



**Hugo Schiff.**

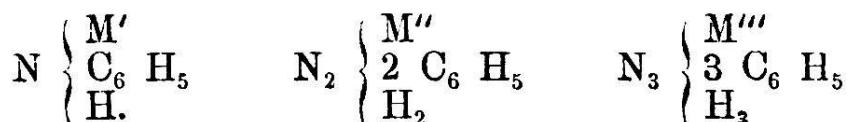
## **Theorie der Bildung des Anilinroths.**

(Vorgetragen den 14. März 1863.)

Einer Reihe von Untersuchungen über metallhaltige Ammoniumderivate, welche im chemischen Laboratorium der medizinischen Fakultät ausgeführt wurden, schloss sich eine Untersuchungsreihe über metallhaltige Anilinderivate an. Das Studium der Zersetzung dieser Verbindungen führte auf die Theorie der Bildungsweise des Anilinroths. Einige Hauptresultate der letztern Untersuchungen fassen wir in folgenden Sätzen zusammen:

1) Als «Metallanile» bezeichnen wir eine den «Metallaminen» analoge Reihe von Verbindungen. Ebenso wie letztere durch direkte Vereinigung von Metallsalzen mit Ammoniak entstehen, bilden sich erstere durch Vereinigung jener Salze mit Anilin.

2) Analog den Mono-, Di-, und Tri-Metallaminen unterscheiden wir auch:



Mono-                    Di- und                    Tri-Metallanile

und zwar ist in den von uns bis jetzt dargestellten Verbindungen der

Monanile:  $M' = Zn \quad Cd \quad Sn \quad Hg \quad Cu$

Dianile:  $M'' = Sn$

Trianile:  $M''' = Sb \quad Bi \quad As.$

3) Die Metallanilverbindungen sind fast sämmtlich gut krystallisiert und an der Luft unveränderlich. Sie sind theils löslich, theils lassen sie sich ohne Zersetzung schmelzen und sublimiren oder destilliren. Alle sind in reinem Zustande farblos.

4) In allen Fällen, in welchen Anilinroth durch Einwirkung von Metallsalzen auf Anilin erzeugt wird, bildet sich zuerst ein Metallanilderivat und erst dieses liefert, bei höherer Temperatur zersetzt, das Anilinroth.

5) Hierbei verlangen zwei Aeq.-Anilin entweder zwei Aeq. Chlor Brom etc. oder ein Molekül Säureanhydrid + ein Mol. Sauerstoff (O=16). In letzterm Falle bleibt die Säure unverändert und der Sauerstoff wird durch theilweise oder völlige Reduktion des Metalls geliefert.

6) Die Umsetzung erfolgt nach der allgemeinen Bildungsgleichung: 20 Aeq. Monanilverbindung (oder 10 Aeq. Dianilsalz) liefern:

3 Aeq.	Rosanilinsalz	C <sub>60</sub>	H <sub>60</sub>	N <sub>9</sub>	X <sub>3</sub>
6 "	Anilinsalz	C <sub>36</sub>	H <sub>48</sub>	N <sub>6</sub>	X <sub>6</sub>
4 "	Anilin	C <sub>24</sub>	H <sub>28</sub>	N <sub>4</sub>	
1 "	Ammoniaksalz		H <sub>4</sub>	N	X
10 "	Metalloxydulsalz			X <sub>10</sub>	M' <sub>20</sub>

---

20 Aeq. Metallanilsalz = C<sub>120</sub> H<sub>140</sub> N<sub>20</sub> X<sub>20</sub> M'<sub>20</sub>  
wobei aber noch sekundäre Reaktionen auftreten (C=12; X=Säurebestandtheil). Vorstehende Gleichungen wurden in einigen Fällen durch quantitative Bestimmungen kontrolirt.

7) Eine werthvolle Kontrolle erhält unsere Theorie in der scheinbar einer anderen Reihe von Reaktionen

angehörenden Einwirkung von Arsensäure. Bei der Fuchsinbildung mittelst dieser Säure wird nach Bolley's neuesten Resultaten ungefähr ein Drittel zu arseniger Säure reducirt. Aber nach Satz 5 verlangen 2 Aeq. Anilin zur Umwandlung  $\text{As}_2\text{O}_5 + \text{O}$ ; das Aeq. Sauerstoff wird durch Reduktion eines weitern halben Mol. Arsensäure gewonnen, d. h. von 3 Mol. Arsensäure muss eines in arsenige Säure umgewandelt werden.

8) Die Arsensäure wirkt auf das Anilin nach der von der neuern Chemie fast allgemein anerkannten Formel  $\frac{\alpha}{\beta} \text{AsO}_3$  d. h. als arsensaures Arsenyl. Diese Anschauungsweise dient zur Kontrolle des zweiten Theiles von Satz 5. — Da das Säureradikal  $\alpha$  AsO unverändert bleiben soll, so müssen wir, falls wir  $\beta$  AsO durch ein nicht reducirbares Radikal ersetzen, eine Verbindung erhalten, welche aus Anilin keinen Farbstoff erzeugt. In der That bildet Kalium- oder Natrium-Arseniat keinen Farbstoff, dagegen bildet ihn Quecksilber-Arseniat sehr leicht; aber Quecksilber-Oxyd ist leicht reducirbar, Kali und Natron nicht.

9) Das bei Einwirkung von Quecksilbernitrat auf Anilin entstehende »Azaléin» muss nach Satz 6 Rosanilinnitrat sein, und nicht, wie man bisher angenommen hat, ein direkt oxydirtes oder ein nitrirtes Anilin. Wir haben diess bei dem vergleichenden Studium der aus Merkuranilnitrat, aus Rosanilinhydrat durch Salpetersäure und aus salzsavrem Rosanilin durch Silbernitrat dargestellten Präparate bestätigt gefunden.

