

*Indigo, blauer.*

Formel:  $C_{16} N_2 H_{10} O_2$ . (W. Crum, Dumas, Erdmann.)

§. 206. Zur Darstellung eines reinen Indigo wird der im Handel vorkommende Indigo fein gepulvert, in einem wohlverschlossenen Gefäße mit Eisenvitriol, Kalkhydrat und Wasser (5 Indig, 10 Eisenvitriol, 15 Kalkhydrat und 60 Wasser) mehrere Tage sich selbst überlassen, die klare Flüssigkeit vermittelst eines Hebers abgezogen, mit verdünnter Salzsäure gemischt, der erhaltene Niederschlag sorgfältig mit reinem Wasser, zuletzt mit kochendem Alkohol, bis dieser farblos oder blaugefärbt durchgeht, ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet. (Anstatt der Mischung von Eisenvitriol und Kalk bedient man sich mit gröfserem Vortheil noch einer schwachen Natronlauge [1 Th. Natron auf 20 Th. Wasser], in der man ein dem Natron gleiches Gewicht Stärkezucker gelöst hat.)

Reiner Indigo stellt ein tief dunkelblaues, beim Reiben mit einem glatten Körper metallisch kupferblaues Pulver dar, welches in Wasser, Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen, Salzsäure, verdünnten Alkalien vollkommen unlöslich ist. In kleinen Mengen auf ein schwach glühendes Platinblech geworfen verflüchtigt er sich in purpurfarbenen Dämpfen ohne Rückstand von Kohle, in gröfseren Massen erhitzt condensiren sich diese Dämpfe auf der Oberfläche des Pulvers zu tiefdunkelblauen Nadeln oder geraden rhombischen Säulen, die sich als kristallinisches Netzwerk leicht von dem darunter liegenden verkohlten Theile abnehmen lassen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich reiner Indigo mit tief dunkelblauer Farbe; mit wasserfreier Schwefelsäure verbindet er sich zu einer purpurrothen Masse, die sich ohne Erhitzung mit blauer Farbe in Wasser löst. Durch Salpetersäure, Chlorsäure, Chromsäure, durch Chlor und Brom erleidet er eine Veränderung, er färbt sich gelb und es entsteht eine Reihe von Zersetzungsprodukten, die sich mit gelber Farbe in Wasser oder Alkohol lösen. Beim Erhitzen mit starker Kalilauge wird er ebenfalls verändert; beim Zusammenbringen mit desoxidirenden Materien, wie mit faulenden Pflanzenstoffen, Eisenoxidul, Zinn- und Manganoxidul bei Gegenwart einer löslichen alkalischen Basis, verliert er seine blaue Farbe und löst sich in der alkalischen Flüssigkeit völlig auf; dieselbe Veränderung erfährt er durch eine alkalische Auflösung von Traubenzucker; in letzterem Fall findet sich, nach der Ausfällung des gelösten Indigo's mit Salzsäure, in der sauren Flüssigkeit eine gewisse Menge Ameisensäure. In diesen Fällen entsteht weifser Indigo (*desoxidirter Indigo*).

*Weifser Indigo.*

Formel:  $C_{16} N_2 H_{12} O_2$ .

Zur Darstellung des weifsen Indigo wendet man dasselbe Verfahren an wie zur Gewinnung des reinen blauen Indigo's aus dem käuflichen Indig, mit dem Unterschiede jedoch, dafs man die Auflösung des weifsen Indigo's in der alkalischen Flüssigkeit, bei und nach der Fällung mit Salzsäure, aufs sorgfältigste vor aller Berührung mit der Luft schützt. Man wäscht den erhaltenen Niederschlag mit ausgekochtem kaltem Wasser, oder im Anfange mit verdünnter schweflicher Säure, auf einem Filter so rasch als

möglich aus, bringt die feuchte Masse mit dem Filter auf einem trockenen Ziegelstein unter die Glocke einer Luftpumpe und läßt sie im leeren Raume über concentrirter Schwefelsäure trocknen. Man erhält eine compacte Masse, auferhalb von blauer, innerhalb von grauer oder graublauer Farbe, die letztere stellt den weissen Indigo dar, von dem man den blau-gefärbten Theil durch Abschaben trennt.

Der frisch gefällte Niederschlag des weissen Indigo erscheint in schmutzig weissen dicken Flocken, welche im Sonnenlichte glänzend sind und eine kristallinische Beschaffenheit zeigen. Der weisse Indigo ist geschmack- und geruchlos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leichtlöslich in alkalischen Flüssigkeiten, ohne ihre Reaction aufzuheben. In Alkohol und Aether ist er mit gelber Farbe löslich.

Frischgefällter weisser Indigo färbt sich, der Luft ausgesetzt, sehr rasch durch seine ganze Masse hindurch blau, purpurfarben. In trockenem Zustande verwandelt er sich langsamer, wiewohl nach einigen Tagen völlig, in blauen Indigo. Alle Auflösungen des weissen Indigo's lassen bei Berührung mit Luft den aufgelösten Indigo als dunkelblaues Pulver fallen.

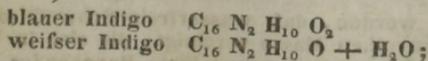
Die Auflösungen des weissen Indigo's in den Hydraten der Alkalien und alkalischen Erden sind gelb; Metallauflösungen werden davon gefällt, die Niederschläge, wenn sie an und für sich nicht blau sind, werden an der Luft blau. Manche davon, wie der Blei- und Silberniederschlag, geben beim trocknen Erhitzen purpurrothe Dämpfe. Die mit Eisenoxidul-, Zinnoxidul- und Bleioxidalsalzen entstandenen Niederschläge sind weifs, die Verbindungen mit Kobaltoxidul und Manganoxidul grün; Kupferoxidalsalze, so wie Eisenoxidalsalze werden zu Oxidulsalzen unter Fällung von blauem Indigo reducirt. (*Berzelius.*)

Nach *Runge* giebt eine alkalische Auflösung von weissem Indigo mit Eisenoxid- und Kupferoxidalsalzen Niederschläge, welche, trocken erhitzt, das erstere ein grünes, das andere ein gelbes kristallinisches Sublimat liefern; das Indigsilberoxid liefert auf demselben Wege orangegelbe, das Indiguecksilberoxid grasgrüne Kristalle. Diese Verbindungen verdienen eine genauere Untersuchung.

### Ueber die Zusammensetzung des blauen und weissen Indigo.

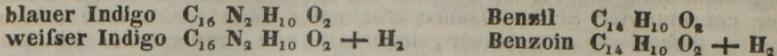
Die ersten zuverlässigen Analysen des blauen Indigo sind von *Walter Crum*; sie wurden von *Dumas* bestätigt, welcher die Formel  $C_{16} N_2 H_{10} O_2$  dafür aufstellte. Spätere Analysen von *Erdmann* haben die Richtigkeit dieser Formel aufser allem Zweifel gestellt.

Was die Zusammensetzung des weissen Indigo's betrifft, so scheint aus der Untersuchung von *Dumas* hervorzugehen, dafs derselbe von dem blauen nur insofern abweicht, als er ein Aequivalent Wasserstoff mehr enthält. Man betrachtete früher den weissen und blauen Indigo als zwei Oxide des nemlichen Radikals, verschieden in ihrem Sauerstoffgehalte, und die Entstehung des farblosen Indigs durch Materien, welche eine grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, erklärte sich leicht durch eine Sauerstoffentziehung. Nach der Analyse des weissen Indigo von *Dumas* ist, wie erwähnt, sein Sauerstoffgehalt nicht kleiner als wie der des blauen, und die Ansichten, die man über die Constitution beider hegen kann, hängen von der Entscheidung der Frage ab, in welcher Form der Wasserstoff in dem weissen Indigo enthalten ist. Dieser Wasserstoff ist entweder darin in der Form von Wasser, oder in einer ähnlichen Weise darin vorhanden wie im Bittermandelöl. Nimmt man den Wasserstoff in der Form von Wasser darin an, so ist



es ist also hiernach der letztere das Hydrat eines niederen Oxids, ähnlich wie das Manganoxidulhydrat, was sein Wasser abgiebt, indem es in eine höhere Oxidationsstufe, in eine Art von Hyperoxid, übergeht.

Nach der andern Ansicht ist der blaue Indigo ähnlich dem Benzil, und der weisse dem Benzoin:



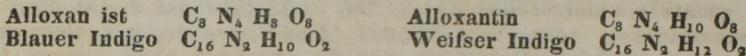
Beide sind sich darin ähnlich, dafs der Wasserstoff durch oxidirende Materien ohne Ersatz hinweggenommen werden kann; diese Hinwegnahme erfolgt bei dem Benzil durch Salpetersäure, Chlor etc., bei dem weissen Indigo durch den Contact mit Luft und andern sauerstoffhaltigen Körpern, die auf den neugebildeten blauen Indigo keine zersetzende Wirkung äufsern.

Das Verhalten des blauen Indigo's zu Traubenzucker bei Gegenwart von Alkalien scheint der ersteren Ansicht das Uebergewicht zu geben. Es ist erwähnt worden, dafs beim Zusammenbringen dieser drei Substanzen ein Theil des Zuckers in Ameisensäure übergeht, während der blaue Indigo zu weissem Indig wird. Wenn man nun den letzteren als die Wasserstoffverbindung des blauen betrachtet, so müfste hier nothwendig Wasser zersetzt worden seyn, durch dessen Sauerstoff der Wasserstoff des Zuckers hinweggenommen und Aequivalent für Aequivalent ersetzt werden würde. Auf der einen Seite hätte man also eine Wasserzerlegung anzunehmen, auf der andern eine Wasserbildung. Der Sauerstoff des Wassers würde seinen Wasserstoff abgeben, um mit dem Wasserstoff des Zuckers wieder Wasser zu bilden. Diefs ist nicht wahrscheinlich.

Wir kennen aber den weissen Indigo als einen Körper, welcher fähig ist, mit Oxiden in Verbindung zu treten, und es ist der Analogie angemessen, anzunehmen, dafs bei seiner Trennung von den Alkalien ein Aequivalent des Metalloxyds ersetzt wird durch ein Aequivalent Wasser.

Hiernach wäre also der weisse Indigo ein Hydrat eines Oxides, welches 1 At. Sauerstoff weniger enthält wie der blaue Indigo.

Vergleichen wir die Formel der beiden Indigo's mit den Formeln des Alloxans und Alloxantins, so finden wir in diesen beiden Körpern ganz das Verhalten des weissen und blauen Indigo's wieder, und kaum läfst sich ein Zweifel darüber hegen, dafs blauer Indigo und Alloxan, und weisser Indigo und Alloxantin in ihrer Constitution ähnlich sind.

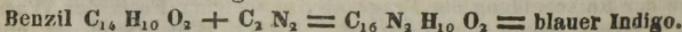


In dem Alloxantin haben wir 1 Aeq. Wasserstoff mehr wie im Alloxan, und da das letztere nachweisbar ein Hydrat ist, so ist kein Grund vorhanden die Existenz von fertig gebildetem Wasser in dem Alloxantin zu läugnen.

Hydrate von Wasserstoffverbindungen (ein Hydrat von Bittermandelöl und ähnlichen Körpern) sind aber bis jetzt noch nicht aufgefunden worden.

Nichtsdestoweniger verdient die Ansicht von *Dumas* Beachtung, da wir in den Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit organischen Salzbasen (welche sich nicht als Oxide betrachten lassen) Wasserstoffverbindungen besitzen, welche eine gewisse Menge Kristallwasser in ihre Zusammensetzung aufnehmen.

Der blaue Indigo enthält zuletzt die Elemente von Cyan und Benzoyl oder Benzil, (es ist bekannt, dafs das Benzil mit kaustischen Alkalien eine indigblaue Auflösung bildet, die sich beim Erwärmen entfärbt). Wenn wir uns das Benzil vereinigt denken mit einem Aequivalent Cyan, so haben wir alle Elemente des Indigo's.



