Quercitronrinde ist blassgelb. Neben dieser äusseren, schon einen gewissen Anhalt gewährenden Prüfung ermittelt man von Rinde oder Extrakt den Gehalt an Wasser und an Asche (Verfälschung mit Thon oder Sand). Der Extrakt wird mit Dextrin und Leim, das Flavin oft mit bis zu 25 % kalcinirtem Glaubersalz oder mit Kochsalz verfälscht und fühlt sich im letzteren Falle stets feucht an. Gutes Flavin

¹⁾ Chem. Zeitschr. 1890, 1345.

darf sich nach Soxhlet (l. c.) nicht vollständig in kochendem Wasser lösen, die Lösung soll trübe und blass sein; bei Zusatz von schwefelsaurer Thonerde darf kein Präcipitat entstehen, die Farbe der Flüssigkeit muss sich aber sofort in ein lebhaftes Gelb verwandeln. Die wässrige Lösung des Flavins, in offenen Gefässen aufbewahrt, verliert binnen wenigen Tagen das ganze Färbevermögen.

Der Farbstoffgehalt der Rinde oder des Extraktes, sowie eine Verfälschung des letzteren mit Dextrin, Leim etc. oder der ersteren mit Gelbholz wird durch Probefärben¹⁾ ermittelt. Man siedet Wolle mit 1,5 % Zinnsalz und 3 % Oxalsäure an, wäscht und färbt je 1 g Wolle mit 20 ccm einer Lösung von 10 g Quercitronextrakt oder der entsprechenden Menge Quercitronrinde in 1000 ccm Wasser. Um den Farbstoffgehalt im Vergleich mit reinem Flavin oder einem guten Extrakte oder einer guten Rinde annähernd mit Zahlen auszudrücken, färbt man Proben Wollengarn von 1 g mit 1, 2, 3 ccm . . . 8, 9, 10 ccm . . . 18, 19, 20 ccm der in gleicher Weise dargestellten Lösungen der Vergleichsmaterialien.

Gelbholz. Das glänzend gelbe, sehr harte, gewöhnlich in Scheiten im Handel vorkommende Stammholz des Färbermaulbeerbaumes (*morus tinctoria*), welcher in Westindien, Brasilien, Mexico wächst. Die beste Sorte ist das Cuba-Gelbholz, eine sehr häufig im Handel vorkommende das Tampico-Gelbholz, ausserdem kennt man Brasilien-, Portorico- und Jamaica-Gelbholz. Das Gelbholz soll ein lebhaft citronengelbes, häufig von rothen Adern durchzogenes Gefüge haben. Es wird entweder gemahlen oder in Form von Spänen oder von Extrakt (Cubaextrakt) angewendet. Enthält die Kalkverbindung des an und für sich farblosen Morins und der Moringersäure (Maclurin; Pentaoxybenzophenon). Wegen des Gehaltes an letzterer wird es auch zum Schwarzfärben benutzt. Man muss das Gelbholz mit Dampf extrahiren und dem Färbebad etwas Gelatine²⁾ zusetzen, weil beide Manipulationen einen günstigen Einfluss auf die Lebhaftigkeit und Schönheit der Farbe haben.

Unter dem Namen „Morin“ fabriciren J. Nowak Söhne und K. Benda in Smichow-Prag³⁾ ein Produkt, das durch Auskochen von geraspeltem Gelbholz mit Wasser und 2 % Soda und Konzentration der Aösung auf 1,041 spec. Gewicht erhalten wird.

¹⁾ v. Cochenhausen in Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 259.

²⁾ Dieselbe — etwa 5 Proc. des angewandten Gelbholzes — scheidet die Moringersäure aus, welche bei zu langem Kochen in der Flotte trübe und bräunliche Farben verursacht. Aus ganz ähnlichem Grunde reinigt man die Quercitronfarblotte mit Leim oder Alaun.

³⁾ D. R. P. 2552; Ber. 11, 1951.

Santiago-Neugell E und **K** sind nach einem neuen Verfahren durch die Firma G. Eberle & Co. (Stuttgart) hergestellte Gelbholzpräparate. Die Marke E ist ganz oxydirt und eignet sich besonders für Wolle und für Baumwolle zum Färben in hellen Tönen; Marke K ist nur theilweise oxydirt und deshalb da zu empfehlen, wo oxydirende Beizen zur Wirkung kommen.

