

УЧЧ  $\frac{6}{3}$

ОБЗОРЪ  
ПАРИЖСКОЙ ВСЕМИРНОЙ ВЫСТАВКИ  
1867 года.

VI.

ОБЪ АНИЛИНОВЫХЪ КРАСКАХЪ.

Ж. Зинина.

САНКТПЕТЕРБУРГЪ.

ТИПОГРАФІЯ ТОВАРИЩЕСТВА «ОБЩЕСТВЕННАЯ ПОЛЬЗА»,  
по Мойкъ, № 5.

1868.

УЧЧ 613



1950











ОБЪ  
АНИЛИНОВЫХЪ КРАСКАХЪ.

---

**Н. Зинина.**

---



ТИПОГРАФІЯ ТОВАРИЩЕСТВА «ОБЩЕСТВЕННАЯ ПОЛЬЗА»,  
по Мойкѣ, у Круга. рынка, № 5.

**САНКТПЕТЕРБУРГЪ.**

**1868.**



Печатано по распоряженію Департамента Торговли и Мануфактуръ.



Ив. №152854.  
20/IV-29.



## ОБЪ АНИЛИНОВЫХЪ КРАСКАХЪ.

Краски изъ анилина и изъ другихъ веществъ, приготовляемыхъ изъ дегтя каменнаго угля, получили въ настоящее время большое значеніе въ крашеніи и печатаніи тканей; ими достигаются разнообразіе цвѣтовъ и яркость оттѣнковъ, невозможныя при исключительномъ употребленіи только другихъ красокъ. Укоряютъ эти краски въ непрочности, но самое распространеніе ихъ уже достаточно отстраняетъ такой укоръ; понятіе о непрочности весьма неопредѣленно и относительно: можно сказать только, что многія изъ каменно-угольныхъ красокъ не такъ прочны, какъ подходящія къ нимъ по цвѣту краски изъ кошенили, индиго и крапа; но онѣ достаточно прочны для большей части тканей и во многихъ случаяхъ допускаютъ подновленіе и перекрашиваніе. Онѣ вытѣснили изъ употребленія непрочныя краски, происходящія отъ растений и животныхъ: желтое дерево, сафлоръ, мурексидъ и пр., употребленіе самыхъ прочныхъ значительно уменьшено ими и нѣтъ сомнѣнія, что со временемъ будетъ уменьшено еще болѣе. Всѣ краски, получаемыя изъ тропическихъ странъ: индиго, кошениль, красильныя деревья, значительно подешевѣли отъ введенія въ фабричное дѣло каменно-угольныхъ красокъ.

Краски изъ анилина разнообразны болѣе другихъ красокъ, приготовляемыхъ изъ каменно-угольнаго масла и въ большемъ употребленіи въ технику. Въ Англіи, Франціи и Германіи онѣ изготовляются въ громадныхъ количествахъ; многія фабрики производятъ въ недѣлю до 3000 кило (187 пудъ) анилина, который весь превращается въ краски. Замѣтимъ, что масло каменнаго угля—матеріаль для приготовленія анилина—преимущественно вырабатывается въ Англіи, откуда въ большомъ количествѣ доставляется на материкъ Европы и даже во Францію, гдѣ сильно развита фабрикація анилиновыхъ красокъ.

На парижской выставкѣ 1867 года особенно замѣчательны были шкафы фабрикантовъ: *Société de la fuchsine*; шкафы этого общества содержали много солей розанилина, все въ хорошихъ кристаллахъ; фіолетовыя и синія анилиновыя краски въ кускахъ, зеленую анилиновую краску (*vert à l'iod*); тре- дву- и одно-мифилированные и эфидированные розанилины въ видѣ фіолетовыхъ порошковъ различныхъ оттѣнковъ; тре- дву- и одно-фенилированные розанилины порошки блѣднокоричневаго цвѣта; самый розанилинъ почти бѣлый. Если въ 1862 году на выставкѣ въ Лондонѣ всѣхъ удивляли короны изъ кристалловъ уксусо-кислаго розанилина г. Никольсона, то нельзя было и здѣсь не полюбоваться на красоту шарообразной щетки изъ солекислаго розанилина, *Courier*; въ его витринѣ замѣчательны были красныя краски изъ толуэна и ксилена; также синія, фіолетовыя, зеленыя (*d'aldehyde*), *Poirier* и *Charpat*; въ ихъ шкафѣ привлекала общее вниманіе параллелипедальная масса (размѣровъ около 20,88 вершковъ) фіолетовой краски (*violet de Paris*), растворимой въ водѣ, изъ мифилилина; это самый важный предметъ на выставкѣ по отдѣлу анилиновыхъ красокъ. За тѣмъ интересны были шкафы гг. *Usèbe*, *Coblenz*, *Vedles*, *Casthelaz*. Въ Германіи: *Mester Lucius*, въ *Hoechst à Main*, *Scheining*, въ Берлинѣ, *Knosp*, въ Штутгардѣ. Англія, Швейцарія и Сосдиненные Штаты имѣли шкафы съ красками изъ каменнаго угля, заслуживающими вниманія.

Почитаемъ нелишнимъ сдѣлать краткій очеркъ фабричныхъ производствъ анилина и всѣхъ болѣе важныхъ красокъ изъ него, равно и нѣкоторыхъ красокъ изъ другихъ продуктовъ перегонки каменнаго угля; при этомъ мы будемъ пользоваться описаніями патентованныхъ способовъ и свѣдѣніями, собранными нами при посѣщеніи фабрикъ въ различныхъ мѣстностяхъ. Замѣтимъ вообще, что эти фабрики не требуютъ особенныхъ механическихъ устройствъ, но имъ нуженъ просторъ и вода въ обиліи. Для фабрики, вырабатывающей розанилинъ, при посредствѣ мышьяковой кислоты, необходимо удобство удаленія отбросовъ, содержащихъ мышьякъ.

Въ немногихъ словахъ напомнимъ тѣ химическія данныя, на которыхъ основаны всѣ производства надъ каменноугольнымъ масломъ.

На газовыхъ заводахъ, при добываніи свѣтильнаго газа изъ каменнаго угля, собираются въ холодильномъ снарядѣ вода и много жидкаго дегтя; этотъ деготь подвергается перегонкѣ, при-



чемъ между температурою начала кипѣнія и температурою 250—260° Ц. получается маслообразная жидкость и немного аммиачной воды; при болѣе сильномъ разогрѣваніи остатка идетъ густая масса, подобная гусиному или вообще полужастывшему жиру, въ которой содержится много твердыхъ веществъ въ смѣси съ маслянистыми. Первый перегонъ состоитъ преимущественно изъ жидкихъ углеводородовъ, нерастворимыхъ въ водѣ, изъ слабыхъ кислотъ: фенола, крезола, растворимыхъ въ ѣдкихъ щелочахъ (кали, натрѣ); къ этимъ главнымъ составнымъ частямъ примѣшано бываетъ обыкновенно немного твердаго углеводорода, нафталина и около 1 % органическихъ щелочей, растворимыхъ въ кислотахъ, въ числѣ коихъ и анилинъ. Эту смѣсь можно прямо подвергнуть дробной перегонкѣ или отдѣлить отъ нея сначала щелочи посредствомъ небольшого количества кислоты соленой или сѣрной, а также и фенолъ (и крезолъ) крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго натра (40 %). Малое количество щелочей не имѣетъ вліянія на производство красокъ изъ каменноугольнаго масла, поэтому для отдѣленія ихъ рѣдко предпринимается операція промывки масла кислотами; отнятіе же фенола (и крезола), содержащагося въ значительномъ количествѣ въ маслѣ, представляетъ выгоду, состоящую въ томъ, что изъ масла, лишеннаго фенола, легче отдѣляется нафталинъ, что промывка масла растворомъ ѣдкаго натра даетъ водную жидкость, изъ которой легко получается довольно цѣнный продуктъ — фенолъ, и наконецъ масло, очищенное отъ фенола, легче дробится при перегонкѣ. Жидкіе углеводороды, содержащіеся въ маслѣ, отличаются другъ отъ друга температурою кипѣнія и удѣльнымъ вѣсомъ; большая часть изъ нихъ легче воды, остальные тяжеле.

Въ маслѣ иногда находятся углеводороды, кипящіе ниже 80° Ц., но количество ихъ всегда очень незначительно и они не представляютъ въ нашемъ дѣлѣ никакого интереса. Углеводородъ, кипящій при 80° Ц. (или собственно при 78° Ц. подъ давленіемъ 728 мм.), названъ бензоломъ или бензиномъ ( $C_6H_6$ ); онъ содержится обыкновенно въ значительномъ количествѣ въ маслѣ; названіе свое получилъ отъ того, что кислота роснаго ладана — Бензоѣ — бензойная кислота, распадается при перегонкѣ съ ѣдкою известью на углекислоту и этотъ углеводородъ: слога *бенз*, отъ бензойной и *ол* отъ *oleum* масло, маслообразная жидкость, Второй углеводородъ, находящійся въ каменноугольномъ маслѣ.

