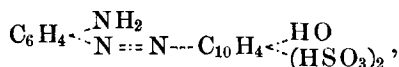


329. R. Nietzki: Zur Kenntniss der Azofarbstoffe.

(Eingegangen am 23. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Monaten¹⁾ machte ich der Gesellschaft Mittheilung über eine neue Reihe von Azofarbstoffen, von denen sich der eine, durch die ihm eigene, bisher unter den Azofarbstoffen noch nicht beobachtete, blaue Farbe, auszeichnete.

In einem der letzten Hefte dieser Berichte wird nur die Existenz dieses Körpers durch die HHrn. Liebermann und v. Kostanecki²⁾ in Zweifel gezogen. Diese Chemiker beobachten, dass das Einwirkungsprodukt von salpetriger Säure auf den von mir beschriebenen rothen Azofarbstoff:



schon durch blosse Berührung mit Alkalien eine blaue Farbe annimmt, und ziehen daraus den Schluss, dass der von mir beschriebene blaue Farbstoff nur durch Einwirkung des gleichzeitig mit der Naphtoldisulfosäure vorhandenen Alkali entstanden sei.

Ein vergleichender Versuch hätte nun wohl die HHrn. Liebermann und v. Kostanecki davon überzeugt, dass die von ihnen beobachtete blaue Reaktion zu dem von mir dargestellten Azofarbstoff in keiner Beziehung steht.

Bevor ich näher auf dieses Verhalten eingehe, möchte ich den inzwischen auch von Griess³⁾ erwähnten rothen Farbstoff etwas ausführlicher beschreiben. Die Amidophenylazonaphtoldisulfosäure (ich behalte diese von Liebermann vorgeschlagene Bezeichnung bei) scheidet sich, bei der Zerlegung ihres, aus Diazoacetanilid erhaltenen Acetylderivates mit verdünnter Schwefelsäure, in Form von braungelben, im Wasser schwerlöslichen Blättchen aus. Die wässrige Lösung besitzt eine gelbrothe Farbe, färbt jedoch Wolle und Seide dunkelbordeauxroth. In Alkalien löst es sich mit kirschrother Farbe, die durch einen Alkaliüberschuss in Violett übergeht, in concentrirter Schwefelsäure mit scharlachrother Farbe. Durch Salzsäure werden die alkalischen Lösungen krystallinisch gefällt. Zur Ueberführung in die Diazoverbindung löst man den Körper am Besten in Alkalilauge, fügt etwas mehr als die berechnete Menge Salzsäure und Nitrit hinzu, und lässt einige Stunden stehen.⁴⁾

¹⁾ Diese Berichte XVII, 344.

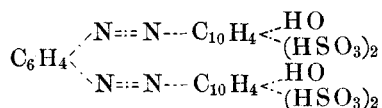
²⁾ Diese Berichte XVII, 878.

³⁾ Diese Berichte XVII, 608.

⁴⁾ Dass für die Bildung der Diazoverbindung eine gewisse Zeit nöthig ist, namentlich wenn der zu diazotirende Körper nicht gelöst, sondern nur in der Flüssigkeit suspendirt ist, dürfte wohl ziemlich allgemein bekannt sein.

Das Aussehen des Farbstoffs wird durch die Einwirkung der salpetrigen Säure wenig verändert.

Giesst man das Reaktionsprodukt in überschüssiges verdünntes Ammoniak, so tritt momentan eine blaue Färbung ein, welche sich nach kurzer Zeit in ein violettes Roth verwandelt. Weiterer Zusatz von Ammoniak ruft die blaue Färbung wieder auf kurze Zeit hervor. Kochsalz scheidet aus der Flüssigkeit keinen festen Farbstoff ab. Wendet man jedoch statt des Ammoniaks eine ammoniakalische Lösung von Naphtoldisulfosäure an, so gesteht, bei genügender Concentration, die Flüssigkeit zu einer blauen Gallerte, und die erzielte Ausbeute an blauen Farbstoff kommt der Theorie ziemlich nahe. Den sichersten Beweis, dass hier wirklich die Naphtoldisulfosäure in Reaktion getreten, und mithin im Körper von der Zusammensetzung