Unter der Bezeichnung Patentfustin sollen Kondensationsprodukte von Gelbholzextrakt und Diazokörpern Anwendung finden. Chromgebeizte Wolle wird dadurch gelbbraun gefärbt.

Zur Werthbestimmung des Farbstoffes des Holzes oder des Extraktes wird nach v. Cochenhausen¹⁾ Wolle mit 10 % Alaun $\frac{3}{4}$ Stunden lang angesotten und gewaschen; je 1 g Wolle wird mit 10 ccm einer Lösung von 10 g Gelbholzextrakt oder der Abkochung einer entsprechenden Menge von Gelbholz in 1000 ccm Wasser bei 80–90° $\frac{3}{4}$ Stunden lang gefärbt. Um den Farbstoffgehalt im Vergleiche mit einem guten Extrakte oder einem guten Holze annähernd in Zahlen auszudrücken, färbt man zehn Proben gebeiztes Wollengarn mit 1, 2, 3 . . . 8, 9 10 ccm einer in gleicher Weise dargestellten Lösung des Vergleichsmaterials.

Das Gelbholz findet in der Wollen- und Seidenfärberei (gleichzeitig mit anderen Farbhölzern) Anwendung zur Erzeugung von Mischfarben (Braun, Olive) und zum Nüanciren von Blauholzschwarz.

Wau. Die getrockneten Stengel und Blätter der wild wachsenden aber auch kultivirten geruchlosen Färberreseda. Sie enthalten den Farbstoff Luteolin. Je rascher der Wau getrocknet wurde, desto ausgiebiger ist sein Färbevermögen. Er liefert sehr schöne und echte Farben, besonders in Verbindung mit Alaun auf Wolle und Seide, ist aber trotzdem durch das viel ausgiebigere Quercitron zurückgedrängt. Seine Hauptanwendung ist zur Herstellung von Schüttgelb (s. unten), auch erzeugt man durch Zusatz von Indigkarmin und Schwefelsäure zur Wauflotte auf Seide das bekannte Waugrün. Man unterscheidet französischen, deutschen und (geringwerthigen) englischen Wau.

Gelbbeeren (Kreuzbeeren). Die unreifen, noch grün gesammelten Früchte einiger Rhammusarten, welche getrocknet von grüngelber Farbe sind. Am werthvollsten sind die persischen Kreuzbeeren. Die Beeren dürfen weder gleich nach dem Einsammeln, noch länger als nach einem Jahre verwendet werden, weil in beiden Fällen der Farbstoff wenig ausgiebig ist. Die wässrige Abkochung der Gelbbeeren hat eine grünlich braune Farbe, welche durch Alkalien sich in Orange verwandelt. Sie liefert ein schönes und auch ziemlich widerstandsfähiges Gelb,

¹⁾ Muspratt's Chemie, 3. Aufl. III, 262.

welches in der Papierfabrikation, namentlich aber zur Herstellung des Schüttgelb (s. unten) Verwendung findet. Gelbbeerenextrakt wird vielfach im Kattundruck zur Herstellung des Applikationsgelb, Dampforange, Grün und Olive gebraucht.

Schwarze Gelbbeeren nimmt man nicht gern, weil diese Färbung beweist, dass die Beeren feucht lagerten oder in schon reifem Zustande gesammelt wurden. Man bestimmt den Werth der Gelbbeeren durch Probefärben auf die bei Gelbholz angegebene Weise.

Orlean. Ein gegenwärtig fast nur noch zum Färben der Butter und von Firnissen verwendeter, aus der Frucht von *Bixa Orellana* gewonnener Farbstoff¹⁾. Er findet sich im Handel in Form eines knetbaren, aussen bräunlichrothen, innen rothen Teiges von nicht angenehmem Geruch, welcher viele Verunreinigungen, wie Blätter, Stärke, Holzstückchen, Gummi, Ziegelmehl, Colcothar, Bolus enthalten kann.

Alle Prüfungen von Orlean müssen wegen seines sehr variirenden Wassergehaltes mit bei 100° getrockneten Proben vorgenommen werden. Zur Aschenbestimmung äschert man 5 g getrockneten Orlean ein. Gute Orleansorten enthalten 8 — 13 % Asche. Ein Aschengehalt über 15 % weist entschieden auf Verfälschung mit Mineralstoffen, die übrigens auch schon beim Zerreiben des Orleans mit Wasser leicht zu erkennen sind.