кипитъ при  $110^{\circ}$  Ц. ( $C_7H_8$ ), это толуоль; бальзамъ толу даетъ его при перегонкѣ; вотъ откуда названіе. Третій углеводородъ кипитъ при  $140^{\circ}$  Ц.; это ксилоль отъ  $\xi\lambda\omicron\nu$  дерево; потомъ слѣдуетъ кумоль (изокумоль), кипящій при  $170^{\circ}$  и цимоль (?) при обыкновенной температурѣ твердый и кипящій при  $179,5^{\circ}$  Ц., названіе отъ эфирнаго масла римскаго тмина *Cimimum ciminum*, изъ котораго можно получить эти углеводороды. Въ маслѣ, кажется, есть еще другіе, жидкіе углеводороды, кипящіе и при болѣе высокихъ температурахъ, но они мало изслѣдованы и, начиная уже съ кумола, въ дѣлѣ производства красокъ не имѣютъ еще значенія. Замѣтимъ только, что такихъ веществъ, которыхъ бы температура кипѣнія лежала между температурой кипѣнія перечисленныхъ нами тѣлъ, въ маслѣ не замѣчено. Правда, что углеводороды, кипящіе при высокихъ температурахъ, переходятъ съ углеводородами, кипящими при температурахъ низкихъ; этимъ свойствомъ обладаютъ и другія тѣла, содержащіяся въ маслѣ и имѣющія высокія точки кипѣнія, каковы: феноль, кипящій при  $182^{\circ}$  Ц. и особенно нафталинъ; послѣдній кипитъ при  $212^{\circ}$  Ц. (или  $220^{\circ}$  Ц.), а переходитъ въ небольшомъ количествѣ даже и съ бензоломъ; въ твердомъ видѣ онъ довольно легко улетучивается и при обыкновенной комнатной температурѣ. Освободить совершенно жидкіе углеводороды отъ этаго твердаго не совсѣмъ легко; пониженіе температуры можетъ быть употреблено съ большою пользою для углеводородовъ, незастывающихъ при низкой температурѣ, но и въ сильномъ холодѣ весь нафталинъ не отдѣляется; замѣтимъ, впрочемъ, что это обстоятельство не представляетъ особеннаго неудобства въ нашемъ дѣлѣ, потому что малое количество нафталина, которое можетъ остаться въ жидкомъ углеводородѣ, не имѣетъ вліянія при производствѣ красокъ. Послѣ того, какъ подробное изслѣдованіе состава масла, основанное преимущественно на дробной перегонкѣ, показало постоянство температуръ кипѣнія составныхъ частей его, легко было, для отдѣленія изъ масла содержащихся въ немъ жидкихъ углеводородовъ, примѣнить извѣстный способъ перегонки съ подогревными сосудами, помѣщаемыми между перегоннымъ кубомъ и холодильникомъ. Въ послѣднее время предложень сварядъ, состоящій изъ перегоннаго куба съ шлемомъ въ видѣ стоящаго цилиндра, который сообщается съ первымъ изъ 3-хъ или 4-хъ промежуточныхъ сосудовъ, соединенныхъ между собою послѣдова-



тельно 1-й со 2-мъ, 2-й съ 3-мъ и т. д. и заключенныхъ въ ящикѣ, наполняющемся водою, или другою жидкостью (напр. растворомъ хлористаго кальція), съ тѣмъ, чтобы легко было держать всѣ сосуды въ ящикѣ при постоянной температурѣ; послѣдній изъ ряда сосудовъ соединенъ съ холодильникомъ. Если наполнимъ ящикъ водою и будемъ держать температуру этой воды не выше  $80^{\circ}$ , то очевидно, что въ холодильникъ пойдутъ пары тѣла, кипящаго не выше  $80^{\circ}$ . Если, за тѣмъ, при этой температурѣ въ ящикѣ уже ничего не выходитъ изъ холодильника, то температуру повышаютъ и, если нужно имѣть масло, кипящее выше температуры кипѣнія воды, напр. около  $130^{\circ}$  Ц., то наливаютъ въ ящикъ жидкость, кипящую выше этой температуры, и разогреваютъ ее до  $130^{\circ}$  Ц., причѣмъ въ холодильникъ пойдетъ паръ тѣла, кипящаго не выше  $130^{\circ}$ , и если всѣ вещества, кипящія ниже этой температуры, были предварительно уже отдѣлены перегонкою при температурѣ градусовъ во  $120—125$  въ ящикѣ, то изъ холодильника пойдетъ только жидкость, кипящая при  $130^{\circ}$ , или очень близко около того. При посредствѣ снарядовъ, подобныхъ описанному, легко получаютъ довольно чистые углеводороды каменноугольнаго масла. На выставкѣ можно было видѣть таковыя напр. у Demuth, въ Англіи и у Courier, во Франціи; у послѣдняго приготовлены двѣ жидкости: одна, подъ названіемъ толуэнъ, кипящая при  $110^{\circ}$  Ц., и другая, подъ названіемъ ксиленъ, кипящая при  $133^{\circ}$  Ц.

Бензолъ, перешедшій при  $80^{\circ}$ , можетъ быть еще болѣе очищенъ замораживаніемъ. Чистый, онъ твердъ при  $5^{\circ}$  Ц., охлаждая смѣсь съ другими углеводородами каменноугольнаго масла градусовъ до 10-ти или болѣе, онъ кристаллизуется изъ смѣси; сливая жидкость и прожимая твердую массу на холоду, за тѣмъ, расплавляя ее и опять подвергая раза два тѣмъ же операціямъ, получаемъ очень чистый бензолъ, который кипитъ и почти весь переходитъ при означенной выше температурѣ. Вторичною перегонкою и уловленіемъ жидкости, переходящей только при  $80^{\circ}$  Ц., въ отдѣльный приѣмникъ, получаемъ его возможно-чистымъ. Другіе жидкіе углеводороды, отдѣляемые при посредствѣ указаннаго выше снаряда, или прямою перегонкою между опредѣленныхъ температуръ, могутъ быть очищаемы новою перегонкою, при которой будутъ уловляться въ отдѣльные приѣмники продукты, переходящіе или при указанныхъ температурахъ ихъ кипѣнія, или при температурахъ, мало отъ нихъ разнящихся (на  $1^{\circ}$  или  $2^{\circ}$  напр.).

Если сравним между собою температуры кипѣній перечисленныхъ нами выше углеводовъ, начиная съ бензола, кипящаго при самой низкой температурѣ, и переходя постепенно до кумола, то замѣтимъ, что разница ихъ температуръ кипѣнія, при переходѣ отъ одного къ другому, почти одинакова, именно: 30°C. Изслѣдуя составъ этихъ углеводовъ, находимъ, что и разница состава ихъ тоже одинакова; именно: обозначая 12 вѣсовыхъ частей углерода чрезъ С, одну вѣсовую часть водорода чрезъ Н, увидимъ, что составъ всякаго изъ нихъ отъ предъидущаго отличается на  $\text{CH}_2$ . Составъ бензола, при указанномъ значеніи С и Н, изобразится знакомъ  $\text{C}_6\text{H}_6$ , выражающимъ, что въ немъ на шесть разъ двѣнадцать, т. е. на 72 вѣсовыхъ части углерода содержится  $6 \times 1 = 6$  вѣсовыхъ частей водорода; составъ толуола изобразится знакомъ  $\text{C}_7\text{H}_8$ , составъ ксилола  $\text{C}_8\text{H}_{10}$ , составъ кумола  $\text{C}_9\text{H}_{12}$ , составъ цимола  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ . Всѣ эти углеводороды, при подобіи состава, обладаютъ многими подобными свойствами, или отношеніями къ нѣкоторымъ тѣламъ; такъ напр. въ этихъ углеводородахъ, на мѣсто опредѣленнаго количества водорода, могутъ быть поставлены нѣкоторые элементы, или даже цѣлыя группы, составленныя изъ различныхъ элементовъ, наприм. хлоръ, бромъ и группа азотной кислоты, состоящая изъ 14 азота и 32 кислорода; если N означаетъ 14 вѣсовыхъ частей азота, O — 16 вѣсовыхъ частей кислорода, то знакъ группы будетъ  $\text{NO}_2$ ; такъ изъ бензола  $\text{C}_6\text{H}_6$  могутъ быть приготовлены тѣла состава:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$   $\text{Cl}$  означаетъ 35,5 вѣс. частей хлора и изъ другихъ углеводовъ каменноугольнаго масла, подобныя же соединенія, соответствующія по составу соединеніямъ изъ бензола  $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$ ,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$  и проч.

Въ производствѣ красокъ изъ каменноугольнаго масла важны тѣла, содержащія группу азотной кислоты; ихъ можно назвать нитротѣлами; такъ, тѣла изъ бензола будутъ называться однонитробензолъ, или просто нитробензолъ ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ), дунитробензолъ ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ ) и проч.

Азотная кислота различной крѣпости и смѣсь азотной кислоты съ сѣрною превращаютъ углеводороды въ нитротѣла; дѣйствіе азотной кислоты неодинаково на всѣ углеводороды: одни нитрируются легче, другіе труднѣе; нѣкоторые превращаются частію въ продукты окисленія. Чѣмъ крѣпче азотная кислота, тѣмъ сильнѣе ея дѣйствіе; но одна и та же азотная кислота, при однихъ и тѣхъ же условіяхъ, т. е.