### Indig-Schwefelsäuren.

Es ist erwähnt worden, dafs wasserfreie Schwefelsäure sich mit Indigo zu einer purpurrothen Masse vereinigt, die sich in Wasser ohne Erhitzung zu einer tiefblauen Flüssigkeit löst. Rauchendes Vitriolöl löst den fünften Theil seines Gewichts gewöhnlichen Indigo unter Erwärmlung nach 24 Stunden vollkommen auf; diese Flüssigkeit mischt sich mit Wasser

unter starker Erhitzung, ohne einen unlöslichen Rückstand zu lassen. Bringt man reinen feingepulverten blauen Indigo mit 15 Theilen gewöhnlichem Schwefelsäurehydrat, die man vor ihrer Anwendung einige Minuten im Sieden erhalten und wieder erkalten gelassen hat, oder 1 Theil eines feinen käuflichen Indigs mit 8 Th. Schwefelsäurehydrat zusammen, so erfolgt nach einigen Tagen in gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen auf 50 bis 60° eine vollkommene Lösung; sie ist tief blau und läßt sich meistens ohne Absatz mit Wasser mischen. Nimmt man auf einen Theil reinen Indigo nur 8—10 Theile Schwefelsäure, so bleibt in allen Fällen ein purpurrothes Pulver, was in verdünnten Säuren unlöslich ist, aber in reinem Wasser, beim fortgesetzten Waschen, eine klare dunkelblaue Auflösung bildet.

Was die Schwefelsäure in der blauen Auflösung enthält ist *Indigschwefelsäure*, der in Säuren unlösliche purpurrothe Absatz ist *Purpurschwefelsäure*. Beide sind Verbindungen von Schwefelsäure mit Indigo, der durch die Berührung mit dieser Säure eine Veränderung erlitten hat. *Walter Crum*, welcher diese Verbindungen zuerst einer Untersuchung unterwarf, beobachtete, daß die Indigschwefelsäure, mit einem Alkali gesättigt, einen blauen Niederschlag gab (*blauer Carmin*), der in salzhaltigen Flüssigkeiten unlöslich, in reinem Wasser leicht löslich war; er fand ferner, daß die blaue Auflösung der Purpurschwefelsäure in Wasser sich gegen die Salze der alkalischen Basen ganz gleich verhielt, nur war der Niederschlag nicht blau, sondern purpurroth; er hielt ihn für identisch mit dem purpurrothen Körper, der beim Verdünnen der Indiglösung ungelöst zurückblieb. Den ersteren Körper bezeichnete er mit *Coerulin*, den andern mit *Phoenicin* (*Indigpurpur*; *Berzelius*). *Berzelius* zeigte später, daß beide Substanzen Verbindungen sind von verändertem Indigo mit Schwefelsäure, die sich mit alkalischen Basen zu leicht in reinem Wasser löslichen, aber in salzhaltenden Flüssigkeiten unlöslichen Salzen verbinden; woher es denn kommt, daß blaue und purpurrothe Niederschläge durch Salze mit alkalischer Basis aus ihren wässerigen oder sauren Auflösungen erhalten werden. Legt man in die mit Wasser verdünnte schwefelsaure Indiglösung reine Wolle oder Wollenzeug, so färbt sich dieses blau und die Auflösung wird farblos. Die Farbe läßt sich der Wolle weder durch Wasser noch durch Alkohol, leicht aber durch kohlen saures Ammoniak entziehen. Verdampft man die erhaltene blaue Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Alkohol, so trennt er sich in zwei Ammoniaksalze, von denen das eine ungelöst zurückbleibt. Das in Alkohol lösliche enthält (nach *Berzelius*) indigblauunterschwefelsaures, das darin unlösliche Ammoniaksalz indigblauschwefelsaures Ammoniak. Beide lösen sich leicht in Wasser und geben, das erstere mit basischem, das andere mit neutralem essigsaurem Bleioxid blaue Niederschläge, die, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, in Schwefelblei und in lösliche *Indigunterschwefelsäure* oder *Indigschwefelsäure* zerlegt werden.

Frisch aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff dargestellt, sind die abgeschiedenen Indigschwefelsäuren schwach gelblich oder farblos und geben, im luftleeren Raume über Kalihydrat und concentrirter Schwefelsäure abgedampft, dunkelgelbe zähe Massen, die an der Luft schmutzgrün und zuletzt blau werden. An freier Luft bei 50° abgedampft färben sie sich rasch und hinterlassen blaue, an der Luft feucht werdende Massen von Indigblauunterschwefelsäure oder Indigblauschwefelsäure. Diese beiden Säuren sind leicht löslich in Alkohol, sie werden durch Schwefelwasserstoff unter Fällung von Schwefel, bei Berührung mit Zink oder Eisen, ohne Gasentwicklung farblos; es entstehen in letzterem Fall Zink- oder Eisenoxidsalze dieser Säuren, welche an der Luft mit großer Schnelligkeit Sauerstoff anziehen, wodurch die ursprüngliche blaue Farbe wieder zum Vorschein kommt.

Die beiden Indigschwefelsäuren bilden mit Basen eine Reihe von Salzen, von denen sich die Verbindungen mit alkalischen Basen durch ihre Unlöslichkeit in salzhaltigen Flüssigkeiten auszeichnen. Wenn die mit

Wasser verdünnte schwefelsaure Indiglösung von der Purpurschwefelsäure abfiltrirt und mit einem löslichen Kalisalze (Salpeter ausgenommen, durch den die Farbe zerstört wird), essigsaurem, kohlensaurem Kali, gesättigt wird, so schlägt sich schwefelsaures und indigschwefelsaures Kali in Gestalt eines aufgequollenen blauen Pulvers nieder. Wird es auf einem Filter ausgewaschen, bis das Waschwasser anfängt sich dunkelblau zu färben, sodann in Wasser vertheilt, dieses zum zweitenmale mit essigsaurem Kali gesättigt und diese Operation so oft wiederholt, als sich noch schwefelsaures Kali als Beimischung des blauen Niederschlags nachweisen läßt, zuletzt der feuchte Brei mit Alkohol vollständig ausgewaschen, so nimmt dieser das essigsaure Kali hinweg und es bleibt reines indigblauschwefelsaures Kali zurück.

Dieser Niederschlag ist es, der in Deutschland *blauer Carmin*, in Frankreich mit löslichem Indigo (*Indigo soluble*) bezeichnet wird.

Aus einer kochendheissen verdünnten Auflösung des obenerwähnten Kalisalzes, die man mit einer Auflösung von Chlorbarium mischt, erhält man nach dem Filtriren eine tiefblaue Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer Art von Gallerte, welche leicht auszuwaschen ist, gesteht. (*Dumas.*) Dieser Niederschlag enthält stets eine gewisse Menge Kali. (*Dumas.*)

Die indigblauunterschwefelsauren Salze unterscheiden sich von den indigblauschwefelsauren durch ihre bei weitem grössere Löslichkeit in Wasser. Namentlich sind die Baryt- und Bleisalze der Indigblauunterschwefelsäure leicht in Wasser löslich, ihre Zusammensetzung ist noch nicht näher erforscht.

Die löslicher indigblauschwefelsauren Salze erleiden in Berührung mit überschüssigen kautischen Alkalien eine Veränderung, welche derjenigen wahrscheinlich ähnlich ist, die der blaue Indigo, mit denselben Körpern behandelt, in höherer Temperatur erfährt. (Siehe Zersetzungsprodukte des blauen Indigo's durch kautische Alkalien.)

Indigblauschwefelsaures Kali in 50 Th. Kalkwasser gelöst, färbt sich beim Erwärmen in einem verschlossenen Gefässe grün, und wird bei diesem Zeitpunkt durch Säuren wieder blau; längere Zeit erwärmt nimmt die Flüssigkeit eine Purpurfarbe an, während sich beim Erkalten ein braungefärbter Kalkniederschlag bildet.

Geschieht diese Behandlung bei Zutritt der Luft, so durchläuft die Lösung alle Farben von grün, purpurroth, hochroth und nimmt zuletzt eine rein gelbe Farbe an. Diese Farben entsprechen drei von einander verschiedenen Zersetzungsprodukten, welche saure Eigenschaften besitzen und mit Leichtigkeit erhalten werden können, wenn die kalkhaltigen Flüssigkeiten durch Kohlensäure vom Kalke befreit und zur Trockne abgedampft werden.

Die purpurrothe Flüssigkeit giebt einen Rückstand, der nach der Behandlung mit Alkohol, welcher sich damit gelb färbt, in Wasser wieder mit purpurrother Farbe löslich ist. Diese Auflösung bildet mit neutralem essigsaurem Bleioxid einen braunrothen Niederschlag, aus welchem mit Schwefelwasserstoff eine mit Purpurfarbe in Wasser lösliche Säure abgetrennt wird. *Berzelius* bezeichnet sie mit *Purpurinschwefelsäure*. Die mit neutralem essigsaurem Bleioxid gefällte Flüssigkeit giebt mit Bleiessig einen zweiten Niederschlag von grauer Farbe.

Sucht man bei Behandlung des indigblauschwefelsauren Kali's, durch beschränkten Zutritt der Luft, den Punkt zu treffen, wo die Flüssigkeit hochroth erscheint, und behandelt sie auf gleiche Weise, so erhält man bei Digestion der durch Abdampfen gewonnenen dunkelbraunen, ins Grüne ziehenden Masse mit Alkohol eine gelbe Auflösung und einen rothen Rückstand, der sich mit schön rother Farbe in Wasser löst.

Die gelbe alkoholische Auflösung enthält eine kristallisirbare gelbe Säure, die man, an Bleioxid gebunden, beim Vermischen derselben mit essigsaurem Bleioxid und durch Zersetzung des gebildeten citrongelben Bleiniederschlags durch Schwefelwasserstoff erhält. *Berzelius* nennt sie *Flavinschwefelsäure*.

Die wässrige schön rothe Auflösung des in Alkohol unlöslichen Rückstandes wird durch Bleiessig blafsroth niedergeschlagen. Schwefelwasserstoff scheidet aus diesem Niederschlag eine rothe, nach dem Verdunsten extractähnliche Säure, aus welcher Alkohol eine rothgelbe Säure (*Berzelius Fulvinschwefelsäure*) auszieht, während eine rothe nicht kristallinische Masse von sauren Eigenschaften zurückbleibt, die *Berzelius Rufinschwefelsäure* nennt. Alle diese Produkte bedürfen einer genauern Untersuchung.

Alle indigschwefelsauren Salze lösen sich in Aetzkalilauge in der Kälte auf, wobei sie ihre blaue Farbe in Gelb umändern; hierbei entwickelt sich Ammoniak. Diese Auflösungen werden beim Sättigen mit einer Säure wieder tief indigblau; wird hingegen die alkalische Auflösung erwärmt, so verliert sie ihr Vermögen durch Säuren wieder blau zu werden.

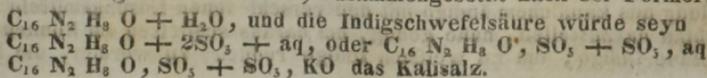
Durch Salpetersäure, Chlor und Brom wird die blaue Farbe aller indigblauschwefelsauren Salze zerstört, die Flüssigkeiten nehmen eine gelbe Farbe an.

Die *Purpurschwefelsäure* (Phöbicinschwefelsäure, *Berzelius*) erzeugt sich bei der Behandlung des Indigo's mit englischer Schwefelsäure, bei Anwendung von rauchender Nordhäuser Schwefelsäure vorzüglich nur dann, wenn man die Lösung sogleich mit Wasser verdünnt. Wie erwähnt bleibt sie beim Verdünnen des schwefelsauren Indigo's ungelöst zurück, und kann auf einem Filter von der Auflösung getrennt werden. Mit reinem Wasser gewaschen löst sich die Purpurschwefelsäure mit der nemlichen blauen Farbe auf, welche die Indigblauschwefelsäure charakterisirt; allein diese Auflösung giebt, mit Alkalien oder mit essigsaurer Kali, Salmiak, Bittererde-, Kupferoxid-, Zinnoxid-, Eisenoxidul-, Thonerde-Salzen gesättigt, flockige purpurfarbene Verbindungen von Purpurschwefelsäure mit den Basen dieser Salze. Das Ammoniak- und Natronsalz dieser Säure sind am leichtesten, schwerer löslich sind ihre Verbindungen mit Talkerde, Zinnoxid und Kupferoxid, und am vollkommensten wird die Purpurschwefelsäure durch Alaun und Chlorcalcium gefällt. Das Ammoniaksalz, oder richtiger vielleicht die durch Salmiak aus der wässrigen Purpurschwefelsäure gefällte Verbindung giebt trocken erhitzt, unter Entwicklung eines rothen Gases, dem sublimirten Indigblau ähnliche Kristalle, welche zuweilen einen grün metallischen Glanz haben und beim Glätten braun-, nicht kupferglänzend werden.