Die vergleichenden Färbeversuche mit Orlean führt man wie folgt zweckmässig aus²⁾. Man nimmt zu einem Bad

	für Baumwolle	für Seide
bei 100° getrockneten und gepulverten Orlean	5 g	0,5 g
Weinstein	10 -	1,0 -
destillirtes Wasser	200 -	200 -

erhitzt bis zum Kochen und taucht hierauf in die Bäder einen Strang, enthaltend 12 g Baumwolle und 2 g weisser Seide. Man kocht 15 Minuten lang, entfernt vom Feuer und zieht nach einer Stunde die Strähne aus den Bädern heraus, ringt sie aus, wäscht in einer grossen Menge Wasser und lässt im Schatten trocknen. Man vergleicht die Tiefe der Nüance der einzelnen Proben. Jene Orleansorte ist die bessere, welche dem als Typus angenommenen Orlean am nächsten steht.

Im Orlean finden sich zwei Farbstoffe: das „Bixin“ und das „amorphe Bixin“. Das erstere wird durch concentrirte Schwefelsäure

¹⁾ Nach v. Cochenhausen (Muspratt's Chemie, 3. Aufl. III, 272) findet Orlean ausser einer geringen Verwendung in der Seidenfärberei auch noch in der Baumwollfärberei zur Herstellung des sogenannten „Orleanchamois“ und zum Grundiren von Ponceau (ähnlich der Curcuma) Anwendung.

²⁾ Mierzinski, „Die Erd-, Mineral- und Lackfarben“ 1881, 344.

tiefblau gefärbt, ohne Beimischung von Grün und Braun. Unreiner oder verdorbener Orlean dagegen giebt eine grünliche oder schwärzliche Färbung.

Schüttgelb. Ist mit Wau oder Gelbbeeren gefärbte Kreide oder thonhaltige Erde, welche im Handel gewöhnlich in kugelförmigen Stücken vorkommt. Man kann statt der Erde auch Bleiweiss, Zinkweiss, Wismuthweiss etc. als Grundlage des Schüttgelb wählen.

3. Rothe Farben.

Cochenille. Farbstoff von auf Kaktusblättern lebenden, meist in Plantagen gezüchteten und sich äusserst rasch vermehrenden Schildläusen. Die in Plantagen gezüchtete Cochenille (Mesteca) ist weit besser als die Wald- oder Feld-Cochenille (Silvestre). Auch die Art der Behandlung der eingesammelten Insekten ist von grösstem Einfluss auf die Qualität. Die beste Qualität erhält man, wenn man die gesammelten Insekten den direkten Sonnenstrahlen aussetzt, wodurch sie bald getödtet werden und den geschätzten silbergrauen Glanz erhalten (Mesteca jaspeada). Die dunkelbraune oder schwarzbraune Cochenille (Mesteca negra) wird durch Darren in Oefen auf heissen Platten oder in irdenen Pfannen gewonnen. Tödtet man die eingesammelten Insekten durch rasches Eintauchen in heisses Wasser und lässt sie hierauf langsam trocknen, so erhält man die schlechteste (braunrothe) Qualität (Mesteca renegrida). Auch die Zeit der Einsammlung beeinflusst sehr die Qualität. Die erste Brut, wo blos trüchtige Weibchen genommen werden, ist am besten; bei der zweiten Einsammlung nimmt man auch junge Insekten und bei der dritten, welche wegen der bevorstehenden Regenzeit meist zeitig und eilig geschehen muss, gelangen neben vielen sehr jungen Insekten viele Unreinigkeiten in die Ernte. Die Cochenille wird in Mexiko, Südamerika, Algier, auf den Kanarischen Inseln und Java gezüchtet. Im Handel finden sich vier Hauptsorten: Vera-Cruze-, Honduras-, Kanarische und Java-Cochenille.

Eine gute Cochenille besteht nach Mierzinski¹⁾ aus 2—2½ mm langen, länglich halbrunden, schwärzlichen oder bläulich dunkelrothen, ein silbergraues Ansehen besitzenden, leicht zerreiblichen, bitter und schwach zusammenziehend schmeckenden Insekten, welche auf der flach gewölbten Rückseite parallel laufende Querstreifen zeigen, auf der Bauchseite flach oder konkav sind und gepulvert ein schön dunkelrothes Pulver geben. Zwölf bis fünfzehn Stunden im Wasser gelegen, schwellen sie auf und lassen sich dann mittels Lupe der Saugrüssel, sowie die an der Bauchseite sitzenden Füsse erkennen. Das Wasser nimmt gleich-

¹⁾ „Die Erd-, Mineral- u. Lackfarben“ 1881, 151.

zeitig eine intensiv karmoisinrothe Farbe an. Nachgemachte Cochenille zerfällt bei dieser Operation zu einem Brei und es kommt der Klebstoff, womit die künstliche Masse verbunden wurde, zum Vorschein.