взятая въ одинаковомъ количествѣ при одинаково сильномъ и одинаково продолжительномъ разогрѣваніи, дѣйствуя на одни углеводороды, только нитрируетъ ихъ, а дѣйствуя на другіе, даетъ и нитротѣла и продукты окисленія, такъ что нитрированіе смѣсей различныхъ углеводородовъ не всегда дѣлается удобно и безъ потери; можетъ случиться, что одинъ углеводородъ въ смѣси, при дѣйствіи азотной кислоты опредѣленной крѣпости и при извѣстныхъ условіяхъ, не весь подвергается нитрированію, между тѣмъ какъ другой превращается уже въ продукты окисленія.

Употребляя смѣсь азотной кислоты съ сѣрною, не должно упустать изъ виду, что и послѣдняя кислота дѣйствуетъ тоже съ различной энергіей на углеводороды.

Для производства анилиновыхъ красокъ нитрируютъ преимущественно смѣси бензола съ толуоломъ, содержащія только малыя количества высшихъ углеводородовъ; изслѣдуя дѣйствіе азотной кислоты на бензолъ и толуолъ въ отдѣльности, легко замѣтить, что дѣйствіе ея на эти два тѣла неодинаково: слабая азотная кислота вовсе не дѣйствуетъ на бензолъ; онъ хорошо нитрируется азотною кислотою, которой удѣльный вѣсъ приближается къ 1,45 и чѣмъ крѣпче кислота, тѣмъ нитрированіе идетъ лучше; содержаніе азотно-азотистаго и азотистаго ангидридовъ въ азотной кислотѣ облегчаетъ дѣйствіе ея на бензолъ, не усложняя ощутительнымъ образомъ реакціи. Бензолъ растворяется въ крѣпкой азотной кислотѣ краснымъ цвѣтомъ; цвѣтъ этотъ скоро пропадаетъ; если взято не очень мало бензола на большое количество кислоты, то смѣсь разогрѣвается сильно. Чтобы наблюдать явленіе дѣйствія азотной кислоты на бензолъ, нужно азотную кислоту уд. вѣса не ниже 1,45 (лучше дымящую) налить въ реторту и пустить въ нее бензолъ тонкою струею (напр. черезъ стеклянную трубку, вытянутый конецъ которой погруженъ въ кислоту); приливъ его немного, нужно остановить притокъ и подождать, пока красный цвѣтъ пропадетъ, потомъ прибавить еще и т. д. пока дойдемъ до того, что смѣсь сильно разогрѣется и бензолъ будетъ растворяться въ ней, не производя окрашиванія, тогда можно увеличить притокъ бензола; дѣйствіе пойдетъ довольно равномерно; на поверхности смѣси будетъ происходить вскипаніе, отдѣлится красный паръ, часть углеводорода улетучится безъ измѣненія, наконецъ жидкость замутится и станетъ раздѣляться на два слоя; тогда нужно остановить притокъ бензола; появившаяся

ся мутность указывает на то, что азотная кислота ослабѣла и не можетъ болѣе дѣйствовать на бензолъ. Подогрѣвая теперь смѣсь снаружи, пока муть пропадетъ, и выливъ ее за тѣмъ въ воду, отдѣлимъ нитробензолъ въ видѣ желтаго масла, обѣдающаго на дно въ промывной жидкости и весьма мало въ ней растворимаго. Если дѣйствіе азотной кислоты на бензолъ не было долго поддерживаемо розогрѣваніемъ извнѣ, то и при значительномъ избыткѣ ея и при наибольшей крѣпости, получится лишь одинъ нитробензолъ и весьма немного посторонняго продукта, окрашивающаго воду въ желтый цвѣтъ. Замѣтимъ, что смѣсь азотной кислоты съ сѣрною, при разогрѣваніи, легко превращаетъ бензолъ въ динитробензолъ.

Дѣйствіе азотной кислоты на толуоль сопровождается почти тѣми же явленіями, но оно гораздо сильнѣе, такъ что, при крѣпкой кислотѣ и при сильномъ разогрѣваніи, значительное количество толуола нитрируется и окисляется вмѣстѣ и превращается въ нитродрациловую кислоту ( $C_7H_5(NO_2)O_2$ ), постороннихъ продуктовъ желтаго цвѣта образуется гораздо болѣе, чѣмъ при дѣйствіи азотной кислоты на бензолъ. Сравнивъ дѣйствіе сѣрной кислоты на бензолъ и на толуоль въ отдѣльности, увидимъ, что на послѣдній дѣйствуетъ сѣрная кислота при такихъ условіяхъ, относительно ея крѣпости и температуры, при какихъ на бензолъ она не оказываетъ никакого дѣйствія; слѣдовательно, если будемъ дѣйствовать азотною кислотою, или смѣсью азотной кислоты съ сѣрною, на смѣсь бензола съ толуоломъ, то, при соблюденіи всѣхъ предосторожностей, легко можетъ вмѣстѣ съ однонитробензоломъ и однонитротолуоломъ образоваться немалое количество нитродрациловой кислоты и желтыхъ продуктовъ. Въ фабричномъ дѣлѣ, когда берутъ смѣсь, содержащую около 60 % бензола и около 40 % толуола (т. е. почти двѣ частички бензола съ одною частичкою толуола) получается обыкновенно отъ 130 до 135 частей нитротѣль изъ 100 частей смѣси, а слѣдовало бы получить 154 части: потери много; она преимущественно падаетъ на толуоль и въ промывной, водной жидкости находятъ много нитродрациловой кислоты. Принимая въ соображеніе только упомянутое обстоятельство, казалось бы выгоднѣе нитрировать отдѣльно довольночистый бензолъ и такой же толуоль; но, сколько извѣстно, въ техникѣ этаго еще не принято.

Для нитрирования смѣсей углеводородовъ, вмѣсто крѣпкой азотной кислоты чистой, часто находятъ выгоднѣе брать или смѣсь дымящейся азотной кислоты съ крѣпкою сѣрною: на 12 частей бензола 13 частей азотной кислоты и 8 частей сѣрной,—или смѣсь азотной кислоты, удѣльнаго вѣса около 1,38, съ крѣпкой сѣрной кислотой; здѣсь обыкновенно полагается 1 часть азотной кислоты на 2 части сѣрной; впрочемъ, это отношеніе количествъ двухъ кислотъ опредѣляется количествомъ воды, содержащейся въ нихъ \*).

При кипяченіи углеводородовъ съ очень крѣпкой азотной кислотой, или со смѣсью азотной кислоты съ сѣрною, образуется тѣмъ болѣе динитротѣль, чѣмъ 1) крѣпче взята азотная кислота, 2) чѣмъ, въ извѣстныхъ предѣлахъ, будетъ взято больше сѣрной кислоты, 3) чѣмъ во время реакціи была выше температура и 4) чѣмъ продолжительнѣе она дѣйствовала.

Нитробензолъ жидокъ, кипитъ при  $205^{\circ}\text{Ц.}$ , подъ давленіемъ 730 мм.; нитротолуолъ (жидкій) кипитъ около  $238^{\circ}\text{Ц.}$ ; удѣльный вѣсъ нитробензола при  $15^{\circ}=1,209$ , удѣльный вѣсъ нитротолуола при  $16^{\circ}=1,180$ .

Указанія удѣльнаго вѣса могутъ имѣть свое значеніе въ техникѣ для приблизительнаго опредѣленія количествъ того и другаго нитротѣля въ смѣси ихъ.

Всѣ нитротѣля, подъ вліяніемъ возстановляющихъ дѣятелей, каковы тѣля, легко отдающія водородъ, и всѣ легко-окисляемые металлы, превращаются въ амино-тѣля, которыхъ составъ произведемъ изъ состава соотвѣтствующихъ нитротѣль, поставивъ  $\text{H}_2$  на мѣсто  $\text{O}_2$  въ группѣ  $\text{NO}_2$ ; такъ изъ нитробензола образуется анилинъ и составъ его выразится знакомъ или формулою  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ; изъ нитротолуола—толуидинъ, и составъ его выразится формулою  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2$ . Всѣ почти продукты возстановленія нитроуглеводородовъ содержатся во многихъ отношеніяхъ подобно амміаку; они соединяются съ кислотами какъ амміакъ и даютъ со-

---

\*) Разсчегъ дѣлается такъ: сѣрная кислота, имѣющая удѣльный вѣсъ 1,85 и отвѣчающая составу  $\text{SH}_2\text{O}_4$  ( $\text{S}=32$  вѣс. част. сѣры) можетъ отнять количество воды  $= \text{H}_2\text{O}$  отъ азотной кислоты; а для дѣйствія на углеводородъ нужна азотная кислота состава  $\text{NHO}_3$ , слѣдовательно на  $\text{NHO}_3 + \text{XH}_2\text{O}$ , возьмется  $\text{XSH}_2\text{O}_4$  или, если и сѣрная кислота содержитъ воду и составъ ея выражается знакомъ  $\text{SH}_2\text{O}_4 + \text{yH}_2\text{O}$ , то на  $\text{NHO}_3 + \text{XH}_2\text{O}$  возьмется сѣрной кислоты количество  $\text{Z}(\text{SH}_2\text{O}_4 + \text{yH}_2\text{O})$  такое, чтобы  $\text{Z} = \frac{\text{x}}{1 - \text{y}}$ .