Die purpurschwefelsauren Salze lösen sich leichter in Alkohol als in Wasser, die wässrige Auflösung derselben verliert durch alle reducirenden Materien ihre blaue Farbe; sie verhalten sich gegen Schwefelwasserstoff, Eisenvitriol und Kalk etc. genau wie die indigschwefelsauren.

### Zusammensetzung der Indigschwefelsäuren.

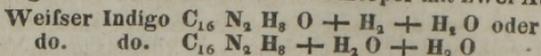
Nach der Untersuchung von *Dumas* enthält die Indigschwefelsäure in dem Kalisalz die Elemente des Indigo's, weniger 1 At. Wasser, verbunden mit 2 Atomen Schwefelsäure. Bei dem Zusammenbringen des Indigo's mit Schwefelsäure würde demnach entweder 1 At. fertig gebildetes Wasser aus dem Indigo austreten, und in dieser Beziehung wäre die Bildung der Indigschwefelsäure ähnlich der Entstehung der Aetherschwefelsäure (des sauren schwefelsauren Aethyloxids), oder es würde durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure aus dem Wasserstoff des Indigs und dem Sauerstoff der Schwefelsäure, oder aus den Bestandtheilen des Indigs selbst ein Atom Wasser neu gebildet, und dieses Wasser würde in den indigschwefelsauren Salzen ersetzbar seyn durch 1 At. Metalloxid. Nach der ersteren Ansicht wäre sonach der Indigo, ähnlich dem Alkohol, das Hydrat eines organischen Oxides, zusammengesetzt nach der Formel:



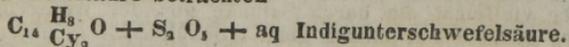
Das Verhalten der Indigschwefelsauren Salze scheint aber dieser Ansicht von der Natur des Indigs zu widersprechen. Als ein dem Aether ähnliches organisches Oxid würde der Indigo in der Indigschwefelsäure die Rolle einer Basis spielen, welche, wie das Aethyloxid, ersetzbar seyn müßte durch andere Metalloxide. Wenn es in der That gelänge, den Indigo (das Hydrat des Oxids) aus seiner schwefelsauren Verbindung, ähnlich wie Alkohol aus der Aetherschwefelsäure, wieder darzustellen, so liefse sich dieser Ansicht nichts entgegensetzen; allein dieß gelingt unter keinerlei Umständen.

Man gelangt zu noch sonderbareren Schlüssen, wenn man versucht die Zusammensetzung des weissen (reducirten) Indigo's mit der des blauen nach diesen Voraussetzungen in Beziehung zu bringen. Enthält der blaue Indigo ein Atom Sauerstoff in der Form von Wasser, so kann dieses Wasser bei seinem Uebergange in den Zustand des weissen Indigo's keine Aenderung erlitten haben.

Der weisse Indigo könnte hiernach also nur seyn entweder die Wasserstoffverbindung eines Oxids, was die Natur einer Salzbasis besitzt, oder eine Verbindung von einem sauerstofffreien Körper mit zwei Atomen Wasser.



Keine von diesen Formeln hat in Hinsicht auf die Constitution des weissen Indigo's die mindeste Wahrscheinlichkeit für sich, und es bleibt nichts anderes übrig, als die Indigschwefelsäure zu derjenigen Klasse von Verbindungen zu stellen, zu welcher die Aetherunterschweifelsäure gehört. *Dumas* ist geneigt, den blauen Indigo als die Wasserstoffverbindung von Benzoyl (oder vielleicht von Benzil) zu betrachten, in welchem letzteren, nemlich dem Benzoyl, 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt ist durch 1 Aeq. Cyan, nach folgender Formel:  $C_{14} \begin{matrix} H_8 \\ Cy_2 \end{matrix} \} O + H_2$ , und in diesem Fall müßte man den weissen Indigo als  $C_{14} \begin{matrix} H_8 \\ Cy_2 \end{matrix} O + 2H_2$  und die Indigschwefelsäure als Indigunterschweifelsäure betrachten



Diese Säure würde demnach entstehen durch Bildung von 1 Atom Wasser aus 1 Aeq. Sauerstoff, von zwei Atomen Schwefelsäure und 1 Aeq. Wasserstoff aus 1 At. Indigo. Die Ansicht, daß die Indigschwefelsäure keine Schwefelsäure, sondern Unterschweifelsäure enthält, hat die Existenz einer großen Anzahl ähnlicher Verbindungen für sich und ist unter allen die wahrscheinlichste.

Die purpurschwefelsauren Salze enthalten nach *Dumas* eine aus 2 Atomen Indigo und 2 Atomen Schwefelsäure zusammengesetzte Säure, die zusammen 1 At. Basis sättigen.

Alle Beobachtungen, die man über das Verhalten des weissen Indigo's angestellt hat, beweisen, daß sein Uebergang in blauen Indigo von einer Sauerstoffaufnahme bedingt ist. Ist nun der weisse Indigo ein Hydrat, was höchst wahrscheinlich ist, und tritt bei seiner Oxidation das Hydratwasser aus, so wird sich sein Gewicht beim Uebergange in blauen Indigo um das Gewicht des ausgetretenen Wasserstoffs vermindern, und es läßt sich den Versuchen, die man angestellt hat, um aus der Menge des aufgenommenen Sauerstoffgases oder aus der Menge von Kupferoxid, was davon zu Oxidul oder Metall reducirt wird, die Gewichtszunahme zu bestimmen, welche der weisse Indigo erfahren muß um in blauen Indigo überzugehen, kein, diesen Gegenstand entscheidendes, Gewicht beilegen.

*Berzelius* fand, daß 100 Th. Indigblau bei ihrer Entstehung aus weissem Indigo 4,65 Th. Sauerstoff aufgenommen hatten; dieß ist der berechneten Menge Sauerstoff (6,015), bei der Schwierigkeit, sich durch Behandlung aus käuflichem Indigo mit den verschiedenen Lösungsmitteln reines Indigblau darzustellen, nahe genug, um daraus schliessen zu können, daß der blaue Indigo, um zu weissem Indigo reducirt zu werden, die Hälfte

seines Sauerstoffs abgibt. Bei der Oxidation des weissen Indigo's bei Gegenwart von einem freien Alkali entsteht neben blauem Indigo offenbar auf Kosten des freien Sauerstoffs eine gelbe oder vielmehr gelbrothe Materie, und die Sauerstoffquantität, welche absorbirt wird, ist weit grösser, als sie der Rechnung nach seyn sollte. Eine ähnliche gelbe Substanz bildet sich bei allen Reductionen des blauen Indigo's, sobald die reducierende Flüssigkeit einen grossen Ueberschuss von Alkali euthält.

### Oxidationsprodukte des blauen Indigo's.

#### Isatin.

Durch Behandlung des blauen Indigo's mit Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali erhält man als eins der interessantesten Oxidationsprodukte des Indigo's das von *Erdmann* und *Laurent* gleichzeitig entdeckte *Isatin*. Zu seiner Darstellung wird das mit Wasser fein abgeriebene Indigblau in einer Mischung von gleichen Theilen Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali, was man in 20—30 Th. Wasser zuvor gelöst hat, gelinde erwärmt, wo sich der Indigo im Anfange ohne Gasentwicklung, zu Ende mit sehr schwacher Entwicklung von kohlensaurem Gas zu einer tief gelbbraunen Flüssigkeit löst, aus welcher nach dem Erkalten und Abdampfen das Isatin kristallisirt. Die erhaltenen Kristalle reinigt man durch wiederholte Kristallisation aus Wasser, zuletzt aus Alkohol.

Das Isatin bildet dunkelmörgebrothe oder gelbrothe Kristalle (Combinationen eines rhombischen Prisma's), welche, aus weingeistigen Flüssigkeiten erhalten, einen starken Glanz besitzen; sie sind in kaltem Wasser schwierig, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich. Die Auflösungen färben die Haut und ertheilen ihr einen unangenehmen Geruch. Die Kristalle zerlegen sich beim Erhitzen und hinterlassen eine schwer verbrennliche Kohle. Durch Chlor wird es in Chlorisatin und Bichlorisatin verwandelt. In ätzenden Alkalien aufgelöst geht es in Isatinsäure über.

Nach *Laurent's* und *Erdmann's* Analyse entspricht die Zusammensetzung des Isatins genau der Formel  $C_{16} N_2 H_{10} O_4$ , welche von der des blauen Indigo's durch zwei Atome Sauerstoff differirt, den derselbe aus der Chromsäure aufnimmt, um in Isatin überzugehen.

#### Isatinsäure.

Das Isatin löst sich in Kalilauge mit dunkelpurpurother Farbe auf, die sich beim Erwärmen in Hellgelb umändert; beim Abdampfen erhält man aus dieser Flüssigkeit ein kristallinisches Kalisalz, was in Alkohol löslich ist und daraus in harten, farblosen, kleinen Prismen kristallisirt. Wird eine Auflösung dieses Kalisalzes mit essigsäurem Bleioxid vermischt, so erhält man einen weissen Niederschlag, der, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, eine saure farblose Flüssigkeit liefert, aus welcher bei freiwilligem Verdampfen *Isatinsäurehydrat* als weisses, kaum kristallinisches Pulver erhalten wird. Diese Säure ist in kaltem Wasser vollständig löslich, wird aber beim Erhitzen ihrer wässrigen Auflösung zersetzt in Wasser und Isatin, mit dessen Entstehung die Flüssigkeit eine rothgelbe Farbe annimmt. Die löslichen isatinsäuren Salze verhalten sich gegen Mineralsäuren auf eine ähnliche Weise; werden ihre Auflösungen in der Kälte damit versetzt, so bemerkt man keine Veränderung, beim Erwärmen der Mischung wird sie rasch rothgelb gefärbt und sie setzt alsdann beim Erkalten Isatin in Kristallen ab.

Nach der Analyse ihres Silbersalzes enthält die an Basen gebundene Isatinsäure die Elemente des Isatins plus 1 At. Wasser.

$C_{16} N_2 H_{12} O_5$  Formel der an Basen gebundenen Isatinsäure.

$C_{16} N_2 H_{12} O_5 + AgO$  isatinsäures Silberoxid.

Diese Säure entsteht mithin auf eine ähnliche Art wie die Benzilsäure aus Benzil; allein das hinzugetretene Atom Wasser ist darin sehr schwach ge-

bunden und trennt sich von dem Hydrate der Säure durch schwache Erwärmung, wodurch sie wieder in Isatin übergeht.

Isatinsaures Kali giebt mit Barytsalzen einen weissen, in heissem Wasser löslichen, mit Silbersalzen einen weissen Niederschlag, der sich beim Erwärmen in der Flüssigkeit ebenfalls löst, wobei sich ein Theil durch Abscheidung von Metall schwärzt. Die heisse Auflösung des Silbersalzes setzt theils blättrige, theils körnige Kristalle ab.

Isatin verbindet sich mit Ammoniak zu dem Ammoniaksalz einer neuen Säure, welche die Elemente von 3 At. Isatin und 2 At. Wasser enthält. (Laurent.)

### Isatyd.

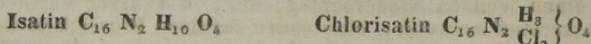
Löst man Isatin durch Erwärmen in Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium auf, so scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung ein weisses, ins Gelbliche ziehendes, nicht kristallinisches Pulver ab, welches frei von Schwefel ist. Erdmann bezeichnet diese Substanz mit *Isatyd*; sie ist in kaltem Wasser kaum löslich, leicht löslich in Ammoniak und kaustischen Alkalien mit dunkelrother Farbe, welche beim Erwärmen der Auflösung in gelb übergeht. Die concentrirte Auflösung in Kali setzt beim Erkalten Kristalle ab, mit Salzsäure übersättigt bildet sich ein gelber flockiger Niederschlag.

Die Zusammensetzung des Isatyds drückt Erdmann durch die Formel  $C_{16} H_{12} N_2 O_3$  aus, wonach es aus Isatin durch Entziehung von zwei Atomen Sauerstoff und durch Hinzutreten von 1 At. Wasser entstehen würde; da aber die Bestimmung des Stickstoffgehalts versäumt wurde, so bleibt ein Hinzutreten von Stickstoff in der Form von Ammoniak ungewiss. Die Formel  $C_{15} N_4 H_{10} O$  ist dem ausgemittelten Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt (68,42 C, 4,34 H) nicht entgegen.

In einer Darstellung von Isatyd, zu welcher sich Erdmann, anstatt frischen Schwefelammoniums, der Flüssigkeit bediente, aus welcher von einer früheren Bereitung Isatyd sich ausgeschieden hatte, erhielt er anstatt eines weissen Isatyds ein violettes kristallinisches Pulver, was in seinem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Formel  $C_{16} N_4 H_{12} O$  nahe kommt.