Aus der Cochenille werden verschiedene Handelspräparate fabrikmässig hergestellt:

1. Die Kuchen-Cochenille, d. h. in Kuchenform gestampfte Cochenille, enthaltend etwa 80% des Farbstoffes der gewöhnlichen Cochenille.

2. Karminlack (Florentiner-, Pariser-, Wiener-Lack). Eine alkalische Cochenilleabkochung wird mit Alaun oder mit Alaun und Zinnsalz gefällt. Die Karminlacke werden als Wasser- und Oelfarben im Tapetendruck und in der Steindruckerei verwendet.

3. Karmin. Der aus fein gemahlener Cochenille (mit oder ohne Zusatz von Soda) erhaltene wässerige Auszug wird durch eine schwache Säure oder ein saures Salz gefällt. Details der verschiedenen Verfahren sind Fabrikationsgeheimniss. v. Cochenhausen¹⁾ giebt das Princip verschiedener Verfahren an, wovon wir Folgendes hier mittheilen. Man lässt 500 g fein zerriebene Cochenille mit dem 30fachen Gewichte destillirten Wassers $\frac{1}{4}$ Stunde lang kochen, fügt 30 g Weinstein hinzu, kocht noch zehn Minuten, setzt hierauf 15 g Alaun hinzu und lässt abermals zwei Minuten lang kochen. Die geklärte Flüssigkeit lässt man in flachen Glasgefässen stehen. Der ausgeschiedene Karmin wird mit Wasser gewaschen und im Schatten getrocknet.

Wahrscheinlich ist der Karmin keine gewöhnliche Verbindung eines Farbstoffes mit Thonerde, sondern ein Thonerdekalkalbuminat des Karminfarbstoffes.

4. Cochenille ammoniacale. Auf 1 Th. gemahlene Cochenille werden 3 Th. Ammoniak vier Wochen lang bei vollkommenem Luftabschluss einwirken gelassen, hierauf fügt man 0,4 Th. frisch gefälltes Thonerdehydrat hinzu und verdampft in einem kupfernen Kessel bis zum Verschwinden von Ammoniakgeruch. Sie wird in Täfelchen und Teigform verkauft.

Die Cochenille ist wegen ihres hohen Preises sehr häufig Verfälschungen ausgesetzt, namentlich mit Bleistückchen, Bleifeilspänen, Sand u. dergl. Man zerreibt etwa $\frac{1}{2}$ g Cochenille in einem Porzellanmörser und schlämmt mit Wasser, wobei die genannten Verunreinigungen leicht entdeckt werden. Oft wird auch der Farbstoff der (nicht zerkleinerten) Cochenille extrahirt, letztere alsdann in eine Lösung von Rothholzextrakt gebracht und der künstlich wieder gefärbten Cochenille

¹⁾ Muspratt's Chemie, 3. Aufl. III, 247.

durch Schütteln mit Talk oder Bleiweiss das Ansehen der natürlichen, guten (silbergrauen) Cochenille gegeben. Letztere Procedur nimmt man in derselben Absicht auch häufig mit der schlechtesten Qualität (Mesteca renegrida) (siehe oben) vor. Wird derartige Cochenille zwischen den Händen gerieben, so fällt ein weisses Pulver ab und Schwefelwasserstoff bewirkt eine Schwärzung, falls Bleiweiss angewendet worden. Kalkwasser wird die Farbe des wässerigen Extraktes einer solchen Cochenille nicht verändern, während dieselbe bei echter Cochenille hierdurch in Violett übergeht. Auch Verfälschung mit gepulverter Orseille und Drachenblut (siehe unten) kommt vor. Ein abnormer Aschengehalt weist auf Verfälschung mit rothen Farbstofflacken hin.

E. Donath¹⁾ berichtet über Verfälschung des Cochenillekarmins mit den Lacken von Theerfarbstoffen. Diese Zusätze sind durch die unvollständige Löslichkeit des verfälschten Produktes in Ammoniak, sowie durch einen Veraschungsversuch zu entdecken.

