Zur Analyse des käuflichen Anilins.

Von

Justus Wolff.

Das Anilin des Handels besteht aus verschiedenen in den mannigfaltigsten Verhältnissen gemengten Körpern und zwar aus:

Anilin, Toluidin, Paranilin, Xylidin, Cumidin mit Spuren von Leukol (Lepidin) und Naphtalidin. Vorherrschend sind darunter Anilin und Toluidin und nur diese beiden Körper verleihen dem käuflichen Anilin seine technische Verwendung.

Durch die Verschiedenheit der quantitativen Verhältnisse beider Körper im käuflichen Produkte ist auch eine qualitative Verschiedenheit des Anilins bedingt und es erstreckt sich diese Differenz sowohl auf quantitative wie qualitative Ausbente an Farbstoffen.

Für jeden betreffenden Fabrikanten muss es daher von grösstem Interesse sein, die Zusammensetzung seines Anilins zu kennen.

Der beste Weg zu diesem Ziele ist wohl die in der ausgezeichneten Arbeit von H. Stöss in dieser Zeitschrift (1864. Bd. III. pag. 171—175) vorgeschlagene und beschriebene Methode der Destillation und Redestillation. Mittelst der auf diese Art erhaltenen Resultate, welche nur einen Schluss auf relative Qualität zulassen, kann man durch einfache mathematische Formeln die quantitativen Verhältnisse des Toluidins und Anilins im käuflichen Anilin berechnen, wie im Folgenden nachgewiesen werden wird.

Chemisch reines Anilin destillirt bei 182° C. vollständig ab. Das feinste Anilin des Handels, das mir je vorkam, war das von Couplier in Paris, welches aus krystallisirtem Benzin dargestellt ist. Dasselbe gibt bei 183° Celsius 90 Proc. ab, von 183—185° noch 8 Proc., kommt also dem chemisch reinen Anilin sehr nahe.

Toluidin siedet bei 198° C. —

Der mittlere Siedepunkt eines Gemisches von 1 Theil Anilin und 1 Thl. Toluidin muss bei zwei so sehr ähnlichen Körpern die arith-

metische Mitte zwischen 182 und 198° Celsius sein, also gleich $\frac{182 + 198}{2} = 190^\circ$; d. h. es wird diess der mittlere constante

Siedepunkt eines solchen Gemisches sein.

Ich stellte mir eine Mischung von 50 Grm. Anilin mit 50 Grm. Toluidin dar und erhitzte dieselbe. Von 182° C. an begann die Destillation. Die Temperatur blieb eine Zeitlang 183,5° und während dieser Zeit destillirten 5 Grm. über.

Von da stieg der Siedepunkt auf 187,5°, auf welchem Punkte die Temperatur lange stehen blieb und dabei destillirten 45 Grm. über. Nachdem 45 Grm. übergegangen waren, stieg der Siedepunkt auf 192,5, wobei wieder 45 Grm. abgingen; von da an destillirten zwischen 195 und 198 d. h. bei 196,5° wieder 5 Gramm ab, während in der Retorte eine Spur zurückblieb.

Die Resultate dieser Operation lassen sich in folgender Tabelle zusammenfassen:

a)	{	Von 182—185	also bei	183,5	gingen über	5 Grm.;
		» 185—190	» »	187,5	» »	45 »
		» 190—195	» »	192,5	» »	45 »
		» 195—198	» »	196,5	» »	5 »

Wir sehen also daraus, dass die eine Hälfte unter 190° und die andere Hälfte über 190° abdestillirte, dass also 190° der mittlere Siedepunkt ist.

Hat man ein Gemisch von 1 Theil Anilin und 2 Theilen Toluidin, so wird der mittlere Siedepunkt gleich sein der Summe vom einfachen Siedepunkte des Anilins und dem doppelten Siedepunkte des Toluidins, dividirt durch die Anzahl der Summanden, also in diesem Falle ist der

$$\text{Siedepunkt } S = \frac{182 + 2 \times 198}{3} = 192,666^\circ.$$

Ein Gemisch, welches ich mir aus 66,66 Thln. Toluidin und 33,3 Thln. Anilin darstellte, zeigte folgendes Verhalten:

b)	{	Von 185°—190°	also bei 187,5°	gingen über 18. Proc.		
		» 190°—195°	» »	192,5°	»	» 60 »
		» 195°—198°	» »	196,5°	»	» 22 »

Ein Gemisch von 1 Theil Anilin und x Theilen Toluidin wird daher einen Siedepunkt besitzen, der gleich ist der Summe vom einfachen Siedepunkte des Anilins und dem x-fachen Siedepunkte des Toluidins dividirt durch x + 1: also:

$$\text{Siedepunkt } S = \frac{182 + 198 \cdot x}{x + 1} = (\text{Formel I.}),$$

worin x anzeigt, wie viel mal mehr Toluidin im Gemische enthalten ist als Anilin.