### Verhalten des Isatins zu Chlor.

Beim Sättigen einer Auflösung von Isatin mit Chlor entstehen zwei chlorhaltige neue Verbindungen, von denen die eine, das Chlorisatin, dem Isatin in seiner Zusammensetzung insofern ähnlich ist, als beide einerlei Anzahl von Atomen an Elementen enthalten. In dem Chlorisatin finden sich aber 2 At. Wasserstoff des Isatins ersetzt durch 2 At. Chlor.



In dem Bichlorisatin finden sich 4 Atome Wasserstoff des Isatins ersetzt durch 4 At. Chlor  $C_{16} N_2 \begin{matrix} H_4 \\ Cl_4 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} H_4 \\ Cl_4 \end{matrix}} \right\} O_4$ .

Die beiden neu entstandenen Produkte der Einwirkung des Chlors auf Isatin sind in kaltem Wasser kaum löslich, sie scheiden sich bei ihrer Bildung in Gestalt eines gelben flockigen, etwas kristallinischen Niederschlags ab und lassen sich durch Kristallisation aus Alkohol von einander trennen. In Alkohol lösen sich beide leicht auf; die Auflösung giebt, concentrirt und erkaltet, im Anfange Kristalle von Chlorisatin; die aus der Mutterlauge sich bildenden Kristalle sind Bichlorisatin.

### Chlorisatin.

Das Chlorisatin kristallisirt in durchsichtigen, orangegelben, vierseitigen, geruchlosen Prismen und Blättchen von bitterm Geschmack, es subli-

mirt über 160° unter theilweiser Zersetzung, löst sich kaum in kaltem, in 50 Th. siedendem Wasser; in heißem Alkohol ist es leicht mit tief orange-gelber Farbe löslich, 100 Theile Alkohol von 14° lösen 0,455. Die Auflösungen sind ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; in concentrirter Schwefelsäure ist es löslich und wird durch Wasser wieder daraus dem Anschein nach unverändert abgeschieden. Mit concentrirter Salpetersäure erwärmt wird es zersetzt. In Silbersalzen bringen die Auflösungen des Chlorisatins keinen Niederschlag von Chlorsilber hervor.

### Chlorisatinsäure.

Gegen kaustische Alkalien verhält sich das Chlorisatin genau wie das Isatin; in Actzkali gelöst und erwärmt verwandelt sich die anfänglich entstehende dunkelrothe Färbung in Gelb, und es kristallisirt aus dieser Auflösung ein hellgelbes Kalisalz einer neuen Säure, welche die Elemente des Chlorisatins plus 1 At. Wasser enthält. Die Säure selbst läßt sich aus dem Kalisalz nicht darstellen, sie verhält sich von den Basen getrennt, mit denen sie verbunden war, wie die Isatinsäure in der Wärme, indem sie bei ihrer Abscheidung durch stärkere Säuren in Chlorisatin und Wasser zerfällt.

*Chlorisatinsäures Kali.*  $C_{16} N_2 H_{18} Cl_2 O_5 + KO$ . Dieses Salz bildet durchsichtige, schwefelgelbe, glänzende Schuppen oder vierseitige Nadeln; es ist leicht in Wasser, schwierig in Alkohol löslich, die Auflösung schmeckt bitter und giebt mit Silbersalzen einen gelben Niederschlag von chlorisatinsäurem Silberoxid, welcher in siedendem Wasser löslich ist. Mit einer gesättigten Auflösung von Chlorbarium vermischt erhält man tiefgelbe oder blafsgelbe Blätter von dem entsprechenden Barytsalz. Das eine dieser Barytsalze, das hellgelbe, enthält 1 Atom, das dunkelgelbe 3 Atome Kristallwasser, welche bei 160° entweichen.

*Chlorisatinsäures Bleioxid* erhält man aus dem Kalisalz und essigsäurem oder salpetersäurem Bleioxid in der Form eines glänzend gelben galertartigen Niederschlags, der sich nach einigen Minuten in ein scharlachrothes kristallinisches Pulver verwandelt; dieses Bleisalz löst sich in siedendem Wasser und setzt sich daraus wieder mit rother Farbe ab. Das rothe Salz ist nach der Formel  $C_{16} N_2 H_{18} Cl_2 O_5, PbO + 2aq$  zusammengesetzt.

### Bichlorisatin.

Das Bichlorisatin erhält man aus der alkoholischen Lösung in kleinen morgenrothen glänzenden Nadeln und Blättchen, es ist in Wasser und Alkohol etwas löslicher als Chlorisatin, 100 Theile Alkohol von 0,830 lösen 3,40 Bichlorisatin; in seinem übrigen Verhalten und Eigenschaften ist es dem Chlorisatin sehr ähnlich.

### Bichlorisatinsäure.

Ganz mit den nemlichen Erscheinungen, welche die Bildung des isatin- und chlorisatinsäuren Kali's begleiten, entsteht bei Behandlung des Bichlorisatins mit Kalilauge bichlorisatinsäures Kali. Die concentrirte Auflösung giebt nach dem Erkalten dieses Salz in hellgelben Schuppen, die man durch neue Kristallisationen aus Alkohol rein erhält.

Die Bichlorisatinsäure ist beständiger wie die Chlorisatinsäure, sie läßt sich durch Mineralsäuren aus der concentrirten Lösung des Kalisalzes in der Form eines gelben Pulvers gewinnen, was sich ziemlich leicht in Wasser löst, aber beim Trocknen schon in gewöhnlicher Temperatur sich zersetzt in Wasser und Bichlorisatin. Die gesättigte wässrige Auflösung dieser Säure auf 60° erwärmt trübt sich und setzt Bichlorisatin ab. Die heiß gesättigte Auflösung des bichlorisatinsäuren Kali's erstarrt zu einer aus glänzenden Blättchen bestehenden Masse. Aus Wasser kristallisirt enthält das Kalisalz 2 Atome, aus Weingeist 1 Atom Kristallwasser.

Das Baryt- und Silbersalz der Bichlorisatinsäure sind den chlorisatinsäuren ähnlich. Das Bleisalz ist gelb und behält diese Farbe unverändert; das Kupfersalz besitzt im Augenblick der Darstellung die Farbe des Eisenoxidhydrates, in wenigen Augenblicken wird es aber blafsgrünlichgelb, zuletzt carminroth.

Durch die Einwirkung des Broms auf Isatin entsteht Bromisatin und Bibromisatin, von ähnlichen Eigenschaften und analoger Zusammensetzung wie die beschriebenen Chlorverbindungen. Das Bibromisatin verwandelt sich, in Alkalien gelöst, in Bibromisatinsäure.

Das Verhalten des Isatins zu Chlor ist dem der salicyligen Säure sehr ähnlich, wahrscheinlich verhalten sich die verschiedenen Chlorverbindungen zu Ammoniak auf eine ähnliche Weise wie das Chlorsalicyl.

### Chlorisatyd.

Löst man Chlorisatin in Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium in der Wärme auf und läßt die Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich ein weißes oder gelblichweißes, wenig kristallinisches, schwefelfreies Pulver aus, welches *Erdmann* mit *Chlorisatyd* benannt hat. Das Chlorisatyd ist in Wasser sehr wenig, in Ammoniak und Alkalien mit rother Farbe löslich, welche beim Erwärmen blafs gelb wird. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{16}H_{10}N_2Cl_2O_4$ .

Beim Erhitzen wird das Chlorisatyd zersetzt in Wasser, Chlorisatin und in einen neuen Körper, den *Erdmann* *Chlorindin* nennt; der letztere bleibt als violettes Pulver im Rückstand, seine Formel ist  $C_{16}H_{10}N_2Cl_2O_2$ .

Die Auflösung des Chlorisatyds in Kalilauge giebt nach dem Concentriren und Verdampfen ein Kalisalz einer neuen Säure, der *Chlorisatydsäure*.

Das Bichlorisatin verhält sich gegen Schwefelammonium ähnlich wie das Chlorisatin, es entsteht daraus Bichlorisatyd und durch dessen Auflösung in Alkali Bichlorisatydsäure.

### Sulfisatyd.

Eine Auflösung von Isatin in Alkohol, die man mit Schwefelwasserstoff gesättigt hat, wird unter Absatz von Schwefel hellgelb und längere Zeit am Lichte stehend, röthlich; durch Zusatz von Wasser erhält man daraus einen bräunlichrothen Niederschlag, welcher 24,70 — 24,27 Schwefel, 53,51 Kohlenstoff, 3,40 Wasserstoff (Stickstoff nicht ausgemittelt) enthält. *Erdmann* nennt diesen Körper *Sulfisatin*.

### Sulfochlorisatyd.

Sättigt man eine Auflösung von Chlorisatin in Alkohol mit Schwefelwasserstoffgas, so schlägt sich ein weißer pulveriger Körper nieder, aus dem man durch Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser noch mehr erhält. Durch die Analyse desselben erhielt *Erdmann* 31,09 Schwefel, 41,7 Kohlenstoff, 2,37 Wasserstoff (Chlor und Stickstoff unbestimmt).

### Chloranil.

Durch Einwirkung von Chlorgas auf eine warmgehaltene Auflösung von Chlorisatin oder Bichlorisatin in Alkohol entsteht unter andern Produkten ein aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Chlor zusammengesetzter Körper, welcher von *Erdmann* entdeckt und mit *Chloranil* bezeichnet worden ist. Bei seiner Darstellung erhält man es eingemengt in eine öartige Flüssigkeit, die, durch Wasser und Alkohol hinweggenommen, das Chloranil in der Form von blafs gelben perlmutterglänzenden Schuppen hinterläßt. Das Chloranil ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, leichter in heissem

Alkohol und daraus kristallisirbar; es erleidet durch Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure keine Veränderung, verflüchtigt sich in gelinder Wärme und sublimirt ohne zu schmelzen und ohne Rückstand; rasch erhitzt schmilzt es unter Zersetzung. Die Zusammensetzung des Chloranils wird durch die Formel  $C_6 O_2 Cl_4$  ausgedrückt. Löst man es in kaustischer Kalilauge auf, so tritt die Hälfte seines Chlors an Kalium, dessen Sauerstoff seine Stelle einnimmt, es entsteht Chlorkalium und Chloranilsäure,  $C_6 O_3 Cl_2$ . In Schwefelkalium löst sich Chloranil mit gelber Farbe; diese Auflösung giebt mit Säuren einen gelben Niederschlag, sie färbt sich an der Luft, alle Nuancen von Roth durchlaufend, bis sie zuletzt purpurroth und unter Absatz eines schwarzen unlöslichen Körpers undurchsichtig wird.

### Chloranilsäure.

Die heisse Auflösung des Chloranils in Kalilauge giebt beim Erkalten bräunlich purpurrothe glänzende Prismen von chloranilsaurem Kali. Eine Auflösung dieses Kalisalzes giebt kalt mit Salzsäure vermischt röthlich-weiße glänzende kleine Schuppen von Chloranilsäurehydrat; in der Wärme abgeschieden setzt sie sich in mennigrothen Körnern, oder in gelbrothen Blättchen von starkem Glanz aus der Flüssigkeit beim Erkalten ab. In reinem Wasser löst sich die Chloranilsäure mit violettrother Farbe, sie wird aus dieser Auflösung durch Schwefel- und Salzsäure gefällt; durch Salpetersäure wird sie rasch und schnell zersetzt. In der Wärme ist sie unter theilweiser Zersetzung sublimirbar. Die kristallisirte Säure enthält 2 At. Wasser, von denen 1 Atom bei  $115^\circ$  entweicht, das andere ist Hydratwasser, was ohne Zersetzung durch Wärme nicht ausgeschieden werden kann.

Chloranilsaures Kali.  $C_6 O_3 Cl_2, KO, aq.$  Dieses Salz zerlegt sich beim Erhitzen unter einer schwachen Verpuffung und unter Ausstofsung purpurrother Dämpfe, es löst sich in Wasser und Alkohol mit purpurvioletter Farbe. Diese Auflösungen geben mit Silbersalzen chloranilsaures Silberoxid,  $C_6 O_3 Cl_2, AgO$ , in Gestalt eines rothbraunen, pulverigen, in Wasser sehr wenig löslichen Niederschlags. Mit Ammoniak bildet die Säure kristallisirbares chloranilsaures Ammoniumoxid, was dem Kalisalz in seinem Verhalten ähnlich ist.