Der echte Cochenillekarmin ist in Ammoniak vollständig löslich, die Theerfarbstofflacke aber nicht. Man braucht bloss in einem Porzellantiegel eine kleine Menge echten Karmins und in einem zweiten eine ungefähr gleiche Menge der zu prüfenden Probe vorsichtig zu erhitzen. Der Geruch des sich zersetzenden echten Karmins ist gleich dem, der bei der Zersetzung von Proteinsubstanzen durch Hitze wahrnehmbar ist, während der Geruch der genannten Falsifikate sofort einen gewissen Schluss auf ihre Abstammung gestattet: der Eosinlack zeigt beim Erhitzen einen ganz deutlichen Bromgeruch, der Paönninlack einen solchen nach Phenol, ein aus Biebricher Scharlach bereiteter Barytlack einen ebenfalls charakteristischen, von dem des echten Karmins sofort zu unterscheidenden Geruch.

Bei der völligen Verbrennung bemerkt man bei den gefälschten Proben grösseren Rückstand an Asche, deren qualitative Prüfung weitere Anhaltspunkte liefert.

Die *Werthbestimmung der Cochenille* kann erfolgen durch Kolorimetrie, durch Probefärben oder endlich durch volumetrische Ermittlung des Farbstoffgehaltes.

a) Kolorimetrie. Man erschöpft 1 g Cochenille mit 1 l kochendem Wasser, setzt, falls die Lösung einen Strich ins Orangefarbene zeigt, einige Tropfen Alkali zu und prüft in dem Kolorimeter von Houton-Labillardière, von Salleron, von Collardeau oder von Müller²⁾ oder man wendet am einfachsten zwei neben einander stehende Büretten

¹⁾ Färber-Ztg. 1894/95, 174.

²⁾ Sämmtliche genannten Kolorimeter sind beschrieben in Bolley-Stahlschmidt's Handbuch der techn.-chem. Untersuchungen, 5. Aufl., S. 503–506.

von gleichen Dimensionen an, von welchen die eine die Normalflüssigkeit, die andere die Versuchsflüssigkeit enthält, und verdünnt die stärker gefärbte, bis die Farbenintensität beider gleich ist.

b) Probefärben. Man kocht nach v. Cochenhausen¹⁾ 1 g gepulverte Cochenille mehrmals mit Wasser aus und verdünnt die vereinigten Lösungen mit Wasser auf 1 l. Für je 1 g des zum Färben verwendeten Wollengarnes verwendet man 100 ccm dieser Lösung, verdünnt dieselbe mit Wasser und setzt 3 Proc. Oxalsäure und 1,5 % Zinnsalz (Procent des Wollengewichtes) hinzu. In dem so hergestellten Farbbade erwärmt man das vorher gut angefeuchtete Garn nach und nach innerhalb einer halben Stunde bis zum Kochen und setzt das Kochen noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang fort. Man kann auch die Wolle vorher mit Zinnsalz und Oxalsäure ansieden, hierauf waschen und in einem neuen Bade mit der gleichen Menge der Cochenilleabkochung ausfärben. Wenn man die zu untersuchende Cochenille mit einer mustergültigen Waare vergleichen will, so stellt man sich von 1 g der letzteren in der angegebenen Weise eine Abkochung her und färbt in 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ccm derselben unter Zusatz von Oxalsäure und Zinnsalz je 1 g Wolle. Mit Hilfe der so hergestellten Skala kann der Werth einer Cochenille im Vergleich zu einer Musterwaare in Zahlen ausgedrückt werden.

c) Volumetrische Werthbestimmungen. Als beste derselben ist die von Löwenthal²⁾ zu bezeichnen. 2 g ganze Cochenille werden zunächst mit $1\frac{1}{2}$ l destillirtem Wasser eine Stunde gekocht, der Extract durch ein gewöhnliches Theesieb gegossen und die im Siebe zurückgebliebene Cochenille noch einmal mit 1 l destillirtem Wasser $\frac{3}{4}$ Stunden gekocht. Man bringt nach dem Erkalten auf 2 l, entnimmt 100 ccm, verdünnt dieselben auf 1 l, setzt ein bestimmtes Volumen Indigokarminlösung hinzu und titirt mit Chamäleonlösung. In gleicher Weise wird eine gute Vergleichscochenille behandelt und titirt. Hat man beispielsweise für letztere + Indigolösung 25,6 ccm Chamäleon, für die zu prüfende Cochenille + Indigolösung 21,0 ccm Chamäleon, für das angewendete Volumen Indigolösung aber 11,2 ccm Chamäleon gebraucht, so verhalten sich die Farbstoffwerthe bei den Cochenillesorten wie 25,6—11,2 zu 21,0—11,2 oder wie 14,2 zu 9,8 oder wie 100 zu 68,05.