ли, подобныя солямъ этой щелочи; ихъ называютъ органическими щелочами. Мы отдѣлили въ знакѣ, выражающемъ составъ этихъ тѣлъ, двѣ единицы водорода отъ остальныхъ; такое отдѣленіе имѣетъ свое значеніе: оно указываетъ, что каждая изъ этихъ единицъ Н легко можетъ быть замѣщена или одною изъ группъ, стоящихъ передъ  $\text{NH}_2$  въ написанныхъ формулахъ, или и другими группами, напримѣръ, углеводородными группами и группами кислотъ, такъ что существуютъ тѣла состава  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ ;  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ ;  $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_7\text{H}_7)\text{NH}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3\text{O.NH}$ , и проч. \*).

Всѣ эти тѣла имѣютъ свойства или амміака, или тѣлъ, отъ него производныхъ; ихъ можно разсматривать какъ амміакъ, въ которомъ нѣсколько единицъ Н замѣщено углеводородными группами. Подъ вліяніемъ нѣкоторыхъ углеводородныхъ группъ, становящихся обыкновенно на мѣсто не одной единицы водорода, а двухъ или болѣе, происходятъ соединенія, которыхъ частички образуются чрезъ удвоеніе или утроеніе частичекъ предъидущихъ такъ мы имѣемъ въ розавилинѣ, главной краскѣ изъ каменноугольнаго масла, тѣло, котораго составъ частички долженъ выразиться знакомъ  $(\text{C}_6\text{H}_4)''$ .  $(\text{C}_7\text{H}_6)''$ .  $\text{N}_3\text{H}_3$ ; (двѣ черты надъ скобкою означаютъ, что группа въ скобкахъ становится на мѣсто двухъ единицъ водорода); слѣдовательно частичка этаго тѣла происходитъ изъ трехъ частичекъ амміака  $\text{N}_3\text{H}_9$ , чрезъ замѣщеніе въ этой утроенной частичкѣ двухъ атомовъ водорода группою  $(\text{C}_6\text{H}_4)''$  и еще четырехъ атомовъ водорода двумя группами  $(\text{C}_7\text{H}_6)''$ ; остальные три атома водорода въ частичкѣ тѣла могутъ, въ свою очередь, быть замѣщаемы группами, становящимися на мѣсто одного атома водорода или многихъ, — одноатомными или многоатомными группами, какъ ихъ называютъ обыкновенно. Многоатомныя группы, входящія въ составъ новой частицы, сплоченной изъ нѣсколькихъ простѣйшихъ частицъ, будутъ представлять ту связь, которая держитъ вмѣстѣ сплоченныя частицы и не позволяетъ имъ распастись. Такъ двуатомная частица, замѣнивъ одинъ атомъ водорода въ одной частицѣ амміака и одинъ атомъ водорода въ другой, будетъ держать въ связи эти двѣ частицы амміака; чтобы раздѣлиться, имъ нужно разорвать двуатомную группу или заставить ее перемѣститься такъ, чтобы она замѣщала два

\*) Группа  $\text{C}_2\text{H}_5$  принадлежитъ обыкновенному винному спирту, группа  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  — уксусной кислотѣ.

атома водорода въ одной частицѣ амміака. Составъ фенола, вещества, находящагося въ каменноугольномъ маслѣ и имѣющаго большое значеніе въ красильномъ дѣлѣ, выражаютъ формулою  $C_6H_5$ . Но и, слѣдовательно, предполагаютъ, что въ этомъ веществѣ такая же углеводородная группа соединена съ остаткомъ воды  $HO$ , какая въ анилинѣ соединена съ остаткомъ амміака  $NH_2$ ; многія реакціи и особенно та, по которой изъ фенола и амміака при повышенной температурѣ происходитъ анилинъ и вода  $C_6H_5 \cdot HO + NH_3 = H_2O + C_6H_5 \cdot NH_2$  подтверждаютъ предложенную формулу фенола.

Краски изъ каменноугольнаго масла, которыми можно окрасить, кажется, во всевозможные цвѣта и оттѣнки, представляемые природою, мы раздѣлимъ на нѣсколько отдѣловъ: въ первый отдѣлъ поставимъ краску, окрашивающую въ краснорозовые цвѣта, называемую розанилиномъ и фуксиномъ; она самая важная въ техникѣ по огромному потребленію, обусловливаемому какъ пріятностію оттѣнковъ матерій, ею окрашенныхъ, такъ и тѣмъ еще, что изъ нея приготавливаютъ многія другія краски; сюда же отнесемъ и менѣе важныя красныя краски различныхъ тоновъ и оттѣнковъ. Второй отдѣлъ будутъ составлять краски синія, третій—фіолетовыя, четвертый—зеленыя, пятый, наконецъ, всѣ прочія, сколько-нибудь замѣчательныя анилиновыя краски (и нѣкоторыя къ нимъ близкія) различныхъ цвѣтовъ: красныя, синія, желтыя, коричневыя, черныя и сѣрыя.

Все, что можно сказать вообще о составѣ этихъ красокъ, займетъ только нѣсколько строкъ, если приводить одни лишь положительно установленные, конечные выводы изъ точныхъ изслѣдованій.

Мы видѣли, что составъ розанилина выражаютъ формулою  $(C_6H_4)''(C_7H_6)_2''N_3H_3$ ; анализъ показалъ, что процентное содержаніе углерода, водорода и азота въ розанилинѣ отвѣчаетъ этой формулѣ; группировка элементовъ, предполагаемая ею, подтверждается опытомъ приготовленія розанилина\*) и составомъ продуктовъ, получаемыхъ изъ него, наприм. продуктовъ замѣщенія въ немъ 3-хъ водорода тремя углеводородными одноатомными группами.

\*) Въ реакціи должны участвовать 2 частицы толуидина и одна анилина подъ влияніемъ вещества, отнимающихъ водородъ:  $C_6H_5NH_2 + 2[C_7H_7 \cdot NH_2] = (C_6H_4)''(C_7H_6)_2''N_3H_3 + 6H$ .

Розанилинъ трудно растворимъ въ водѣ; онъ осѣдаетъ въ соединеніи съ одною частицею воды изъ раствора солей, при смѣшеніи ихъ съ щелочными щелочами (напр. съ кали, натромъ или известью). Цвѣтомъ онъ бѣлъ, въ спиртѣ растворяется въ красную жидкость, съ кислотами вступаетъ въ различныя соединенія; такъ, одна частица его можетъ соединяться съ 1, 2 и 3-мя частицами одноосновной кислоты; соли, содержащія меньшее количество кислоты, труднѣе другихъ растворяются въ водѣ, лучше кристаллизуются изъ водныхъ растворовъ и онѣ-то составляютъ собственно краски. Больше другихъ употребляются соли уксусной, соленой и сѣрной кислотъ. Кристаллы ихъ отражаютъ цвѣтъ зеленый съ металлическимъ блескомъ, какъ крылья нѣкоторыхъ жуковъ, и просвѣчиваютъ краснымъ цвѣтомъ только въ очень тонкихъ кускахъ; въ водѣ и спиртѣ растворяются малиновокраснымъ цвѣтомъ, имѣютъ большую окрашивающую силу. Шерсть и шелкъ окрашиваются въ ихъ растворахъ прямо, безъ предварительныхъ приготовленій; хлопчатая бумага, ленъ и прочія растительныя волокна требуютъ особенныхъ подготовокъ. Соли съ избыткомъ кислотъ легче растворяются и въ сухомъ видѣ имѣютъ цвѣтъ буровато-желтый; растворы ихъ тоже желты. Соль дубильной кислоты (таннина) почти совершенно нерастворима въ водѣ и по внѣшнему виду очень похожа на карминный лакъ.

Дѣйствіемъ восстанавливающихъ веществъ растворы розанилина и солей его обезцвѣчиваются; это зависитъ оттого, что розанилинъ переходитъ въ бѣлую щелочь левканилинъ; соли ея бѣлы, сама она трудно растворяется въ водѣ, по составу отъ розанилина отличается избыткомъ двухъ атомовъ водорода; окисляющія вещества превращаютъ левканилинъ опять въ розанилинъ. Прибавимъ, что изъ остатковъ отъ приготовленія розанилина получается особенная щелочь — хризанилинъ, составъ которой отличается отъ состава розанилина недостаткомъ двухъ атомовъ водорода.

Разгорячая розанилинъ съ анилиномъ или толуидиномъ, получаютъ тѣла, которыхъ составъ производится изъ состава розанилина чрезъ замѣщеніе въ послѣднемъ трехъ атомовъ водорода (при N) тремя группами анилина  $3(C_6H_5)$  или толуидина  $3(C_6H_4)$ . Соли этихъ тѣлъ будутъ синія анилиновые краски, растворимыя легко только въ спиртныхъ жидкостяхъ. При дѣйствіи крѣпкой сѣрной кислоты они, подобно индиго, даютъ сложныя

сѣрноорганическія кислоты, которыя растворимы въ водѣ и употребляются какъ синія краски. Нерастворимыя въ водѣ краски, при дѣйствіи возстановляющихъ веществъ на ихъ спиртные растворы, принимаютъ въ свой составъ, подобно розанилину, два атома водорода и даютъ соотвѣтствующія левканилину бѣлыя вещества. Изъ спиртнаго раствора синей краски амміакъ осаждаетъ щелочи (трифенилрозанилинъ, или тритолуилрозанилинъ) въ соединеніи съ одной частицей воды; осадки эти бѣлы.