### Chloranilammon und Chloranilam.

Chloranil löst sich beim Erwärmen in kaustischem Ammoniak mit blutrother Farbe, und diese Flüssigkeit giebt beim Erkalten und Verdampfen Kristalle von Chloranilammon; man erhält es in der Form von kleinen flachen kastanienbraunen Nadeln, die sich in kaltem Wasser, leichter in heissem mit purpurrother Farbe lösen. Diese Auflösung giebt durch Säuren keinen Niederschlag von Chloranilsäurehydrat, die Flüssigkeit färbt sich im Gegentheile dunkler, und aus einer mit Salzsäure versetzten gesättigten Lösung von Chloranilammon in Wasser setzen sich tiefschwarze Nadeln von Diamantglanz ab. Es ist dieß ein neuer Körper, den Erdmann mit Chloranilam bezeichnet.

Das Chloranilammon enthält die Elemente von 2 At. Chloranilsäure und 2 Aeq. Ammoniak,  $C_{12} O_6 Cl_4, N_4 H_{12}$ , im kristallisirten Zustande ausser diesen noch 9 Atome Wasser, die es beim Erwärmen abgiebt. Das Chloranilam enthält die Elemente des Chloranilammons minus 1 Aeq. Ammoniak,  $C_{12} O_6 Cl_4, N_2 H_6$ , im kristallisirten Zustande ausserdem noch 5 At. Wasser, welche bei  $130^\circ$  entweichen.

Chloranilammon und Chloranilam lassen sich nicht als Ammoniaksalze ansehen, da in beiden im trocknen Zustande das zur Bildung des Ammoniumoxids nöthige Atom Wasser fehlt; ebensowenig läßt sich annehmen, daß sie Chloranilsäure fertig gebildet enthalten, da ihre Auflösungen gegen Metallsalze ein den löslichen Chloranilsalzen durchaus unähnliches Verhalten zeigen. Durch kaustische Alkalien werden beide in chloranilsaure Salze dieser Basen unter Entwicklung von Ammoniak verwandelt.

Chloranilammon und Chloranilam bringen in salpetersaurem Silberoxid rothbraune voluminöse Niederschläge hervor, die sich in warmem Wasser, Ammoniak und Essigsäure vollständig lösen; nach der Fällung bleibt die Flüssigkeit violett gefärbt. Der Silberoxidgehalt dieser Verbindung wechselt zwischen 36,7 und 47 p. c., der erstere entspricht einer Verbindung, welche 1 Atom Silberoxid und die Elemente von 2 Atomen Chloranilsäure enthält.

Mit mäßig concentrirten Mineralsäuren zum Sieden erhitzt, werden Chloranilammon und Chloranilam in Chloranilsäure und in Ammoniak zersetzt.

### *Gechlortes Chlorindopten.*

Werden die Produkte der Einwirkung des Chlors auf eine Auflösung von Chlorisatin oder Bichlorisatin, nachdem das Chloranil davon getrennt worden, der Destillation unterworfen, so bleibt ein brauner harzähnlicher Rückstand, aus dem sich durch fortgesetzte Einwirkung der Wärme ein flüchtiges halbflüssiges ölartiges Produkt entwickelt, was häufig von weissen langen Nadeln begleitet ist, die sich in dem Retortenhalse sublimiren. Wird das ganze Destillat mit Kalllauge einer neuen Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich eine feste Substanz, der Rückstand löst sich auf und diese Auflösung giebt beim Erkalten prismatische Kristalle mit rhombischer Basis, die man durch neue Kristallisation aus verdünnter Kalilauge, in der sie in der Kälte schwerlöslich sind, rein erhält. Wird die wässrige Auflösung derselben mit Salzsäure vermischt, so entsteht ein weißer flockiger Niederschlag, welcher eine neue Säure darstellt, die gechlorte Chlorindoptensäure, die sich mit den Dämpfen von siedendem Wasser verflüchtigt und in Nadeln sublimirt; sie ist in ihren Eigenschaften einem andern Körper ähnlich, den *Erdmann* durch directe Behandlung des Indigs mit Chlor bei der Destillation der erhaltenen Produkte erhielt. Gechlortes chlorindoptensaures Kali giebt mit Silbersalzen einen citrongelben Niederschlag, der bei 110° getrocknet 20,08 bis 20,12 Kohlenstoff, 0,16 Wasserstoff, 34,12 — 33,34 Silberoxid und 46,64 — 46,98 Chlor in 100 Th. enthielt. Nach der Formel  $C_{12}Cl_{10}AgO$ , welche *Erdmann* diesem Silbersalze beilegt, sollte man 20,02 Kohlenstoff, 48,30 Chlor und 31,68 Silberoxid erhalten, eine Abweichung, die er durch eine Einmengung von chlorindoptensaurem Silberoxid erklärt. Vielleicht wäre dieser Körper, so wie das Chlorindatmit und die Chlorindoptensäure, am einfachsten durch Destillation von Schwefelsäure, Kochsalz, Chlorisatin oder Bichlorisatin mit oder ohne Zusatz von Braunstein zu erhalten.

### *Produkte der Einwirkung von Chlor auf Indigo.*

Trockner Indigo erleidet weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° durch trocknes Chlorgas eine Veränderung. Mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührtes Indigblau wird hingegen bei Einleiten von Chlorgas vollkommen zersetzt; bei niedriger Temperatur verwandelt sich das Indigblau in einen rostgelben oder orangefarbenen Brei, der bei Erwärmung harzähnlich zusammenbackt. Bei dieser Zersetzung wird das Wasser durch Salzsäure stark sauer und nimmt eine rothgelbe Farbe und einen Geruch nach Ameisensäure an; gasförmige Produkte bemerkt man dabei nicht. Wird Flüssigkeit und Niederschlag zusammen der Destillation unterworfen, so geht ein flüchtiges Produkt über, was sich im Hals der Retorte und der Vorlage in weissen Schuppen oder Nadeln anlegt; diefs ist ein Gemenge von zwei Körpern, dem Chlorindatmit und Chlorindoptensäure. Wird, nachdem dieses Produkt abnimmt, der Rückstand wiederholt mit Wasser ausgekocht, so erhält man beim Erkalten eine reichliche Menge an Kristallen von einem Gemenge von Chlorisatin und Bichlorisatin. Zuletzt bleibt nach dem Auskochen ein brauner harzartiger Körper zurück, welcher, in Aetzkali gelöst, durch Essigsäure daraus in reinerem Zustande wieder fällbar ist. Aus der sauren Flüssigkeit, aus welcher Chlorisatin

und Bichlorisatin kristallisirt sind, erhält man bei weiterem Verdampfen Kristalle von Salmiak.

Chlorindoptensäure, Chlorindatmit, Chlorisatin, Bichlorisatin, das erwähnte Harz und Salmiak sind die einzigen Produkte der Einwirkung von Chlor auf Indigblau.

#### Chlorindatmit.

Behandelt man das erwähnte, durch Destillation erhaltene Gemenge von Chlorindatmit und Chlorindoptensäure mit kohlen-saurem Kali, so geht beim Erwärmen unter Kohlensäureentwicklung Chlorindatmit mit den Wasserdämpfen über. Es ist weiß, schmelzbar zu einem farblosen Oele, mit siedenden Wasserdämpfen leicht flüchtig, von Fenchel- oder Körbel- (*Scandix Cerefolium L.*) Geruch. *Erdmann* fand es in 100 Theilen aus 36,89 Kohlenstoff, 2,23 Wasserstoff, 53,58 Chlor und 7,3 Sauerstoff zusammengesetzt.

#### Chlorindoptensäure.

Die nach dem Abdestilliren des Chlorindatmits in der Retorte zurückbleibende Kaliverbindung erstarrt nach dem Concentriren und Erkalten zu einem Brei von feinen Kristallnadeln, welche durch neue Kristallisationen aus Weingeist rein erhalten werden. Dieses Kalisalz ist *chlorindoptensaures Kali*, aus dem man durch Zersetzung mit einer Säure *Chlorindoptensäure* in Gestalt von weißen Flocken erhält, welche einen widrigen Geruch besitzen. Die Zusammensetzung dieser Säure wird durch die Formel  $C_{12} H_6 Cl_4 O$  oder  $C_{12} H_4 Cl_6 + H_2 O$  ausgedrückt. Das Kalisalz bringt in Silbersalzen einen citrongelben Niederschlag hervor, seine Formel ist  $C_{12} H_4 Cl_6, AgO$ . (*Erdmann.*)

Chlorindoptensäure und Chlorindatmit erhält man bei ihrer Darstellung gemengt mit einander. Dieses Gemenge, welches *Erdmann* mit *Chlorindopten* bezeichnet, führte bei der Analyse als einfachsten Ausdruck zur Formel  $C_8 H_4 Cl_4 O$ ; als wahrscheinlichste Zusammensetzung muß aber die Formel  $C_{24} H_{12} Cl_{12} O_2$  betrachtet werden (oder vielleicht  $C_{24} H_{14} Cl_{12} O_2$ ), wonach das Chlorindopten gleiche Atomgewichte Chlorindoptensäure und Chlorindatmit enthält.

Die Einwirkung des Chlors auf Indigblau ist, wie sich aus dem Vorhergehenden ergibt, dem Verhalten der Chromsäure ähnlich, mit dem Unterschied jedoch, daß sich anstatt *Isatin*, *Chlorisatin* und *Bichlorisatin* bildet. Ob das Chlorindatmit und die Chlorindoptensäure direct aus dem Indigo, oder durch die Einwirkung der Salzsäure auf Chlorisatin und Bichlorisatin entstanden sind, ist nicht ermittelt.

Die Formeln der aus dem Indigo durch die Einwirkung des Sauerstoffs, Chlors und Broms entstehenden Produkte sind folgende:

Isatin	$C_{16} N_2 H_{10} O_4$ ( <i>Laurent, Erdmann</i> )
Isatinsäure	$C_{16} N_2 H_{12} O_5 + H_2 O$
Chlorisatin	$C_{16} N_2 H_3 Cl_2 O_4$ ( <i>Laurent, Erdmann</i> )
Chlorisatinsäure	$C_{16} N_2 H_{10} Cl_2 O_5 + H_2 O$
Bichlorisatin	$C_{16} N_2 H_6 Cl_4 O_4$ ( <i>Laurent, Erdmann</i> )
Bichlorisatinsäure	$C_{16} N_2 H_3 Cl_4 O_5 + H_2 O$
Bromisatin	$C_{16} N_2 H_3 Br_2 O_4$
Bromisatinsäure	$C_{16} N_2 H_{10} Br_2 O_5 + H_2 O$
Bibromisatin	$C_{16} N_2 H_6 Br_4 O_4$
Isatyd	$C_{16} N_2 H_{12} O_5$
Chlorisatyd	$C_{16} N_2 H_{10} O_4 Cl_2$
Bichlorisatyd	$C_{16} N_2 H_3 O_4 Cl_4$
Richlorisatydsäure	$C_{16} N_2 H_{10} O_5 Cl_4$
Chlorindin	$C_{16} N_2 H_{10} O_2 Cl_2$
Chlorindopten	$C_8 H_4 O Cl_4$
Chlorindoptensäure	$C_{12} H_6 O Cl_6$
Chlorindatmit	$C_{12} H_8 O_2 Cl_6$

Chloranil	$C_6 O_2 Cl_4$
Chloranilsäure	$C_6 O_5 Cl_2$
Chloranilammon	$C_{12} O_6 Cl_4 + N_4 H_{12}$
Chloranilam	$C_{12} O_6 Cl_4 + N_2 H_6$
Gechlortes Chlorindopten	$C_{12} Cl_{10}$

### Zersetzungsprodukte des Indigblau's durch Salpetersäure.

#### Anilsäure.

##### Syn. Indigsäure.

Wenn man in ein kochendes Gemisch von 1 Th. rauchender Salpetersäure mit 10—15 Wasser, feingepulvertes Indigblau trägt, so lange noch Gasentwicklung erfolgt, so bilden sich unter andern drei Produkte; es entsteht Anilsäure, die sich in der heißen Flüssigkeit löst, eine rothbraune ölarartige saure Substanz, welche der Indigsäure in Auflösung folgt, und eine braune harzartige oder erdige Materie, letztere in um so geringerer Menge, je reiner der Indigo war. Beim Erkalten setzt die Auflösung Indigsäure ab, die man durch neue Kristallisationen und dadurch reinigt, daß man ihrer wässerigen heißen Auflösung essigsäures Bleioxid oder Bleiessig so lange zusetzt, bis der anfangs entstehende braune Niederschlag anfängt eine reine hellgelbe Farbe anzunehmen. Anilsaures Bleioxid bleibt in diesem Fall gelöst, was man nach dem Filtriren und Abdampfen kristallisirt erhält. Durch Kohle entfärbt und durch Schwefelsäure zersetzt liefert es reine Anilsäure.