Oder man benutzt nach Penny³⁾ eine titrirte Lösung von rothem Blutlaugensalz zur Werthbestimmung. 1 g feingepulverte Cochenille

¹⁾ Muspratt's Chemie, 3. Aufl. III, 251.

²⁾ Z. anal. Ch. 1877, 179. Vergl. auch die Löwenthal'sche Methode der Gerbstoffbestimmung im Abschnitte „Gerbstoffe“.

³⁾ J. pr. Ch. 71, 119.

wird mit 50 g verdünnter Kalilauge gekocht und nach Zusatz von noch 25 ccm Wasser lässt man tropfenweise eine Lösung von 5 g Ferricyankalium in 1 l Wasser hinzufliessen, bis die Lösung statt der purpurrothen Farbe eine gelbbraune angenommen hat. Den Wirkungswerth des Ferridcyankaliums stellt man durch eine Lösung von 1 g muster-gültiger Cochenille in verdünnter Kalilauge fest.

Werthbestimmung nach G. F. Merson¹⁾. Die Methode beruht auf der titrimetrischen Ermittlung derjenigen Menge einer 1% wirk-sames Chlor enthaltenden Lösung von unterchlorigsaurem Natron (oder Calcium), welche nöthig ist, um einen schwach ammoniakalischen Auszug der fein gepulverten Cochenille zu entfärben. Etwa 20 ccm der Chlorlösung wären nöthig, um 1 g bester Cochenille zu entfärben. Der Farbwerth einer solchen Waare wird mit 100 bezeichnet. Zwischen Aschengehalt²⁾ und Farbwerth bestehen keine direkten Beziehungen. Dunkle Cochenille besitzt in der Regel stärkeres Färbevermögen und geringeren Aschengehalt als die beliebte silbergraue, ist auch im Allgemeinen weniger häufig verfälscht. Als Verfälschungsmittel kommen Bariumsulfat, Kalk und erdige Stoffe zur Anwendung.

Karmin kann, wie Cochenille, mit Hülfe der Chlorlösung bewerthet werden. Der Aschengehalt schwankt zwischen 4,8 und 8,5%, ist aber ebenfalls von geringerer Bedeutung.

Ueber Cochenilletinktur siehe Bd. I unter Indikatoren.

Lac-Dye. Die durch die Stiche der Lackschildlaus veranlassten harzigen, durch den Farbstoff der Schildlaus gefärbten Ausschwitzungen der Zweige gewisser Feigenbäume Ostindiens bilden den sog. „Stocklack“, aus welchem man zunächst durch warmes Auspressen das Harz, sodann durch Ausziehen des Rückstandes mit verdünnter Sodalösung den Farbstoff gewinnt. Seine Lösung wird concentrirt, mit Alaun gefällt und der Niederschlag event. noch mit Thon, Gyps, Kreide u. dergl. gemischt.

Das beste Prüfungsmittel des Lac-Dye ist das Probefärben, welches wie bei Cochenille ausgeführt wird.

Lac-Dye in seinen besseren Sorten ähnelt sehr den schlechteren Sorten Persio. Zur Unterscheidung beider erwärmt man eine kleine Probe mit Spiritus. Persio gibt eine schön kirschrothe Lösung, während sich von Lac-Dye nur das Harz zu einer alkoholischen, Schellackflüssigkeit ähnlichen Lösung löst. Von dem Farbstoff der Cochenille unter-

¹⁾ Pharm. Journ. 64, 309.

²⁾ Der Aschengehalt unverfälschter Cochenille, der bei der Handelswaare zwischen 2,4 und 43,6% gefunden wurde, darf nach Merson 4% nicht überschreiten. Im Uebrigen ist derselbe von untergeordneter Bedeutung.

scheidet sich Lac-Dye hauptsächlich nur durch seine geringe Auflöslichkeit in Wasser, während die mit beiden erzeugten Lacke fast identisches Verhalten zeigen.