Разгорячая розалинъ съ іодистыми соединеніями спиртныхъ группъ: виннаго, древеснаго (мефиловаго) или сивушнаго (амиловаго) спирта, получаемъ тѣла, происходящія изъ розанилина чрезъ замѣщеніе въ немъ 3 атомовъ водорода (при N) тремя спиртными группами. Тѣла эти будутъ фіолетовыя анилиновыя краски. Краски того же цвѣта и, кажется, тѣхъ же свойствъ, образуются прямо изъ мефиланилина (анилина, въ которомъ 1 атомъ водорода замѣщенъ группою мефиловаго спирта.  $C_6H_5$ ), при такихъ условіяхъ, при которыхъ онъ можетъ лишиться части своего водорода. Тождественны эти краски съ предъидущими или нѣтъ—до сихъ поръ еще не рѣшено; замѣтимъ только, что группа бензола чрезъ замѣщеніе въ ней 1 атома водорода группою мефила, переходитъ въ группу толуола  $C_6H_5 + CH_3 = C_7H_7 + H$ , а изъ этаго видна возможность образованія изъ мефиланилина веществъ, имѣющихъ составъ трифенил- и тритолуил-розанилина.

Прямымъ дѣйствіемъ окисляющихъ веществъ на анилинъ получаютъ еще особенныя фіолетовыя краски, называемыя обыкновенно анилиновымъ пурпуромъ; составъ ихъ отличенъ отъ состава предъидущихъ и не опредѣленъ еще окончательно. Перкинъ изъ раствора продажнаго анилиноваго пурпура отдѣлилъ ѣдкимъ кали особенную щелочь—мовеинъ (она столь сильна, что разлагаетъ соли амміака и соединяется легко съ углекислотою), составъ которой  $C_{27}H_{24}N_4$ ; фіолетовыя краски, получаемыя чрезъ окисленіе анилина въ водныхъ растворахъ, при невысокихъ температурахъ (не выше  $100^\circ$ ) суть соли этой щелочи; пурпуръ—собственно сѣрнокислая соль. Есть еще сортъ фіолетовыхъ анилиновыхъ красокъ; это—смѣси синей съ красною, получаемыя тѣмъ же путемъ, какъ и синія, только въ томъ случаѣ, когда процессъ будетъ остановленъ прежде, чѣмъ весь розанилинъ измѣнится и превратится въ трифенил- или тритолуил-розанилинъ. Замѣтимъ, что такая фіолетовая краска образуется и при разгоряченіи ( $180^\circ$



—200°) розанилина съ феноломъ. Краски послѣдняго сорта бываютъ различныхъ оттѣнковъ, смотря по тому, сколько разъ ихъ промывали соленою кислотою; эта кислота, растворя неизмѣнившійся розанилинъ, отнимаетъ и красный оттѣнокъ и наконецъ оставляетъ чистую синюю краску (трифенил- или тритолуил-розанилинъ), въ кислотахъ почти нерастворимую.

Составъ зеленыхъ красокъ, происходящихъ изъ розанилина при дѣйстви алдегида, или іодистыхъ соединенийъ спиртовыхъ группъ, и составъ красокъ другихъ цвѣтовъ еще мало изслѣдованъ. При описаніи каждой краски въ отдѣльности будетъ упомянуто о томъ, что извѣстно и въ отношеніи состава ея. Всѣ анилиновые или каменноугольныя краски, подобно розанилину, окрашиваютъ животныя волокна, шелкъ, шерсть прямо; растительныя же: бумагу, ленъ и проч.— при посредствѣ протравъ или фиксирующихъ веществъ.

Анилинъ полученъ въ первый разъ изъ краски индиго, которую даютъ намъ многія растенія, между прочимъ, *indigofera anil*, откуда и названіе *anilin*. Щелочь эта находится въ каменноугольномъ маслѣ въ количествѣ, рѣдко достигающемъ одного процента; она образуется при многихъ реакціяхъ, преимущественно съ тѣлами, происходящими изъ бензола и толуола. Изъ всѣхъ источниковъ полученія анилина въ техникѣ служитъ только бензолъ каменноугольнаго масла; изъ всѣхъ способовъ приготовленія употребляется только способъ возстановленія нитробензола дѣйствіемъ металловъ: желѣза или цинка; замѣтимъ, что возстановленіе нитротѣла въ присутствіи кислотъ, соленою (сѣрной), уксусной, можетъ быть произведено металлами: желѣзомъ, цинкомъ, оловомъ; первые два металла возстановляютъ нитротѣла и безъ кислотъ, въ присутствіи только воды, при температурѣ кипѣнія послѣдней. На заводахъ употребляютъ преимущественно желѣзо съ уксусною кислотою.

Чистый анилинъ кипитъ при 188° Ц. подъ давленіемъ 730 м.м.; 1 часть его растворяется въ 31,15 ч. воды при 22° Ц.; удѣльный вѣсъ его = 1,020 при 16°; въ спиртѣ, эфирѣ, каменноугольномъ маслѣ, онъ легко растворимъ; съ кислотами даетъ растворимыя въ водѣ и хорошо кристаллизующіяся соли. Чистый толуидинъ, получаемый изъ толуола тѣмъ же путемъ, которымъ анилинъ получается изъ бензола, твердъ при температурѣ ниже 45° Ц., выше—жидокъ, кипитъ при 205°-206°Ц.; удѣльный вѣсъ

его между 1,001 и 1,002. (Ксилолъ, кумоль и цимоль даютъ точно также щелочи ксилидинъ, кумидинъ, цимидинъ).

Въ техникѣ для добыванія красокъ рѣдко употребляютъ чистыя щелочи, а чаще разныя смѣси ихъ, которыя въ торговлѣ носятъ тоже названіе анилина. Такія смѣси приготавливаютъ прямо изъ соотвѣтствующихъ, опредѣленныхъ смѣсей углеводовъ: ихъ нитрируютъ, превращаютъ въ смѣси щелочей и эти послѣднія сортируютъ по приблизительному содержанію въ нихъ той или другой щелочи, руководствуясь температурою кипѣнія.

Въ продажѣ находимъ различныя сорта каменноугольнаго масла подъ названіемъ бензола или бензина: одинъ есть продуктъ перегонки, перешедшій до  $100^{\circ}\text{Ц.}$ , другой до  $110^{\circ}\text{Ц.}$ , третій до  $120^{\circ}\text{Ц.}$ , четвертый, перегоняющійся между  $90^{\circ}\text{Ц.}$  и  $110^{\circ}\text{Ц.}$ , пятый, наконецъ, перегоняющійся между  $100^{\circ}\text{Ц.}$  и  $150^{\circ}\text{Ц.}$ ; первые четыре называются иногда легкимъ бензиномъ, послѣдній — тяжелымъ. Смѣси щелочей, приготавливаемые изъ этихъ бензиновъ, дали, при изслѣдованіи, слѣдующіе результаты: основываясь на нерастворимости сѣрнокислой анилиновой соли и на растворимости сѣрнокислой толуидиновой соли въ эфирѣ, получилось въ смѣси щелочей изъ бензина, кипящаго до  $100^{\circ}$ —90 % анилина, 5 % толуидина и 5 % воды, бензола и смѣси органическихъ щелочей, растворимыхъ довольно легко въ водѣ и перегоняющихся до  $180^{\circ}$ , — большею частію около  $133^{\circ}\text{Ц.}$  При перегонкѣ эта смѣсь дала 5 % перегонка ниже  $135^{\circ}\text{Ц.}$ ; 92 % между  $180^{\circ}$ — $188^{\circ}\text{Ц.}$ ; 3 % около  $200^{\circ}\text{Ц.}$  Смѣсь щелочей изъ бензина, кипящаго между 100 и  $150^{\circ}$  (основываясь на нерастворимости щавелево-толуидиновой соли и на растворимости щавелево-анилиновой и другихъ щавелевокислыхъ щелочей, получаемыхъ изъ углеводовъ, кипящихъ труднѣе толуола), оказалась содержащею 70 % толуидина и 27 % щелочей, несодержащихъ анилина и кипящихъ между  $210^{\circ}$ — $220^{\circ}\text{Ц.}$ ; при перегонкѣ такая смѣсь щелочей дала 68 % до  $206^{\circ}$ ; 26 % между  $210^{\circ}$ — $215^{\circ}$  и 5 % остатка. Рейманъ \*), изслѣдованія котораго дали приведенныя нами числа относительно состава двухъ смѣсей щелочей, находятъ очень выгодною для приготвленія розанилина смѣсь, переходящую между  $180^{\circ}$ — $210^{\circ}$  и дающую при кипѣніи результатъ, близкій къ слѣдующему: при  $180^{\circ}\text{Ц.}$ —6 %;  $185^{\circ}\text{Ц.}$ —4%; при

---

\*) Dingler's Journ. Ч. 185 р. 49 и пр.