10) Das Rosanilinnitrat krystallisiert in kleinen Mengen nur undeutlich, ist ziemlich hygroskopisch, aber doch nur sehr wenig in Wasser löslich. Die weingeistige Lösung besitzt eine in's Violette ziehende rothe Farbe

(kirschroth). Die Nüance ist diesem Präparate eigen-thümlich und röhrt nicht von einer Verunreinigung her. Von Verunreinigungen abgesehen, scheint Schneider ein nur wenig verändertes Salz analysirt zu haben.

11) Eine Veränderung tritt nämlich bei schärferem Trocknen ein, indem Säure entweicht und ein noch in Weingeist vollständig lösliches Gemenge von Rosanilinhydrat und Nitrat zurückbleibt. Bolley und Schulz scheinen ein derart verändertes Azaléin analysirt zu haben. Ziehen wir von ihren Zahlen allen Sauerstoff als Azaléin ab und fügen diesem Abzug noch das Molekül Wasser des Rosanilinhydrats bei:

C	H	N	O
72,6	5,5	14,2	7,74
ab: 29,0	2,7	6,8	7,74
<hr/>			
so bleibt:	43,6	2,8	7,4
in Prozenten:	81,0	5,2	13,8
in 100 Th. Rosanilin:	80,0	6,2	13,8

12) Eine Veränderung kann ferner auch durch die Ausfällung mittelst Salzlösungen bewirkt werden. \*) Nach unseren Versuchen findet eine solche Veränderung in der Kälte kaum statt. Bei 50 bis 60° wird sie bereits sehr merklich und beim Kochen kann sich dieselbe auf einen ziemlich bedeutenden Antheil des Materials erstrecken. Salzsäures Rosanilin wird durch Kochen mit Salpeterlösung leichter in Azaléin übergeführt, als umgekehrt Azaléin durch Chloralkalien in Chlorür. Eine vollständige Umwandlung konnte ich nicht bewirken.

---

\*) Wie ich jetzt erfahre, ist diess bereits früher von Bolley erkannt und veröffentlicht worden. Unsere Versuche geben also die Verhältnisse nur bestimmter an.

13) Ein durch Salpeter gefälltes Fuchsin, welches Bolley und Schulz analysirten, scheint ein solches Mischprodukt gewesen zu sein. Wir umgehen den Sauerstoff, auf welchen sich ein grosser Theil der Fehler concentrirt und ziehen sämmtliches Chlor als salzaures Rosanilin ab.

	C	H	N	Cl	O
Bolley u. Schulz	= 64,23	5,46	12,49	7,12	10,70
ab:	47,70	4,03	8,33	7,12	

Rest: 16,53 1,43 4,16

entsprechend: 100 : 8,6 : 25,1

im Azaléin: 100 : 8,4 : 23,2

Gestützt auf die Sätze 9 und 12 können wir also berechnen, dass das analysirte Mischprodukt enthielt:

67,2 pC. Fuchsin

25,4 » Azaléin und

7,4 » Wasser und Salze.

14) Das nach der allgemeinen Methode der Einwirkung von Anilin auf Fuchsin dargestellte Anilinblau lässt auf Zusatz von Alkalien das Hydrat einer neuen Base in krystallinischen Flocken fallen. Die Base ist im reinen Zustande wahrscheinlich farblos, aher sie färbt sich sehr schnell röthlich und violett. Ihre weingeistige Lösung färbt sich mit Säuren tief blau, indem eine Reihe von Salzen entsteht, welche mit kupferartigem Glanze krystallisiren.

15) Ebenso wie viele andere gefärbte Flüssigkeiten absorbiren auch die Anilinfarbstoffe einen Theil des Spektrums und bewirken dunkle Zonen in demselben, wenn man sie unmittelbar vor den Eintrittsspalt des Spektralapparates bringt. — Ich suche die Bestimmung der Farbenintensität auf ein vergleichbares Maass zurückzuführen, indem ich — cæteris paribus — be-

stimme, bei welcher Verdünnung die dunkle Zone zuerst deutlich begränzt auftritt und bei welcher Verdünnung noch die letzten Spuren der Zone sichtbar sind. Die Dicke der Schicht beträgt in allen Versuchen einen Centimeter.

Der Merkwürdigkeit halber führe ich hier die Bestimmung für das Acetat, das gewöhnliche Färbematerial, an. Die Farbe ist so intensiv, dass die dunkle Zone erst bei einer Verdünnung von  $1/40,000$  deutlich begränzt erscheint. Die letzten deutlichen Spuren treten bei  $1/1,000,000$  auf; aber selbst bei  $1/1,500,000$  ist die Lösung noch deutlich, wenn auch sehr schwach, rosa gefärbt.

Es konnte nach dieser Methode dargethan werden, dass bei scharf getrocknetem Azaléin — entsprechend Satz 11 — ein Theil der Masse ohne bedeutenden Einfluss auf die Intensität der Färbung sein muss.

---

**Dr. R. Th. Simler.**

## **Ein Hand- und Reisespectroscop.**

(Besprochen und vorgewiesen in den Sitzungen vom 7. Februar und 14. März 1863.)

---

Seit die Chemie dem bewunderungswürdigen, praktischen Scharfblicke der Forscher Kirchhoff und Bunsen in Heidelberg eine ganz neue Richtung qualitativer Untersuchung — die sogenannte Spectral-analyse — verdankt, sind auch die dazu erforderlichen