Rothholz. (Brasilienholz.) Findet sich in mehreren Varietäten (Brasilien-, St. Martha-, Nicaragua-, Japan-, Lima-, Brasiliet-, Kalifornien-, Kolumba-Holz) in Brasilien, Centralamerika, auf Jamaika und den Antillen, Ostindien, Japan etc. und in Form von derben Stücken, geraspelt oder als Pulver oder endlich als flüssiger oder fester Extrakt (wozu namentlich Lima- und St. Marthaholz verwendet werden) im Handel. Das schmutzig rothbraune bis blauschwarze Holz ist geruchlos, schmeckt süßlich und färbt beim Kauen den Speichel roth. Gemahlenes Rothholz ertheilt — zum Unterschied von Blauholz — kaltem Wasser nach etwa einer Viertelstunde eine lebhafte Färbung. Die mit Rothholz erzeugten Farben sind schön, aber keineswegs dauerhaft. Rothholzpulver, ein Jahr lang dem Licht ausgesetzt, enthält keinen Farbstoff mehr. Dagegen wird eine im Dunkeln und Kühlen aufbewahrte Rothholzabkochung (unter Gährung, Desoxydation einiger hinderlicher Stoffe und Abscheidung von Gerbstoff) mit der Zeit viel besser. Gut ist es auch, während der Abkochung etwas abgerahmte Milch zuzusetzen. Vorherige Gährung des feuchten Farbholzpulvers (auf 100 kg Wasser etwa $\frac{1}{2}$ kg Gelatine gelöst und mit der Lösung das Rothholz einige Tage befeuchtet) bewirkt eine leichtere und bessere Extraktion des Farbstoffes.

Der farbstoffbildende Körper des Rothholzes ist das Brasilin, welches durch Oxydation in alkalischer Lösung an der Luft in Brasileïn übergeht. Letzteres giebt beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure die entsprechenden Substitutions-Produkte, welche viel stärker als das ursprüngliche Brasileïn oder als Rothholz färben und auch viel beständiger sind, indem sie Seife und auch einer verdünnten Lösung von Bleichpulver widerstehen. (Ganz ebenso stellt man aus dem aus Kampecheholzextrakt abgeschiedenen Hämatoxylin Hämateïn und die entsprechenden Derivate dar.)

Das Brasilin fixirt sich auf der Faser nur in Form eines (meist Thonerde-) Lackes. Es findet fast nur noch zur Nüancirung anderer Farben auf Baumwolle und zur Herstellung von Holzbraun auf Wolle Anwendung. Die mit Rothholz erzeugten Farben sind sehr wenig beständig. Man kann bei der Werthprüfung von Rothholz oder seinem Extrakte folgende Bestimmungen vornehmen:

1. Wasser- und Aschenbestimmung mit 5 g Extrakt, resp. 10 g Spänen.
2. Kolorimetrische Prüfung (namentlich des Extraktes). Man

wendet das einfache Verfahren von Trimble¹⁾ an. Auf Grund der vorhergegangenen Wasserbestimmung des Extraktes löst man von demselben so viel auf, dass 1 l der Lösung gerade 1 g trockenen Extrakt enthält. Andererseits löst man 2 g reines umkrystallisiertes Kupfersulfat zu 1 l. Man versetzt nun 1 ccm einer Extraktlösung (von obiger Concentration und bereitet aus bestem käuflichen Extrakte oder reinem Hämatoxylin) mit 10 ccm Wasser und 1 ccm der Kupfervitriollösung, erhitzt schnell zum Sieden und verdünnt die in einen graduirten Cylinder gegossene Flüssigkeit mit destillirtem Wasser auf 100 ccm. Der zu prüfende Extrakt wird genau in derselben Weise behandelt und seine gefärbte Lösung in einem gleichen graduirten Cylinder so lange mit Wasser verdünnt, bis beide Flüssigkeiten, von oben betrachtet, genau gleiche Färbung haben. Die Typenflüssigkeit muss wegen der raschen Veränderlichkeit der Färbung alle 10 — 15 Minuten erneuert werden.