190° Ц. — 55 %, при 195° Ц. — 14 %, при 200° Ц. — 10 %, при 205° Ц. — 5 %; остатокъ 5 %; слѣдовательно до 190° Ц. дающую 10 %, а до 200° Ц. уже 80 % перегона. Такая смѣсь составитъ, когда смѣшаемъ около 75-ти частей щелочей изъ бензола, перешедшаго до 100° съ 25 частями щелочей изъ бензола, перегоняющагося между 100° и 150°; она будетъ содержать около 3 частей анилина на 1 часть толуидина, и можетъ дать выходы краски до 38 % (?). Нѣкоторые заводы почитаютъ негодными и даже вредными для приготовленія розанилина всѣ примѣси анилина, переходящія ниже 180° Ц. и выше 205° Ц.; другіе же почитаютъ смѣсь нитротѣля, перегоняющуюся до 230° и дающую наиболѣе перегона между 215—225 очень выгодною для приготовленія красныхъ и фіолетовыхъ красокъ. Опыты лабораторные, въ маломъ видѣ, хотя и подтверждаютъ теоретическіе выводы изъ состава розанилина, которые показываютъ, что самыя большіе выходы его должна давать смѣсь изъ 2-хъ частичекъ толуидина и 1-ой частички анилина (около 2-хъ частей по вѣсу перваго и 1-ой части втораго); но въ фабричномъ дѣлѣ берутъ обыкновенно не столь опредѣленные смѣси и притомъ такія, которыя содержатъ, подобно смѣси, предлагаемой Рейманомъ, гораздо болѣе анилина, нежели 1 часть на 2 части толуидина. Такія смѣси даютъ выходы, колеблющіеся около 20 % розанилина и рѣдко достигающіе 25 %. Для приготовленія синей и фіолетовой красокъ изъ розанилина дѣйствиємъ анилина, при высокой температурѣ, выгоднѣе брать смѣсь анилиновую, начинающую кипѣть при 190° и дающую до 200° не болѣе 60 % перегона. Для приготовленія мексиканскаго анилина берутъ болѣе чистый анилинъ.

Гонка каменноугольнаго масла изъ дегтя каменнаго угля съ заводовъ свѣтильнаго газа производится обыкновенно на особенныхъ заводахъ. Здѣсь иногда прямо раздѣляются масла болѣе легкія, нежели вода и, слѣдовательно, плавающія на ней, отъ маслъ, болѣе тяжелыхъ и тонущихъ въ водѣ; иногда же берется и вся смѣсь вмѣстѣ, за исключеніемъ самой густой. Полученныя жидкости подвергаются вторичной дробной перегонкѣ или прямо, или по предварительномъ отнятій отъ нихъ фенола, и раздѣляются на сорты по температурамъ кипѣнія. Анилиновыя фабрики перерабатываютъ сорты маслъ, кипящіе не выше 150° Ц. Больше всего идетъ въ дѣло смѣсь, содержащая около 60 % бензола. Превращеніе этихъ маслъ, или бензоловъ, въ нитротѣля

производится дѣйствиємъ смѣси сѣрной кислоты съ азотною, въ стоячихъ чугунныхъ цилиндрахъ (аршина  $2\frac{1}{2}$  вышины и 1 аршинъ въ діаметрѣ). Такіе цилиндры, снабженные внутренними чугунными мѣшалками и имѣющіе чугунные же газоотводныя трубы, ставятъ рядомъ, вливаютъ въ нихъ определенное количество бензола и потомъ изъ другихъ чугунныхъ же, меньшихъ цилиндровъ, стоящихъ надъ первыми, пускаютъ въ бензолъ тонкую струю смѣси сѣрной кислоты съ азотною. При этомъ жидкость въ цилиндрахъ постоянно мѣшавъ, приводя въ движеніе помянутыя выше мѣшалки, а цилиндры снаружи охлаждають водою, вытекающею струйками изъ отверстій въ свинцовыхъ трубахъ, опоясывающихъ цилиндры. Количество прилитой кислотной смѣси, сравнительно съ количествомъ взятаго въ дѣло бензола, должно быть таково, чтобы какъ можно меньше образовалось динитротѣля, и какъ можно менѣе окислилось бы толуола, а для этаго нужно не только оставлять бензолъ въ избыткѣ, но еще и реакцію вести такъ, чтобы температура смѣси не повышалась слишкомъ. По окончаніи операціи перестаютъ мѣшавъ и черезъ нѣсколько времени (около  $\frac{1}{2}$  часа) спускаютъ изъ цилиндровъ черезъ трубки снизу, сначала ослабѣвшую кислоту, а потомъ и нитротѣля. Ослабѣвшую кислоту употребляютъ обыкновенно для дѣланія азотной кислоты изъ азотныхъ солей, наприм., хилійской селитры; нитротѣля промываютъ водою и въ особенномъ чугунномъ цилиндрѣ подвергаютъ дѣйствию разогрѣтаго водянаго пара, при чемъ въ приемникъ переходитъ смѣсь воды съ бензоломъ, который въ операцію былъ взятъ въ избыткѣ и не подвергся нитрированію. Оставшійся въ перегонномъ цилиндрѣ нитропродуктъ идетъ прямо въ обработку на анилинъ, или же сортируется перегонкою. Возстановленіе нитротѣля производится обыкновенно слѣдующимъ образомъ: около 500 кило (30 пудъ) ихъ вливаютъ въ чугунный цилиндръ (вмѣстимостію разъ въ 6-ть превосходящій объемъ обрабатываемой въ немъ смѣси), обложенный снаружи войлокомъ или обвитый соломой, для защищенія отъ охлаждения и снабженный мѣшалкою, газоотводною трубою и холодильникомъ; потомъ прибавляютъ такое количество уксусной кислоты определенной крѣпости, чтобы на 100 частей нитротѣля приходилось 100 частей воды и 50 частей уксусной кислоты; и затѣмъ, при постоянномъ мѣшаніи, присыпаютъ около 150 частей чугуна, толченаго или молотаго довольно мелко; этотъ измельченный чугунъ готовится

туть же на фабригѣ анилина изъ чугунныхъ стружекъ, получаемыхъ при строганіи и точеніи чугуна; само собою разумѣется, что вмѣсто чугуна можно взять и измельченную сталь и желѣзныя опилки (последнія должны дѣйствовать еще лучше). Операція возстановленія нитротѣль въ соотвѣтствующія основанія или амиды, сопровождается отдѣленіемъ тепла; при показанномъ количествѣ взятыхъ нитротѣль, она продолжается около 12-ти часовъ, къ концу нужно подогрѣвать, пропуская въ смѣсь горячій водяной паръ. Во время операціи черезъ газоотводную трубу идутъ вода, анилинъ и не разложившіяся нитротѣла; пока перегонъ содержитъ послѣднія (что легко узнать по несовершенной растворимости маслообразной части въ соленой кислотѣ) его вливаютъ назадъ въ цилиндръ. Когда операція кончилась, тогда въ цилиндръ проводятъ перегрѣтый водяной паръ и отгоняютъ смѣсь образовавшихся щелочей, называемую вообще анилиномъ. Жидкость, собирающаяся въ пріемникъ, раздѣляется на два слоя, нижній образуютъ щелочи, верхній вода, въ которой растворено значительное количество анилина; чтобы не потерять его, эта вода поступаетъ въ паровикъ, изъ котораго паръ употребляется для отгонки анилина. Если операція возстановленія шла хорошо, то перегоняющійся анилинъ весь легко растворяется въ соленой кислотѣ; изъ 100 частей нитротѣль его получается до 66 частей.

Мы сказали, что желѣзо можетъ возстановлять нитротѣла и при участіи одной воды безъ кислотъ, такое возстановленіе испытано съ успѣхомъ и на фабрикахъ, но до сихъ поръ употребляютъ почти вездѣ уксусную кислоту, только количество ея часто уменьшаютъ до 8 % относительно пускаемыхъ въ операцію нитротѣль. Работу ведутъ слѣдующимъ образомъ: въ возстановительный цилиндръ кладутъ желѣзо, льютъ уксусную кислоту и потомъ вливаютъ  $\frac{1}{5}$  долю всего нитропродукта, назначеннаго для возстановленія и когда кончится сильная реакція, мѣшалку въ цилиндрѣ приводятъ въ движеніе, приливаютъ въ него нитротѣла тонкою струею и въ то же время пускаютъ горячій паръ, перегонъ выливаютъ назадъ въ цилиндръ, пока онъ не станетъ совершенно растворяться въ соленой кислотѣ. Уменьшеніе количества уксусной кислоты почитается выгоднымъ: реакція здѣсь объясняется такъ; желѣзо съ уксусною кислотою даетъ уксусную соль закиси желѣза и водородъ, который превращаетъ часть нитротѣль въ щелочи, — соль закиси желѣза дѣйствуетъ на нитротѣла и на



воду, сама превращается отчасти въ соль окиси, отчасти въ гидратъ окиси желѣза, а нитротѣла превращаетъ въ щелочи; щелочи разлагаютъ уксусную соль окиси желѣза и даютъ уксусныя соли щелочей и гидратъ окиси желѣза; уксусная же кислота, въ соединеніи съ щелочами дѣйствуетъ на желѣзо какъ свободная кислота и т. д.; очевидно, что къ концу процесса останутся щелочи, гидратъ окиси желѣза и желѣзо, взятое въ избыткѣ.

Анилинъ, получаемый въ описанныхъ операціяхъ, есть, какъ мы сказали, смѣсь различныхъ щелочей; его подвергаютъ перегонкѣ, при чемъ сначала идетъ чистый анилинъ (фениламинъ) съ водою, потомъ анилинъ, содержащій все болѣе и болѣе толуидина и другихъ щелочей, кипящихъ при высшихъ температурахъ; такимъ образомъ весь продуктъ возстановленія раздѣляется на порціи или сорта, перегоняющіеся между опредѣленными температурами и въ продажѣ отпускаютъ тотъ или другой сортъ, смотря по требованію. Изъ такихъ сортовъ анилина приготавливаютъ анилиновыя краски; мы опишемъ сначала приготовленіе розанилина, какъ краски болѣе важной, и потомъ уже перейдемъ къ другимъ.