Aus dieser Formel erhält man durch Transformation folgende:

$$x = \frac{S - 182}{198 - S} \text{ (Formel II.)}$$

Durch die Formeln I. und II. ist es uns nun möglich für jede beliebige Mischung den mittleren Siedepunkt zu bestimmen und aus den Quantitäten, welche bei der Destillation einer Mischung von Anilin und Toluidin von je 5° zu 5° (bei den constanten Siedepunkten) übergehen, das quantitative Verhältniss der einzelnen Bestandtheile zu berechnen.

Auch zeigt uns die Formel II. an, dass das Verhältniss des Anilins zum Toluidin bei gleichem Destillationsgrade der Mischung immer dasselbe ist, und es ist also möglich diese Verhältnisse für jeden constanten Siedepunkt festzustellen.

Denn, um das Verhältniss in einem Gemische zu finden, welches bei $183,5^\circ$ Celsius vollständig abdestillirt, hat man:

$$x = \frac{S - 182}{198 - S} = \frac{183,5 - 182}{198 - 183,5} = \frac{1,5}{14,5} = 0,1034 \dots$$

Also verhält sich darin das Anilin zum Toluidin wie:

$$1 : 0,1034 \dots \text{ oder ungefähr wie } 10 : 1.$$

Für Anilin, welches bei $187,5^\circ$ oder zwischen 185 und 190° vollständig abdestillirt, hat man:

$$x = \frac{187,5 - 182}{198 - 187,5} = \frac{5,5}{10,5} = 0,52 \text{ d. h.}$$

in demjenigen Antheil, welcher zwischen 185 — 190° abdestillirt, verhält sich das Anilin zum Toluidin wie:

$$1 : 0,52 \text{ oder ca. wie } 2 : 1.$$

Ebenso findet man bei $192,5^\circ$ das Verhältniss ungefähr wie:

$$1 : 2$$

und bei $196,5$ dasselbe wie:

$$1 : 10.$$

Diese Resultate sind übersichtlich in folgender Tabelle dargestellt:

Derjenige Antheil, welcher überdestillirt:

von 182° — 185° oder bei $183,5^\circ$	enthält	$\frac{10}{11}$	Anilin	und	$\frac{1}{11}$	Toluidin
» 185° — 190°	»	»	$187,5^\circ$	»	$\frac{2}{3}$	»
» 190° — 195°	»	»	$192,5^\circ$	»	$\frac{1}{3}$	»
» 195° — 198°	»	»	$196,5^\circ$	»	$\frac{1}{11}$	»

Setzen wir diese Werthe in unsere Analyse a) ein, so finden wir:

Von 182° — 185° gingen über 5 Grm. und von diesen waren $\frac{10}{11}$ also: $4,5454 \dots$ Grm. Anilin und $\frac{1}{11}$ also $0,4545 \dots$ Grm.

Toluidin. Zwischen 185° und 190° destillirten ab 45 Grm., von welchen $\frac{2}{3}$ also 30 Grm. Anilin und $\frac{1}{3}$ also 15 Grm. Toluidin sind. Ebenso 45 Grm. von $190-195^{\circ}$, von welchen $\frac{1}{3}$ oder 15 Grm. Anilin und $\frac{2}{3}$ oder 30 Grm. Toluidin sind.

Von $195^{\circ}-198^{\circ}$ destillirten über 5 Grm. und von diesen sind $\frac{1}{11} = 0,4545 \dots$ Anilin und $\frac{10}{11} = 4,5454 \dots$ Grm. Toluidin. Auf diese Art liefert diese Analyse alsdann folgende Resultate:

	Anilin.	Toluidin.
Bei $183,5^{\circ}$ destillirten ab: 5 Grm.	4,5454 ... Proc.	0,4545 ... Proc.
» $187,5^{\circ}$ » » 45 »	30,0000 » »	15,0000 » »
» $192,5^{\circ}$ » » 45 »	15,0000 » »	30,0000 » »
» $196,5^{\circ}$ » » 5 »	0,4545 » »	4,5454 » »

Es enthalten demnach 100 Grm. 49,9999 Grm. 49,9999 Grm.