3. Das Probefärben²⁾ nimmt man mit auf 1 l verdünnten Abkochungen von 5 g Extrakt oder 20 g Holz vor. Soll zur Probefärbung Wolle verwendet werden, so siedet man dieselbe mit 3 % Kaliumbichromat, jedoch ohne Zusatz von Schwefelsäure an und färbt je 1 g Wolle mit 10 ccm der Farbstofflösung aus. Baumwolle wird vor dem Ausfärben in eine Lösung von essigsauerm Aluminium (5° B.) gelegt, ausgedrückt und einige Zeit in feuchter, warmer Luft aufgehängt oder zuerst mit einer Lösung von 3 % Gerbsäure und hierauf, ohne zu spülen, in Lösungen von essigsauerm Aluminium oder Zinnsalz oder einer Mischung beider (5° B.) gelegt und alsdann gewaschen. Zum Ausfärben verwendet man 20 ccm der Farbstofflösung für je 1 g Baumwolle.

„Purpurlackrothhell“ „mittel“ und „dunkel“ sind hell purpurfarbene oder dunkler purpurroth gefärbte Lackfarben, die durch Fällen einer mit Alaun versetzten wässerigen Rothholzextraktlösung mit Soda erhalten werden³⁾. Aehnlich dargestellt ist „Purpurrellroth“, eine hell purpurrothe Farbe, bei deren Gewinnung der Rothholzextraktlösung noch etwas Fuchsin zugesetzt wurde.

Krapp. Der Krapp ist die Wurzel einer perennirenden Pflanze, Rubia, die im mittleren Asien und südlichen Europa einheimisch ist. Das Handelsprodukt wird durch Mahlen der Wurzeln gewonnen und stellt ein gelbbraunes oder bräunlichrothes Pulver dar; nur selten wurden die unzerkleinerten Wurzeln (Alizarin) in den Handel gebracht.

¹⁾ Journ. Soc. of Dyers and Colorists. 1885, 92 durch Chem.-Z. Rep.

²⁾ v. Cochenhausen, Muspratt's Chemie, 3. Aufl. III, 211.

³⁾ Dingler Journ. 1898, 79, Bd. 308, S. 155.

An verfälschenden Zusätzen sind gefunden worden: Ziegmehl, Sand, Thon, Ocker, gewisse Farbhölzer (Rothholz, Sandelholz u. s. w.), gerbstoffhaltige Materialien u. a. m.

Die Prüfung des Krapp, sowie diejenige der Krapppräparate (Garancin) geschieht durch Probefärben.

Safflor. Die getrockneten Blumenblätter der namentlich in Aegypten in guter Qualität wachsenden Färberdistel, welche einen in Wasser löslichen gelben und einen unlöslichen rothen Farbstoff (das Carthamin) enthalten. Zur Darstellung des letzteren zieht man eine grössere Menge Safflor so lange mit kaltem Wasser aus, bis dasselbe kaum mehr gelb gefärbt wird. Die stark abgepresste Masse wird einige Stunden mit einer 0,15 %igen Lösung von Soda macerirt, wieder abgepresst, die Flüssigkeit klar durch Leinwand filtrirt, das Karthamin durch Essigsäure ausgefällt und durch nochmaliges Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt. Das Karthamin findet sich im Handel unter dem Namen Safflorroth in fester Form, als Safflorextrakt oder Safflorkarmin in flüssiger Form.

Die Güte des Safflors erkennt man an der feurig rothen Farbe. Mattfarbiger Safflor wurde spät geerntet oder schlecht getrocknet. Guter Safflor soll keine Stückchen von Holz, Blätter, Sand, schwarze Blüten enthalten.

Mit gepulvertem Talk gemengt wird das Karthamin als rothe Schminke angewendet. Sein Gebrauch in der Seiden- und Baumwollfärberei ist durch Farben wie Safranin, Eosin, Rhodamin S sehr vermindert worden, zumal Karthamin nicht nur eine vergängliche, sondern auch eine sehr theure Farbe ist. Zusatz von etwas Orlean erhöht das Feuer der Farbe. Zu sehr dunkeln Nüancen setzt man $\frac{1}{3}$ Orseille.

Drachenblut wird gewonnen durch Auskochen des rothen harzigen Saftes mehrerer Kalmusarten. Das beste kommt in kugelförmigen, dunkelbraunen Stücken vor, welche zerrieben ein schön hochrothes Pulver geben. Beim Erhitzen riecht es nach Benzoësäure, welche es in kleiner Menge enthält. Es löst sich sehr leicht in Weingeist und Oelen mit rother, in Alkalien mit mehr violetter Farbe. Wird wegen seiner tief blutrothen Farbe häufig zu Firnissen u. dgl. verwendet.