Для приготовленія розанилина или фуксина предложены различныя способы, но всѣ они даютъ одинъ и тотъ же продуктъ, если и разнящійся немного въ свойствахъ, то вслѣдствіе постороннихъ только примѣсей, такъ что изъ предложенныхъ и патентованныхъ способовъ большая часть осталась вовсе безъ примѣненія и только тѣ изъ нихъ, которые казались удобнѣе и выгоднѣе другихъ, были испробованы и употреблялись нѣкоторое время въ фабричномъ производствѣ; нынѣ кажется исключительно остановились на способѣ превращенія анилина въ розанилинъ посредствомъ мышьяковой кислоты. Такъ работаютъ главнѣйшія фабрики Франціи, Англіи и Германіи. Способъ этотъ состоитъ въ слѣдующемъ: 100 частей анилина смѣшиваютъ съ 120 частями мышьяковой кислоты сухой (содержащей около 13 % воды) или съ 170—200 частями сиропообразной мышьяковой кислоты, смотря по удѣльному вѣсу (мышьяковой кислоты удѣльнаго вѣса 60° по Боме, требуется 2 части на 1 часть анилина) и прибавляютъ такое количество воды, чтобы на 1 часть безводной мышьяковой кислоты приходилась 1 часть воды. Смѣсь застываетъ отъ образующагося соединенія мышьяковой кислоты съ анилиномъ; она содержитъ немного свободного анилина; ее разгорячаютъ сначала слегка, потомъ постепенно доводятъ темпе-

ратуру градусовъ до  $150^{\circ}\text{Ц.}$  (или до  $160^{\circ}\text{Ц.}$  и даже до  $180^{\circ}$ .) Если взято около 50 кило легко кипящихъ сортовъ анилина, то для окончанія операціи достаточно поддерживать разогрѣваніе между  $120$  и  $150^{\circ}\text{Ц.}$  часовъ 6 или даже 5-ть; если же взять анилинъ трудно кипящій, то разогрѣваніе должно длиться часовъ 12 и идти нѣсколькими градусами выше. Въ продолженіи всего этого времени отгоняется вода и анилинъ. Разогрѣваніе производится въ чугунныхъ сосудахъ съ хорошо пригнанными крышками, имѣющими два отверстія, одно для вставленія газоотводной трубки холодильника, другое для термометра и для помѣшиванія и вынутія пробъ. Иногда для лучшаго уравниенія температуры, сосудъ съ смѣсью вставляютъ въ котель, налитый палмовымъ или другимъ масломъ и разогрѣваютъ постепенно до требуемой температуры; объемъ сосуда долженъ въ 3 или 4 раза превосходить объемъ разогрѣваемой въ немъ смѣси, потому, что послѣдняя сильно пучится; отъ времени до времени нужно помѣшивать желѣзною палкою; при этомъ остающееся на палкѣ вещество, по свойствамъ своимъ, укажетъ на окончаніе операціи, именно по охлажденіи оно должно застывать въ твердую смолистую массу съ бронзовымъ цвѣтомъ на поверхности, съ блестящимъ изломомъ; вещество это должно сообщать водѣ чистый красный цвѣтъ безъ фіолетоваго оттѣнка. Готовую массу выливаютъ на желѣзные плиты и по охлажденіи разбиваютъ на куски, кладутъ въ эмалированные чугунные сосуды или въ деревянные выложенные свинцомъ ящики, обливаютъ водою съ пролажною соленою кислотою и помощію струи горячаго воднаго пара, проводимой въ жидкую смѣсь, нагрѣваютъ ее въ продолженіи 2-хъ или 3-хъ часовъ и когда масса, оставшаяся нерастворенною въ сильно окрашенной кислой жидкости, превратится изъ твердой смолистой, въ порошкообразную, то жидкость сливаютъ, процѣживаютъ черезъ войлочные цѣдилки и смѣшиваютъ съ растворомъ повареной соли въ избыткѣ; красильное вещество осаждается хлопьями, которые при разгоряченіи раствора, спекаются и всплываютъ на поверхность, отсюда ихъ снимаютъ ковшами, продыравленными въ видѣ сита, вновь растворяютъ въ горячей водѣ и охлаждаютъ для кристаллизованія. Въмѣсто растворенія приготовленной изъ анилина и мышьяковой кислоты массы въ соленой кислотѣ, что можетъ имѣть вредное вліяніе на рабочихъ, если они вдыхаютъ образующійся здѣсь паръ хлористаго мышьяка, предлагаютъ кипятить

эту массу съ растворомъ повареной соли (1 часть соли на 4—5 частей воды) въ такомъ количествѣ, чтобы повареной соли достаточно было для образованія натріевыхъ солей со всѣмъ количествомъ кислотъ мышьяка и чтобы въ жидкости оставалось еще процентовъ 5-ть не разложившейся повареной соли. Краска скоро плавится, ее хорошенько смѣшиваютъ съ водною жидкостью и даютъ остыть, на днѣ осадетъ твердое красильное вещество, солекислый розанилинъ, въ смѣси съ другими тѣлами, въ жидкости останутся натріевы соли, кислоты мышьяка, повареная соль и немного краски, которую можно осадить, прибавляя къ раствору еще повареной соли. Весь твердый осадокъ споласкиваютъ водою и обрабатываютъ нѣсколько разъ послѣдовательно всегда новымъ количествомъ кипячей воды; изъ 1-го и 2-го растворовъ получается еще не чистая краска, но 3-й и 4-й даютъ уже очень чистые кристаллы солекислаго розанилина. На другихъ фабрикахъ массу, оставшуюся послѣ разогрѣванія анилина съ мышьяковой кислотой, прямо вывариваютъ въ водѣ\*) и растворъ кристаллизуютъ охлажденіемъ; слитую съ кристалловъ жидкость можно разложить ѣдкою известью съ мелко растертымъ мѣломъ и отдѣливъ образовавшійся осадокъ, употреблять прямо для крашенія шерсти въ вишневый цвѣтъ (seigise). Иногда во время выварки всей массы прибавляютъ къ жидкости опредѣленное количество смѣси изъ равныхъ частей извести и мелко истолченного мѣла, для отдѣленія кислотъ мышьяка, и затѣмъ, когда растворъ довольно насытится краскою, его спѣживаютъ въ чаны для кристаллизаціи. Выварку массы повторяютъ пока вода будетъ растворять изъ нее красильное вещество. При охлажденіи растворы дадутъ кристаллы фуксина; слитую съ кристалловъ жидкость можно выпаривать и чрезъ это получать еще новое количество краски.

Издѣлованія показали, что въ процессѣ образованія розанилина только  $\frac{1}{3}$  часть взятой въ дѣло мышьяковой кислоты превращается въ мышьяковистую, уступая часть своего кислорода на окисленіе анилиновой и толуидиновой группъ; по этому казалось бы выгоднымъ уменьшить количество мышьяковой кислоты, но опытъ убѣдилъ, что выходы розанилина уменьшаются съ уменьшеніемъ мышьяковой кислоты и во время операціи очень много отгоняется анилина, даже и въ томъ случаѣ, когда температура не возвышается

---

\*) Разогрѣваніе водныхъ жидкостей во всѣхъ случаяхъ производится струею проводимаго въ нихъ горячаго водянаго пара.

далѣе 160° Ц. Если уменьшимъ количество мышьяковой кислоты и прибавимъ къ смѣси другую кислоту, которая не можетъ измѣнить процесса, съ тѣмъ, чтобы анилинъ не отгонялся и мышьяковая кислота могла дѣйствовать при высокой температурѣ на анилиновую соль, менѣе летучую, чѣмъ самъ анилинъ, то и здѣсь выходы уменьшатся. Если увеличимъ количество мышьяковой кислоты на столько, что въ смѣси ея съ продажнымъ анилиномъ не останется свободной щелочи, то выходъ розанилина нѣсколько увеличится, но по качествамъ онъ будетъ хуже и красильная способность его уменьшится; слѣдовательно опредѣленный избытокъ анилина въ массѣ оказывается нужнымъ для полной удачі операціи. Это обстоятельство не представляетъ впрочемъ большаго неудобства, потому что анилинъ, отдѣляющійся во время разогрѣванія смѣси анилина съ мышьяковой кислотой, не пропадаетъ, онъ собирается въ холодильники и опять идетъ въ дѣло. При удавшихся операціяхъ, дающихъ не менѣе 20 ч. розанилина на 100 ч. употребленнаго анилина, получается обыкновенно около 25 ч. анилина; объ оставшейся смолистой массѣ мы послѣ скажемъ нѣсколько словъ; до сихъ поръ еще не найдено для нее выгоднаго употребленія.