Also besteht ein solches Anilin aus gleichen Theilen Anilin und Toluidin.

Ebenso lässt sich unsere Analyse b) ausführen und gibt folgende Resultate:

	Anilin.	Toluidin.
Zwischen $185-190^{\circ}$ od. bei $187,5^{\circ}$ gingen über: $18\frac{0}{10} = 12\frac{0}{10}$ und $6\frac{0}{10}$		
» $190-195^{\circ}$ » » $192,5^{\circ}$ » »	$60\frac{0}{10} = 20\frac{0}{10}$	» $40\frac{0}{10}$
» $195-198^{\circ}$ » » $196,5^{\circ}$ » »	$22\frac{0}{10} = 2\frac{0}{10}$	» $20\frac{0}{10}$

Es enthält demnach ein solches Anilin $34\frac{0}{10}$ » $66\frac{0}{10}$

Die Mischung bestand also so ziemlich genau aus 2 Thln. Toluidin und 1 Thl. Anilin.

Aus diesen beiden Beispielen ist die Art und Weise, nach der man die Quantitäten des Anilins und Toluidins in der käuflichen Waare bestimmt, sehr leicht ersichtlich. —

Nun kommen aber auch manchmal Aniline im Handel vor mit abnormen constanten Siedepunkten.

Während ich z. B. schon mehrere Aniline selbst dargestellt hatte, welche bei $183,5^{\circ}$ constant siedeten, erhielt ich einmal ein anderes, welches bei $184,5^{\circ}$ vollkommen abdestillirte.

In einem solchen Falle muss man die Formel II. zu Hülfe nehmen und für S den Werth $184,5^{\circ}$ einsetzen. Also:

$$x = \frac{S - 182}{198 - S} = \frac{184,5 - 182}{198 - 184,5} = \frac{2,5}{13,5} = 0,185.$$

Also verhält sich das Anilin in dieser Waare zum Toluidin, wie $1 : 0,185$ oder der Toluidingehalt verhält sich zur ganzen Masse wie $0,185 : 1,185$ oder wie $15,6 : 100$; also enthielt dieses Anilin noch 15,6 Proc. Toluidin. So muss man das feinste Coupier'sche Anilin,

welches 90 Proc. bei 183° und 8 Proc. von 183—185° abgab, folgendermaassen berechnen:

$$\text{Toluidingehalt bei } 183^\circ = \frac{S_1 - 182}{198 - S_1} = \frac{183 - 182}{198 - 183} = \frac{1}{15} = 6 \text{ Proc.}$$

$$\text{Toluidingehalt bei } 183\text{—}185^\circ \text{ oder bei } 184^\circ = \frac{S_2 - 182}{198 - S_2}$$

$$= \frac{184 - 182}{198 - 184} = \frac{1}{7} = 1,143 \text{ Proc.}$$

Also enthält ein solches Anilin: 92,857 Proc. Anilin und 7,143 Procent Toluidin.

Noch muss ich erwähnen, dass man zwar den mittleren Siedepunkt einer Mischung von vornherein wohl bestimmen kann, es aber unmöglich ist, diejenige Quantität der Mischung, welche bei jedem einzelnen constanten Siedepunkte oder zwischen oben angegebenen Graden übergeht, aus dem quantitativen Verhältnisse des Anilins zum Toluidin von vorne herein zu bestimmen.

Diese Quantitäten sind innerhalb gewisser Grenzen sehr variabel und scheinen hauptsächlich von der mehr oder weniger innigen Vermischung des Toluidins mit dem Anilin abzuhängen.

Friedensau bei Ludwigshafen im August 1867.

Ueber die Erkennung von Anilin neben Toluidin.

Von

A. Rosenstiehl.

Von der Société industrielle de Mulhouse beauftragt, ein Gutachten über die Natur des von dem Fabrikanten Coupier in Poissy neuerdings in den Handel gebrachten und mit dem Namen „rouge de toluène“ belegten, eigenthümlichen rothen Farbstoffes abzugeben, war ich veranlasst mich nach einem Mittel umzusehen, welches die Anwesenheit oder Abwesenheit von Anilin in dem von Coupier zur Fabrication des neuen Roth's verwendeten flüssigen Toluidin mit Bestimmtheit nachzuweisen gestattete.

Als charakteristisch für Anilin ist schon seit langer Zeit die blaue Färbung bekannt, die es bei Anwendung von Chlorkalk annimmt. Da