Die Anilsäure stellt, aus Wasser kristallisirt, einen Brei von voluminösen, schwach gelblichen, oder weissen feinen Nadeln dar, welcher getrocknet stark zusammenschumpft; die Säure schmilzt leicht und erstarrt nach dem Erkalten zu einer kristallinischen Masse, die aus sechsseitigen Tafeln besteht; sie sublimirt bei gelinder Wärme in weissen Nadeln ohne Rückstand, besitzt einen herben, schwach sauren Geschmack und röthet Lackmus. Schnell und rasch erhitzt wird sie zerlegt unter Entwicklung von (3 Vol.) Kohlensäure und (1 Vol.) Stickgas, es bleibt ein kohligter Rückstand. Durch Salpetersäure wird sie in Oxalsäure und Picrinsalpetersäure verwandelt. Mit Zink und Wasser in Berührung erhält man eine rothe Auflösung, aus der sich blutrothe Flocken absetzen. Chlor, Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure sind ohne Wirkung auf die Anilsäure.

Die Anilsäure löst sich in 1000 kaltem, reichlich in heißem Wasser, leicht in Alkohol.

Nach der Analyse von *Dumas* ist die Formel der Anilsäure  $C_{14} H_8 N_2 O_9 + H_2 O$ ; in den Salzen dieser Säure ist das Hydratwasser derselben ersetzt durch 1 Aeq. Metalloxid. Das Ammoniaksalz ist leicht kristallisirbar, seine Formel ist  $C_{14} H_8 N_2 O_9 + N_2 H_4 O$ ; das lösliche kristallisirbare Silbersalz ist  $C_{14} H_8 N_2 O_9 + AgO$ .

Mit Bleioxid bildet diese Säure ein lösliches neutrales, und zwei unlösliche basische Salze,  $C_{14} H_8 N_2 O_9 + 2PbO$  und  $2C_{14} H_8 N_2 O_9 + 3PbO$ .

#### Picrinsalpetersäure.

##### Syn. Picrinsäure, Kohlenstickstoffsäure, *Wetter's Bitter*.

Entsteht aus der Anilsäure, sowie direct aus dem Indigblau, aus dem *Salicin*, *Coumarin*, Seide und andern Stoffen durch Behandlung mit starker Salpetersäure.

Zu ihrer Darstellung aus Indigo trägt man gröblich gepulverten ostindischen Indigo in kleinen Portionen in 10—12 Th. kochender Salpetersäure von 1,43 spec. Gewicht (Zusatz von großen Portionen veranlaßt Entzündung mit Flamme und Explosion), wo sich der Indigo mit rothbrauner Farbe löst, man setzt Salpetersäure hinzu, kocht bis zum Verschwinden aller Dämpfe von salpetriger Säure und läßt erkalten, wo unreine Picrinsalpe-

tersäure kristallisirt. Durch Auflösung derselben in Kali und Fällung mit Salpetersäure wird sie gereinigt.

*Salicin* mit concentrirter Salpetersäure behandelt giebt (nach *Döbereiner* und *Piria*) eine Kristallisation von reiner Picrinsalpetersäure.

Die Picrinsalpetersäure stellt aus Wasser kristallisirt hellgelbe Blätter dar von geringem Glanz, aus verdünnter Salpetersäure kristallisirt sie in harten octaedrischen glänzenden Kristallen, welche beim Waschen mit Wasser matt werden und ihren Glanz verlieren. Die Kristalle lösen sich schwierig in kaltem Wasser, leichter in heißem, mit gelber Farbe; Zusatz von Salpetersäure vermindert die Löslichkeit; sie lösen sich in Alkohol und Aether. Diese Auflösungen besitzen einen sehr bitteren, sauren Geschmack.

In gelinder Wärme schmilzt und sublimirt die Picrinsalpetersäure ohne Rückstand, schnell und rasch erhitzt wird sie unter Verpuffung zerstört. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich in der Wärme und wird durch Zusatz von Wasser wieder ohne Veränderung gefällt. Setzt man der Auflösung in Schwefelsäurehydrat gepulverten Braunstein zu, so entwickeln sich reichliche salpetrigsaure Dämpfe.

Nach der Untersuchung von *Dumas* und *Marchand* ist die kristallisirte Säure nach der Formel  $C_{12} N_6 H_4 O_{15} + H_2O$  zusammengesetzt; in ihren neutralen Salzen ist das Hydratwasser ersetzt durch ein Aeq. Metalloxyd.

**Picrinsalpetersäure Salze.** Alle Salze der Picrinsalpetersäure verpuffen beim Erhitzen, die Salze mit alkalischer Basis bei langsam steigender Hitze mit Explosion und starker Lichtentwicklung. Die löslichen Salze dieser Säure mit einem Ueberschuss von Aetzkalilauge gekocht, oder bei Gegenwart von einem Alkali mit Schwefelwasserstoff gesättigt, verlieren ihre gelbe Farbe und werden braun; lösliche Schwefelmetalle damit erwärmt zerstören die Säure unter Ammoniakentwicklung; dasselbe geschieht, wenn ihre alkalischen Auflösungen mit Kalk und Eisenvitriol in Berührung gelassen werden, man erhält in letzterem Fall eine blutrothe Flüssigkeit, welche Kalk an eine neue Säure gebunden enthält; sie giebt mit Bleisalzen einen braunen, beim Erhitzen verpuffenden Niederschlag, aus dem sich durch Schwefelwasserstoff die Säure darstellen läßt. Sie ist in Wasser schwerlöslich, leichter in Alkohol und giebt mit Alkalien bitter-schmeckende blutrothe Auflösungen.

Alle löslichen Salze der Picrinsalpetersäure schmecken bitter; die concentrirten Lösungen der alkalischen Salze geben, mit Salpetersäure versetzt, Kristalle von Picrinsalpetersäure; das Kalisalz ist zur Heilung des Wechselfiebers mit Erfolg angewendet worden (*Braconnot*).

Das *picrinsalpetersäure Ammoniumoxyd* ist in schönen gelben sechsseitigen Prismen, die im Sonnenlichte mit Regenbogenfarben spielen, kristallisirbar, leichtlöslich. Seine Formel ist  $C_{12} H_4 N_6 O_{15} + N_2 H_4 O$ . (*Dumas, Marchand*.)

**Picrinsalpetersäures Kali.**  $C_{12} H_4 N_6 O_{15} + KO$  (*Dumas, Marchand*). Gelbe glänzende, mit Regenbogenfarben spielende, lange Prismen, löslich in 260 Th. kaltem, in 14 Th. heißem Wasser.

Das *Natronsatz* ist leicht löslich. Mit *Baryt* und *Strontian* bildet die Picrinsalpetersäure neutrale lösliche und basische unlösliche Salze. Das *Baryt-* und *Strontiansatz* enthalten 5 At. Kristallwasser, wovon 4 At. bei 100° entweichen. Die basischen Salze enthalten auf 1 At. wasserfreie Säure 2 At. Baryt oder Strontian.

Das *Silbersatz* ist nach der Formel  $C_{12} H_4 N_6 O_{15} + AgO$  (*Dumas*) zusammengesetzt, es ist in Wasser löslich, kristallisirbar. *Bleisatz*, *Kupfersatz*, *Quecksilberoxydsatz* gehen mit löslichen picrinsalpetersäuren Alkalien kristallinische unlösliche Niederschläge.

### Zersetzungsprodukte des Indigblau's durch Alkalien.

Wenn man feingepulvertes Indigblau in concentrirte siedende Aetzkalilauge (von 1,45 spec. Gewicht) trägt, so wird es, ohne Ammoniak-

entwicklung, leicht und schnell mit tief gelbrothbrauner Farbe gelöst; in der weiter abgedampften Lauge bemerkt man die Bildung von glänzenden gelbrothbraunen Kristallen; die Lauge erstarrt, bei diesem Zeitpunkt erkaltet, zu einer festen kristallinischen Masse, die sich in Wasser mit brandgelber, in Alkohol mit dunkelgrüner Farbe löst.

Die verdünnte wässrige Auflösung verhält sich gegen die Luft wie eine Indigküpe (siehe Anhang), sie überzieht sich mit einer dunkelblauschillernden Haut von Indigblau, was sich zum Theil in kristallinischem Zustande absetzt. Neutralisirt man den größten Theil des Kali's mit einer Mineralsäure, so lange noch ein blaugrüner Niederschlag entsteht, filtrirt die goldgelbe Flüssigkeit davon ab und übersättigt sie nun mit Essigsäure, so erhält man einen voluminösen flockigen Niederschlag von kermesbrauner Farbe. Dieser Körper ist eine neue Säure (?), welche *Fritzsche*, ihr Entdecker, *Chrysanilsäure* nennt.

Die weingeistige dunkelgrüne Lösung des durch Kali zersetzten Indigblau's setzt an der Luft ebenfalls Indigblau ab; sie giebt mit Säuren ebenfalls einen Niederschlag von Chrysanilsäure; wenn sie aber längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt gewesen ist, so entsteht durch Sauerstoffaufnahme eine neue Säure, die *Anthranilsäure*.

### Chrysanilsäure.

Zur Darstellung dieser Substanz wird die concentrirte Auflösung des Indigblau's in Kalilauge mit Wasser verdünnt und mit einer Säure schwach übersättigt, der erhaltene Niederschlag wird ausgewaschen, als feuchter Brei in eine Flasche gegeben, und mit seinem gleichen Volum Aether geschüttelt, wo sich eine goldgelbe Lösung bildet, die man mit einem Heber abnimmt und an der Luft verdampfen läßt. Man kann auch den ausgewaschenen Niederschlag in siedendes Wasser tragen, wo er augenblicklich zu einer schwarzrothen harzähnlichen Masse zusammenschmilzt, welche, in Aether gelöst, nach dem Verdampfen diese Substanz in reinerem Zustande hinterläßt.

Die Chrysanilsäure erhält man durch Trocknen des mit Säuren gefällten Niederschlags in Gestalt einer kermesbraunen amorphen Masse, aus Aether von brandgelber Farbe; sie löst sich in Alkalien mit gelber Farbe; bei Ueberschufs von Kali werden diese Auflösungen nach *Fritzsche* grünlich und setzen auf ihrer Oberfläche eine hellgrüne Haut ab, die unter dem Microscope Spuren von kristallinischer Structur zeigt, sie löst sich in Aether. Mit verdünnten Mineralsäuren im Sieden erhalten färbt sich die Flüssigkeit blauröth, sie wird immer dunkler und nach dem Erkalten setzt sie blauschwarze kristallinische Nadeln ab, während Anthranilsäure in Auflösung bleibt.

Die Chrysanilsäure ist, den Analysen nach, die *Fritzsche* davon gemacht hat, ein gemengter Körper (in sechs Analysen wich der Kohlenstoff von 66,08 bis 69,06 p. c. ab), in seinen Eigenschaften den Harzen ähnlich, ohne Reaction auf die Pflanzenfarben, mit Alkalien keine neutralen Verbindungen bildend. Nach der Analyse einer Bleiverbindung (erhalten durch Präcipitation einer alkalischen Lösung der Chrysanilsäure mit einem Bleisalz) enthielt sie auf 1 At. Bleioxid 28 At. Kohlenstoff, eine Zinkoxidverbindung auf 1 At. Zinkoxid 42 At. Kohlenstoff, eine andere Zinkoxidverbindung nur 14 Atome.

Der blauschwarze Körper, der durch Einwirkung von Mineralsäuren auf Chrysanilsäure entsteht, gab in der Analyse 66,85 bis 73,89 Kohlenstoff; sie scheint beim Trocknen durch die Luft eine Veränderung zu erleiden, indem sie feucht (ungetrocknet) in Alkohol mit purpurrother, ins Blaue schillernder Farbe, nach dem Trocknen mit rothbrauner Farbe löslich ist; in letzterm Fall bleibt ein Rückstand. Die feuchte Substanz zersetzt sich unter Ausscheidung von Indigblau, was bei der getrockneten viel langsamer vor sich geht. Die Schlüsse auf ihre Entstehung und Bildung aus Chrysanilsäure, zu denen *Fritzsche* gelangt, da sie sich auf die

Analyse der getrockneten Materie beziehen, haben hiernach keine Grundlage. Nach seiner Vermuthung ist die Chrysanilsäure nach der Formel  $C_{28} H_{22} N_4 O_6$  zusammengesetzt, sie würde durch die Einwirkung der Säuren zerfallen in Anthranilsäure und die blauschwarze Substanz, die nach der Formel  $C_{14} H_{10} N_2 O_3$  zusammengesetzt seyn müßte (berechneter Kohlenstoffgehalt 66,48 p. c.).

### Anthranilsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wird Aetzkalilauge (von 1,35 spec. Gew.) mit Indigblau im Sieden erhalten, mit Wasser zuweilen verdünnt und wieder eingekocht, wodurch der Indigo nach und nach völlig in die Auflösung eingeht. Noch ehe aller Indigo verschwunden ist, setzt man der concentrirten siedenden Lauge feingepulverten Braunstein in kleinen Portionen zu, bis ein Theil derselben mit Wasser verdünnt, an der Luft stehend, kein Indigblau mehr absetzt. Bei diesem Zeitpunkte giebt die Flüssigkeit, wenn sie mit einer Säure übersättigt wird, nur einen schwachen Niederschlag von graubrauner Farbe; sie enthält nun anthranilsaures Kali, gemengt mit einer großen Menge Aetzkali. Man verdünnt nun das Ganze mit heißem Wasser, übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure, sondert den Niederschlag durch ein Filter ab, setzt seinem sauren Filtrate bis zur Neutralisation Kali zu und dampft es zur Trockne ab. Der Rückstand enthält schwefelsaures und anthranilsaures Kali, sowie eine braune färbende Substanz. Durch Behandlung mit warmem Weingeist geht anthranilsaures Kali und der braune Körper in Auflösung, während das schwefelsaure Kali zurückbleibt. Die weingeistige Lösung wird zur Entfernung des Weingeistes verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Essigsäure übersättigt, wo harte orangegelbe Kristalle von unreiner Anthranilsäure auskristallisiren. Zur weiteren Reinigung verwandelt man sie in Kalksalz, löst dieses in heißem Wasser auf, und versetzt die heiße Lösung mit Essigsäure. Beim Erkalten kristallisirt *Anthranilsäurehydrat* in halb Zoll langen gelblichen, regelmäßigen, durch zwei Flächen zugschärften durchsichtigen Blättern von starkem Glanz. Eine gesättigte Auflösung des Kalksalzes giebt, mit Essigsäure versetzt, feine weiße dünne vier- und sechseckige Nadeln.

In gelinder Wärme schmilzt die Anthranilsäure und sublimirt in schönen regelmäßigen glänzenden, der Benzoesäure äußerst ähnlichen Blättern. Mit grobzerstossem Glase gemengt einer raschen Destillation unterworfen, zersetzt sich die Anthranilsäure in Kohlensäure und in eine sauerstofffreie öartige Substanz, in *Anilin*, was alle Eigenschaften einer organischen Basis besitzt (siehe organ. Basen, *Anilin*). Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether; die Auflösungen besitzen den Geschmack der Benzoesäure und reagiren sauer.

Nach den Analysen von *Fritzsche*, welche durch *J. L.* bestätigt sind, ist die kristallisirte Säure nach der Formel  $C_{14} H_{12} N_2 O_5 + H_2O$  zusammengesetzt; in dem Silbersalz ist das Hydratwasser ersetzt durch 1 Aeq. Silberoxid.

*Anthranilsäure Salze.* Die im Eingang erwähnte unreine Anthranilsäure giebt, mit Kalkmilch gekocht, eine klare schwachgelbliche Auflösung, die, mit etwas Thierkohle entfärbt, nach dem Erkalten anthranilsauren Kalk in vollkommen farblosen klaren rhomboedrischen Kristallen absetzt, der sich in kaltem Wasser schwierig, leicht in heißem Wasser löst. Eine Auflösung von diesem Kalksalz giebt, in verdünntem Zustande kochend, mit salpetersaurem Silberoxid vermischt, einen Niederschlag in kristallinischen glänzendweißen Blättern oder Blättchen, die sich in mehr Wasser lösen und unverändert wieder kristallisiren. Seine Formel ist  $C_{14} H_{12} N_2 O_5 + AgO$ .

Wenn man die Zusammensetzung des Indigblau's mit der der wasserfreien Anthranilsäure vergleicht, so ergibt sich, dafs von dem Indigo bei ihrer Bildung sich 2 At. Kohlenstoff trennen, während 1 Aeq. Wasser zu seinen Elementen tritt. Was aus dem ausgetretenen Kohlenstoff wird, ist nicht ermittelt.

## Anhang zu Indigblau.

### Gemeiner Indigo.

*Synonyme*: Color indicus, Pigmentum indicum.

Der Indig ist schon sehr lange bekannt. Die Griechen und Römer und ältesten Bewohner Hindostans kannten ihn schon. Doch ist derselbe erst seit dem 16ten Jahrhundert in Europa vorzüglich gebräuchlich. *Planner*, *Chevreul* u. a., und in neuerer Zeit *Runge*, *W. Crum*, *J. L.*, *Berzelius* und *Dumas* untersuchten ihn genauer; *J. L.* und *Berzelius* schieden 1827 zuerst den ungefärbten Indig rein ab. — Es liefern den Indig mehrere Pflanzen; dahin gehört die Gattung Indigofera, als *Indigofera tinctoria*, *Anil*, *argentea* etc., *Wrightia* (*Nerium*) *tinctoria*, der *Waid* (*Isatis tinctoria*), *Pergularia tinctoria*, *Gymnema tingens*, *Polygonum tinctorium*, *Tephrosia* (*Galega*) *tinctoria*, *Amorpha fruticosa* u. s. w. Noch viele Pflanzen verdienen auf Indiggehalt untersucht zu werden. (Ueber eine neue Art Indig aus der Pflanze *Pajanguit* oder *Aranguit* vergl. *Magaz. f. Pharmac.* Bd. 34. S. 21.)

§. 207. In den Indigpflanzen ist der Indigo als weifser Indigo (desoxidirter Indigo) enthalten, und er kann in diesem Zustande aus den Blättern derselben durch Alkohol und Aether, sowie durch kaltes und siedendes Wasser ausgezogen werden; es ist höchst wahrscheinlich, dafs er im Saft an eine Basis (ein fixes Alkali oder Ammoniak) gebunden ist, der er seine Löslichkeit in Wasser verdankt. Der Indigo verhält sich in dieser Beziehung wie die meisten stickstoffhaltigen Bestandtheile der Pflanzen, die sich unter Sauerstoffaufnahme an der Luft dunkel färben und damit ihre Löslichkeit verlieren.

In Nordamerika werden die Blätter der getrockneten Indigpflanzen mit lauwarmem, die Blätter von *Nerium* mit siedendem Wasser zwei Stunden lang übergossen, bis die Flüssigkeit eine grüne Farbe angenommen hat, und dieser Auszug der Luft preisgegeben, wo sich in kurzer Zeit der aufgelöste weifse Indigo als blauer Indigo absetzt. Die frisch getrockneten Blätter dürfen nicht gefleckt erscheinen und müssen zwischen den Fingern leicht zerreiblich seyn. Die schöne grüne Farbe der Blätter geht nach und nach (in 4 Wochen) in Bleigrau über; sie geben, bevor diese Farbenveränderung stattgefunden hat, an Wasser kein Pigment ab; die Ausziehbarkeit nimmt über diesen Zeitpunkt wieder ab. Das Trocknen der Blätter hat den Vortheil, dafs man nicht alle reifen Blätter auf einmal zu verarbeiten nöthig hat und die Gährung damit durch eine kurze und einfachere Behandlung ersetzt wird.

In Ost- und Westindien werden die frischen oder halb-abgetrockneten blühenden Indigpflanze in steinernen oder hölzernen Trögen mit Wasser übergossen und mit Gewichten beschwert, wo nach einigen Stunden eine Fäulniß eintritt, in Folge welcher aller Indigo unter Ammoniak- und starker Kohlensäureentwicklung in den Zustand von löslichem Indigo übergeht; sobald auf der Oberfläche blau- oder kupferschillernde Häute entstehen, läßt man das Wasser in den Schlagbottig ab und schlägt es (zuweilen mit Zusatz von Kalkwasser) so lange, bis die Flüssigkeit eine grünlichblaue Farbe annimmt, und Indigo als körniges Pulver sich absetzt. Nach seiner völligen Abscheidung wird er gewaschen und getrocknet. In Ostindien und Europa verfährt man mit den Blättern der *Wrightia tinctoria* und *Isatis tinctoria* auf eine ähnliche Weise; der letztere wird, um ihm die Qualitäten des indischen zu geben, mit sehr verdünnter Salzsäure ausgewaschen.

§. 208. Der im Handel vorkommende Indig stellt ein dunkelblaues Pulver, oder eine leichte, dunkelblaue, lose zusammenhängende Masse dar (bald sinkt sie in Wasser zu Boden, bald schwimmt sie auf Wasser). Mit dem Nagel u. s. w. gerieben, nimmt sie einen Kupferglanz an. Ist geschmack- und geruchlos; unlöslich in Wasser, (fast) unlöslich in Weingeist, Aether, wässerigen Säuren und Alkalien (s. u.). So wie der Indig im Handel vorkommt, ist er niemals rein, sondern enthält mehr oder weniger fremde Beimischungen. Man reinigt ihn, indem er mit Weingeist, Salzsäure und Wasser behandelt wird, bis ihm diese nichts mehr entziehen, oder nach *Berzelius* durch Behandeln desselben mit wässerigen Säuren, Wasser, concentrirtem wässerigen Kali und kochendem Weingeist. Der gewöhnliche Indig enthält nach *demselben* folgende Stoffe: 1) *Indigpflanzenteim*; diesen erhält man, indem man den Indig erst mit verdünnter (Schwefel-) Säure, dann mit kochendem Wasser behandelt, die heiß filtrirte wässerige Flüssigkeit mit kohlenausem Kalk sättigt, das Filtrat verdampft, den Rückstand mit Alkohol auszieht und wieder verdampft. Eine dem Gliadin und Osmazom sehr ähnliche, aber nicht klebrige und ziemlich leicht in Wasser lösliche Masse. — 2) *Indigbraun*, wird aus dem mit Säuren und Wasser ausgezogenen Indig erhalten durch gelindes Erhitzen desselben mit concentrirter Kalilösung, Filtriren der aufgequollenen Masse ohne auszuwaschen, Versetzen des dunkelbraunen Filtrats mit etwas überschüssiger Schwefelsäure, Zerlegen des mit Wasser gewaschenen gallertartigen Niederschlags mit kohlenausem Baryt, wo ein Theil in Wasser löslich, ein Theil mit Baryt verbunden ungelöst bleibt, und Verdampfen der Lösung. Das Indigbraun bleibt als ein dunkelbrauner glänzender Firniß zurück. Es verbindet sich mit Säuren zu meistens schwerlöslichen Mischungen. Reine Alkalien lösen es leicht auf, die Auflösungen sind ganz dunkelbraun, reagiren, völlig gesättigt, nicht alkalisch; zur Trockne verdampft zeigen sie zum Theil kristallinische Textur. Dieses Indigbraun hat demnach mit Humussäure oder Quellsatzsäure Aehnlichkeit. — 3) *Indigroth* erhält man durch Ausziehen des mit verdünnten Säuren, Wasser und Alkalien behandelten Indigs mit Alkohol in der Hitze, so lange sich dieser färbt. Beim Abdestilliren des Weingeistes fällt Indigroth nieder; verdampft man das Filtrat, löst es in

Wasser und versetzt die filtrirte Lösung mit Essigsäure, so schlägt sich der Rest nieder. Ein schwarzbraunrothes Pulver oder schwarzbrauner glänzender Firnifs, unlöslich in Wasser, verdünnten wässerigen Säuren und Alkalien, schwerlöslich in Weingeist, leichter in Aether; die Lösungen sind intensiv dunkelroth. Vitriolöl löst es mit gelber Farbe. Beim Erhitzen im luftleeren Raume sublimiren anfangs farblose glänzende Nadeln, *desoxidirtes Indigroth*, welches durch Salpetersäure wieder in gefärbtes Indigroth verwandelt wird. — Nach Entfernung dieser drei Substanzen bleibt 4) *Indigblau* zurück, welches zur völligen Reinigung mit Kalk oder Kali und Eisenvitriol behandelt, ferner mit Säuren als Indigweifs gefällt wird, welches man im feuchten Zustande der Luft darbietet, bis es vollkommen blau ist.