entstanden ist, liefert das Verhalten obiger Diazoverbindung gegen andere Phenole. Hier hätte nach der Ansicht der HHr. Liebermann und v. Kostanecki stets derselbe blaue Körper entstehen müssen, während ich durch Einwirkung von Phenol einen fuchsinrothen, durch Einwirkung von Resorcin einen rothvioletten Farbstoff erhielt. β -Naphtol, die beiden Monosulfosäuren, sowie die spritlösliche Disulfosäure desselben, bildeten violette Farbstoffe.

Die Existenz eines blauen Azofarbstoffes kann übrigens gegenwärtig kaum noch etwas Auffälliges haben, da bereits violette Farbstoffe aus der Reihe der Tetrazokörper technische Verwendung finden. Da der vorliegende Körper immerhin einiges Interesse in Anspruch nehmen dürfte, möchte ich hier die gegebene flüchtige Beschreibung desselben noch etwas vervollständigen. Das Natronsalz ist in kaltem Wasser schwierig, in heissem ziemlich leicht löslich, und scheidet sich beim Erkalten in Form einer Gallerte ab, welche bei sehr langem

Was die Diazobenzolbildung aus Anilin betrifft, so geht diese fast momentan von Statten, vorausgesetzt, dass genügend Säure vorhanden war! Lässt man zu einer sauren Anilinlösung eine Nitritlösung fließen, so verschwindet der Geruch der salpetrigen Säure beim Schütteln fast augenblicklich, so lange noch ein Anilinüberschuss vorhanden ist. Ist diese Grenze überschritten, so kann man, selbst bei einem geringen Nitritüberschuss die salpetrige Säure durch den Geruch, oder durch die Bläuung eines darüber gehaltenen Jodkaliumstärkepapiers wahrnehmen. Dieses Verhalten genügt, um einerseits Anilin, andererseits Nitrit in wässrigen Lösungen auf einige Procente genau zu bestimmen.

Stehen manchmal zum Theil in kleine metallschillernde Nadeln übergeht. Kochsalz scheidet es in blauen Flocken aus. Die Lösung besitzt, wenn der Körper frei von obigem rothen Farbstoff ist, eine rein blaue Farbe, und färbt Wolle und Seide im sauren Bade indigoblau. Wie schon bemerkt, sind diese Färbungen sehr wenig lichtbeständig, obwohl der Farbstoff im Uebrigen gegen chemische Einflüsse wenig empfindlich ist.

Die Baryum- und Calciumsalze bilden blaue, in Wasser unlösliche Lacke.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit grüner Farbe.

Wie vor kurzer Zeit Hr. Griess¹⁾ mittheilte, lässt sich der Körper ebenfalls direkt aus *p*-Phenylendiamin darstellen. Nach den Beobachtungen dieses Chemikers wird bei der Diazotirung des Phenylendiamins vorzugsweise nur eine Amidogruppe angegriffen.

Behandelt man das *p*-Phenylendiamin in stark saurer Lösung mit überschüssiger salpetriger Säure und trägt das Produkt möglichst schnell in eine alkalische Lösung von Disulfosäure ein, so erhält man stets erhebliche Mengen des blauen Farbstoffes, ein Beweis, dass auch theilweise die andere Amidogruppe in Reaktion tritt. Das gebildete Paratetrazobenzol scheint jedoch ausserordentlich zersetzlich zu sein, denn schon nach kurzem Stehen der Lösung tritt eine starke Stickstoffentwicklung auf.

Da das Verhalten der *p*-Phenylendiamins zu salpetriger Säure in letzter Zeit mehrfach discutirt worden ist, bemerke ich, dass ich schon im Jahre 1879²⁾ darauf hingewiesen habe, dass die Paradiamine analog den Monaminen in Diazokörper übergehen, während dieses, wenigstens unter den gewöhnlichen Bedingungen, bei den Meta- und Orthodiaminen nicht der Fall ist.

Basel, Mai 1884.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Berichte XII, 2238.