Bei der trocknen Destillation liefert der Indigo, neben sublimirtem Indig, kohlen-saures und blausaures Ammoniak, sehr stinkendes brenzliches Oel und Harz, ein braunes Extract, eine in Weingeist unlösliche schwarze Substanz und Kristallin (siehe Anilin); *Unverdorben*. Es bleibt eine glänzende poröse Kohle, er verpufft mit Salpeter oder chloresurem Kali mit prächtigem, aus Weifs, Purpurroth und Violett gemengtem Feuer, Schwefelzusatz färbt die Flamme grün.

### Indig-Küpen.

Unter Indigküpen versteht man Auflösungen von reducirtem Indigo in alkalischen Flüssigkeiten, welche von den Färbern zum Behufe des Blaufärbens aus käuflichem Indigo dargestellt werden. Man unterscheidet *kalte* und *warme* Küpen.

#### Warme Küpe.

a) *Waidküpe*, *Waidindig-Küpe* (*cuve de pastel*, *pastel vat*). Vor der Bekanntwerdung des Indigo's wurden namentlich in Flandern und England die wollenen Tücher mittelst Waid blau gefärbt. Der Waid enthält im frischen Zustande  $\frac{1}{4}$  p. c. Indigo, getrocknet etwas weniger als zwei Procent. Die gegohren oder bloß getrockneten Blätter wurden mit heissem Wasser (60—70°) unter Zusatz von Kalk, Pottasche, Kleie und Krapp sich selbst überlassen, wo durch eine bald eintretende Gährung der darin enthaltene Indigo löslich wird. Bei der Einführung des Indigo's behielt man die Waidküpe bei, er wurde angewendet, um sie zu verstärken.

4 Th. aufs feinste gemahlener Indigo, 50 Th. Waid, 2 Th. Krapp und 2 Th. Pottasche werden in einem eisernen Kessel mit 2000 Th. Wasser einige Stunden bei einer Temperatur von 90° erhalten, sodann  $\frac{1}{2}$  frischgelöschter Kalk in kleinen Portionen und nach großen Zwischenräumen zugesetzt und sich selbst überlassen, wo durch eine in dem Waid vorgehende Veränderung eine Art von Fäulnifs eintritt. In Folge dieser Fäulnifs wird dem blauen Indigo Sauerstoff entzogen, der an die organischen Materien tritt; es entstehen hierbei Ameisensäure, Essigsäure und Kohlensäure, die das Alkali neutralisiren. Der Zusatz von Kalk hat den Zweck, das doppelt kohlen-saure Kali in Kalihydrat zurückzuführen, wodurch der reducirte Indigo in Auflösung erhalten wird; er dient ferner dazu, um das aufgelöste Indigbraun, was in die Pottaschenlösung aus dem Indigo übergeht, auszufällen; bei Abwesenheit von allem Kalk fallen die gefärbten Tücher schmutzig blau aus. Durch überschüssigen Kalk wird ein Theil oder aller Indigo als eine basische gelbe unlösliche Verbindung niedergeschlagen.

Als Zeichen der eingetretenen Gährung beobachtet man das Emporsteigen von Gasblasen, mit denen sich die Oberfläche der Flüssigkeit schaumartig bedeckt; der Schaum hat eine blaue Kupferfarbe (*Blume*, *fleur de cuve*); es entwickelt sich hierbei kohlen-saures Ammoniak, was, durch den Kalk zu Aetzammoniak zurückgeführt, mit dazu beiträgt, um den reducirten Indigo gelöst zu erhalten.

Die Küpenflüssigkeit besitzt eine dunkel weingelbe Farbe, sie wird an der Luft grün, zuletzt unter Präcipitation des Indigo's blau. Die zu färbende Wolle oder das Tuch wird eine Zeitlang in derselben eingetaucht erhalten, in der Luft getrocknet, zum zweitenmal ausgefärbt, bis es die gewünschte dunkle Farbennuance an der Luft nach dem Trockenwerden und Auswaschen in einer schwachen Lauge behält. Der Indigo schlägt sich auf die Oberfläche der Wollenfasern nieder, ohne sich chemisch damit zu verbinden; durch anhaltendes Klopfen im trocknen Zustande wird das Tuch oder die Wolle wieder weiß, indem die Farbe staubartig abfliegt. Die Küpenflüssigkeit behält ihr Vermögen, den Indigo zu reduciren, unverändert fort, so lange noch eine der Oxidation fähige organische Substanz vorhanden ist. Wenn durch Zusatz von Kleien, Krapp, die organische Substanz und von frischem Indigo der hinweggenommene in der Flüssigkeit von Zeit zu Zeit wieder ersetzt wird, so läßt sich die einmal angesetzte Küpe 5—6 Monate zum Färben benutzen.

Bei zuviel Kalk nimmt der Indigogehalt, das Färbungsvermögen der Flüssigkeit, ab, es entsteht durch Bildung einer Haut von kohlenisaurem Kalk eine mattblaue Blume, Zusatz von kohlenisaurem Ammoniak hebt diese schädliche Wirkung auf. Wenn die Fäulniß des Waids im Anfang, begünstigt durch eine zu hohe Temperatur, zu rasch vor sich geht, so wird der zugesetzte Indigo nicht oder nur theilweise reducirt; durch Zusatz von Honig oder Traubenzucker, Kalk und Pottasche wird diesem Uebelstande abgeholfen. Anstatt des Waids läßt sich überhaupt mit Vortheil der Stärkezucker, minder wohlfeil Honig, anwenden; die Auflösung des Indigo's in einer Mischung von Kalk, Pottasche und Stärkezucker geht bei gelinder Wärme in sehr kurzer Zeit von statten. Diese Küpe hat den Vortheil eines sehr geringen Bodensatzes, aus dem sich jederzeit durch verdünnte Salzsäure aller blaue Indigo, der ihm beigemischt ist, wieder gewinnen läßt. Ein dem Indigo gleiches Gewicht Stärkezucker, in den meisten Fällen noch weniger, reicht hin, um die Reduction zu bewirken. Bei der sogenannten Pottaschküpe wird der Indigo durch Contact mit Krapp, Kleie und Pottasche (auf 120 Kubikfuß Wasser 12 Pfund Indigo, 86 Krapp, 86 Kleie und 48 Pfund Pottasche, von der man die Hälfte im Anfang, nach 36 Stunden  $\frac{1}{4}$  und nach 72 Stunden das letzte Viertel zusetzt) reducirt. Dieser Art ähnlich ist die *Opermentküpe* (1 Th. Indigo, 2 Th. Pottasche, 175 Wasser, 1 Th. Kalk und 1 Th. Arumpigmentum), wo die Reduction auf Kosten des sich bildenden Schwefelkaliums und der arsenigen Säure vor sich geht, so wie die *Urinküpe*.

Unter *kalter Küpe*, *Vitriolküpe*, versteht man eine Auflösung von weißem Indigo in Kalkhydrat, welche man durch Digestion bei gewöhnlicher Temperatur von 1 Th. feingeriebenem Indig, 2 Th. kupferfreiem Eisenvitriol, 3 Th. Kalkhydrat und 150 bis 200 Th. Wasser erhält. Vortheilhaft ist es, aus dieser Küpe durch Zusatz von Aetzammoniak und anderthalb kohlenisaurem Ammoniak den freien Kalk, welcher die Verbindung des Farbstoffs mit dem Zeuge hindert, hinwegzunehmen.

*Sächsisches Blau*. Mit diesem Namen bezeichnet man die durch schwefelsauren Indigo auf Zeugen erhaltene Farbennuance; in rauchender Schwefelsäure aufgelöster Indigo wurde zuerst in Sachsen von *Barth* zum Färben angewendet. Man trägt den trocknen feingepulverten Indigo in 4—6 Th. rauchende Schwefelsäure in kleinen Portionen, wobei alle Erhitzung vermieden werden muß. Die Auflösung wird in ihr 30—50faches Volum Wasser gegossen, und die zu färbende Wolle in dieser Flüssigkeit erwärmt. Am schönsten wird die Farbe, wenn man sich des indigblauschwefelsauren Kali's, dessen Auflösung in Wasser man mit Schwefelsäure ansäuert, zum Färben bedient.

Um den Gehalt an reinem Farbstoff in dem käuflichen Indigo zu bestimmen, giebt es bis jetzt kein besseres Mittel, als die fortgesetzte Behandlung einer abgewogenen Menge desselben mit Wasser, Salzsäure,

Aetzkalilauge und zuletzt mit Alkohol, wo dann das Gewicht, welches bleibt, den reinen Indigogehalt ausdrückt. Alle andern Proben können kaum auf annähernde Genauigkeit Anspruch machen, sie werden deshalb, wie die *Chlorprobe*, die *Reductionsprobe*, niemals angewendet.

### *Coccusroth, Carminstoff (Carmine).*

Von *Pelletier* und *Caventou* 1818 zuerst rein dargestellt. — Macht den Farbstoff der *Cochenille* (*Coccus Cacti*) aus.

§. 209. Man erhält das Coccusroth, indem man die gepulverte *Cochenille* zuerst mit Aether digerirt, um alles Fett zu entfernen; dann den Rückstand durch Alkohol kochend erschöpft, den Weingeist vom Auszug größtentheils abdestillirt, und den Rest in einem offenen Gefäße in gelindeste Wärme verdunstet; den Rückstand behandelt man mit absolutem Alkohol kalt, versetzt die vom braunen Absatz befreite klare Lösung mit ihrem gleichen Volumen Aether, welcher den Farbstoff niederschlägt, indem eine gelbe Substanz gelöst bleibt. (Andere Bereitungsarten.) — Die *Eigenschaften* des Coccusroths sind: Es bildet purpurrothe, kristallinische Körner, oder eine hochrothe, syrupartige Masse; ist leicht in Wasser und Weingeist löslich, aber unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung wird durch Säuren rothgelb, durch Alkalien violett ohne Fällung, durch Alaunerdehydrat wird das Roth als ein schöner Lack gefällt. In der Hitze wird es zerlegt und liefert ammoniakhaltende Dämpfe. — *Bestandtheile* im Hundert: 49,33 Kohlenstoff, 6,66 Wasserstoff, 40,45 Sauerstoff und 3,56 Stickstoff; *Pelletier*.

*Bereitung des Carmins*: Nach *Trommsdorff* (dessen pharmac. chem. Wörterbuch Bd. 1. S. 562). Zu 6 Pfund in einem kupfernen Kessel siedenden Wassers setzt man 2 Unzen feingepulverte *Cochenille*, läßt 5 bis 6 Minuten kochen und schüttet 1 Drachme reinen Alaun zu. (Nach *John* setzt man noch 1½ Drachmen Zinnsolution und 1 Drachme Natron zu. Andere setzen sogleich etwas Kali- oder Natron-Lösung zur *Cochenille* und erst später Alaun.) Nach 3 Minuten seih man die Flüssigkeit durch ein feines Sieb in etwas flache Gefäße von Porcellan, läßt sie 3 Tage stehen, gießt die Flüssigkeit vorsichtig vom Niederschlag ab, und trocknet diesen im Schatten. Aus der abgessenen Flüssigkeit setzt sich nach einiger Zeit noch ein feinerer Carmin ab. (Verschiedene andere Vorschriften zur *Bereitung* des Carmins finden sich im *Magaz. für Pharmac.* Bd. 6. S. 162. — Um eine feurige schöne Farbe zu erhalten, soll man den Carmin an hellen sonnigen Tagen bereiten.) Der *Carmin* ist eine der feinsten Lackfarben von glänzendem Hochroth. Der gröbere Rückstand kann, mit mehr Alaun gekocht und mit Kali präcipitirt, auf *Florentiner-Lack* benutzt werden. Durch Eintauchen von Leinwandlappen in die wässerige Abkochung der *Cochenille* erhält man die *rothen Schminktläppchen*, *Tournesol*, *Bexetta rubra*. — Dem obigen Coccusroth nahe verwandt ist

*Lackroth* von *Stocklack* (*Lacca in ramulis*), welches durch Ausziehen aus demselben mit natronhaltigem Wasser und Füllen mit Alaun erhalten wird. — Ferner das

*Chermesroth* (von *Coccus Ilıcis*). — Beide verhalten sich gegen Reagentien wie obiges Carminroth.