Мы сказали выше, что чистый анилинъ и чистый толудиинъ въ отдѣльности не даютъ розанилина при дѣйствіи различныхъ окисляющихъ веществъ, если же возьмемъ смѣсь изъ 2' частицекъ толудиина и 1 частички анилина совершенно чистыхъ, прибавимъ къ ней 3 частички мышьяковой кислоты (по вѣсу это будетъ около: 2 частей толудиина, 1 части анилина и 9 частей мышьяковой кислоты 60° Б.), слѣдовательно послѣдней больше, нежели сколько берутъ обыкновенно и разогрѣемъ постепенно до 160° Ц., то анилинъ не прежде начинаетъ показываться, какъ послѣ довольно продолжительнаго разогрѣванія при послѣдней температурѣ. Если остановимъ разогрѣваніе тотчасъ же какъ только замѣтимъ образованіе маслообразныхъ продуктовъ въ перегонѣ, то разогрѣваемая масса почти вся растворится въ водѣ, окрасивъ ее густымъ розовокраснымъ цвѣтомъ и оставивъ мало смолистаго вещества. Элементарный анализъ розанилина, замѣщеніе въ немъ 3-хъ Н тремя углеродными группами и этотъ опытъ служатъ лучшимъ доказательствомъ приведеннаго нами уравненія  $2[(C_7H_7)'NH_2] + (C_6H_5)'NH_2 = (C_7H_6)_2'' \cdot (C_6H_4)'' \cdot N_2H_2 + H_2$ , которое должно выражать реакцію образованія этой главной анилино-

вой краски. Почитаемъ нелишнимъ сдѣлать перечень другихъ способовъ приготовления красныхъ анилиновыхъ красокъ, тождественныхъ съ розанилиномъ, или подобныхъ ему; о тѣхъ изъ предложенныхъ способовъ, которые могутъ быть выгодны въ фабричномъ производствѣ, упомянемъ съ большею подробностію. На одной фабрикѣ въ Шотландіи, въ Глазговѣ, (R. Smith) доказано было, что и въ фабричномъ производствѣ можно мышьяковую кислоту замѣнить, безъ особенной невыгоды, сурьяною кислоту. Эта кислота приготовлялась на той же фабрикѣ дѣйствиємъ дымящейся азотной кислоты на сурьму (regulus); полученный продуктъ, слегка прокаленный, употреблялся въ дѣло. Операцию ведутъ слѣдующимъ образомъ: сто частей сухаго солевислаго анилина разогрѣваютъ до температуры около  $240^{\circ}$  Ц. и всыпаютъ въ него порціями (черезъ часъ одну порцію) 128 частей сурьяной кислоты; часовъ черезъ 6-ть реакція, сначала очень сильная, кончена и масса готова; ее выливаютъ изъ сосуда, въ которомъ производилось разогрѣваніе и по охлажденіи толкутъ, смѣшиваютъ съ 90 частями кристаллизованной соды, обливаютъ 120 частями воды, разогрѣваютъ до  $80^{\circ}$  Ц. цѣдятъ; остатокъ на цѣдилкѣ промываютъ водою, потомъ вывариваютъ разъ въ 1200 частяхъ воды, и еще разъ въ 800 частяхъ воды; растворы сливаютъ вмѣстѣ и охлаждаютъ для кристаллизованія; вываривъ остатокъ вновь въ 400 частяхъ воды, получаютъ растворъ, который съ повареною солью еще даетъ осадокъ краски.

По этому способу получается до 15 % розанилина; прокаливъ и проплавивъ съ повареною солью, содою и углемъ, смолистый, не растворившійся въ водѣ остатокъ, можно получить изъ него около  $\frac{2}{3}$  взятой въ дѣло сурьмы.

Красная краска, получаемая при дѣйствиіи ртутныхъ солей азотной кислоты на анилинъ, названа азалеиномъ; она имѣетъ свое значеніе потому что не содержитъ мышьяка и другихъ ядовитыхъ тѣлъ и слѣдовательно можетъ быть допущена для окраски веществъ, употребляемыхъ въ пищу и питье. Для приготовления азалеина, разогрѣваютъ до  $100^{\circ}$  Ц., 10 частей анилина и прибавляютъ къ нему по немногу, постоянно мѣшая смѣсь, 7 частей азотнортутной соли (соли окиси ртути), растертой въ мелкій порошокъ; чрезъ нѣсколько часовъ (около 9) смѣсь превращается въ красную краску съ фіолетовымъ оттѣнкомъ. По другому рецепту: разогрѣваютъ постепенно до  $180^{\circ}$  Ц. смѣсь 10 частей



анилина съ 6-ю частями азотнортугистой соли (соли зависи) до тѣхъ поръ, пока проба дастъ желаемый цвѣтъ. Возстановленная во время операціи ртуть можетъ быть вновь употреблена въ дѣло. Чтобы отнять у краски фіолетовый оттѣнокъ и превратить ее въ чисто красную, первый продуктъ, по охлажденіи, размельчаютъ и промываютъ холодною водою, для отдѣленія солей анилина и ртути, оставшихся не измѣненными, потомъ сушатъ и промываютъ сѣроуглеродомъ или каменноугольнымъ масломъ, для отдѣленія смолистыхъ примѣсей, образовавшихся во время реакціи; затѣмъ просушиваютъ вновь, мелко растираютъ и растворяютъ въ пятидесяти процентномъ винномъ спиртѣ; на 1 часть сухой массы берутъ 10 частей спирта; растворъ смѣшиваютъ съ равнымъ объемомъ холодной воды, при чемъ осядетъ фіолетовая краска и только небольшое количество красной; процеженный растворъ при выпареніи даетъ зеленые кристаллы красильнаго вещества, которое растворяется въ водѣ и спиртѣ чистымъ краснымъ цвѣтомъ и называется азалеиномъ.

Разогрѣвая 5 частей анилина съ 3-мя частями четырехлористаго олова до кипѣнія, минутъ 20, пока смѣсь долучитъ такой густой красный цвѣтъ, что покажется черною, получимъ вещество, которое растворяется въ водѣ густымъ краснымъ цвѣтомъ; насыщая растворъ (не совсѣмъ впрочемъ) содою и прибавляя къ нему поваренной соли, осадимъ чистый фуксинъ. По этому способу приготовлена первая красная анилиновая краска для технического употребленія; ей дано названіе фуксинъ, отъ растенія фуксія, потому что цвѣты многихъ его видовъ окрашены тѣмъ цвѣтомъ, который краска эта сообщаетъ тканямъ.

Красныя краски изъ анилина получены дѣйствиємъ многихъ другихъ окисляющихъ веществъ, каковы: кислоты хромовая, азотная, соли кислоты хлорной, соли азотносвинцовая, азотножелѣзная (никелевая), азотносурьмяная, сѣрнортутная соль; красную краску дали смѣси анилина съ нитробензиномъ и съ двухлористымъ оловомъ; смѣси анилина съ индиго; смѣси анилина съ солекислымъ анилиномъ и пескомъ до 150° Ц. при свободномъ доступѣ воздуха одно разогрѣваніе сѣрноанилиновой соли, до 200° Ц. превратило ее отчасти въ красную краску. Изъ хлористыхъ соединеній, легко уступающихъ часть своего хлора, употребляемы были для произведенія красныхъ красокъ изъ анилина: шестихлористое желѣзо, сулема, двухлористая мѣдь; соответствующія бромистая, іо-

дистыя и даже фтористыя соединенія; четырехлористый углеродъ (1 часть его съ 3—4 анилина до  $170^{\circ}$ — $180^{\circ}$ , въ закрытомъ сосудѣ, способъ былъ испробованъ на фабрикѣ въ большомъ видѣ); голландская жидкость (въ запаанной трубкѣ). Замѣтимъ еще разъ, что вездѣ въ перечисленныхъ случаяхъ образованія розанилина, брались, подъ именемъ анилина, собственно смѣси этой щелочи съ толуидиномъ, содержащія иногда немного и другихъ щелочей, производныхъ отъ высшихъ углеводовъ каменноугольнаго масла.

Оканчивая перечень способовъ приготовления розанилина, упомянемъ о предложеніи соединить операцію возстановленія нитротѣля, приготовленныхъ изъ каменноугольнаго масла, съ операціею окисленія получаемой при этомъ смѣси щелочей, въ розанилинъ. Предложеніе состояло въ томъ, чтобы на смѣсь нитротѣля дѣйствовать четырехлористымъ желѣзомъ или соленою кислотою съ металлическимъ желѣзомъ; здѣсь сначала нитротѣля превращаются въ соотвѣтствующія щелочи, а четырехлористое желѣзо (прямо взятое въ операцію или образующееся при дѣйствіи соленой кислоты на металлическое желѣзо) въ шестихлористое; разгоряченіемъ смѣси обуславливается потомъ обратный ходъ реакціи, именно реакціи превращенія шестихлористаго желѣза въ четырехлористое и обезводороженія смѣси щелочей и образованія розанилина.

Для очищенія розанилина и солей его, приготовленныхъ указанными путями, предлагаютъ различные способы, которые всѣ основаны на слѣдующихъ данныхъ: въ неочищенной краскѣ кромѣ розанилина находятся и другія красильныя вещества, затѣмъ смолы и неразложившіяся соли анилина. Розанилинъ трудно растворимъ въ водѣ и ѣдкихъ щелочахъ, большая часть солей его и съ одною частичкою кислоты, растворимы въ водѣ, нерастворимы или очень трудно растворимы въ растворахъ щелочныхъ солей; на примѣръ: поваренной соли, углекисломъ натрѣ; изъ другихъ красильныхъ веществъ, образующихся вмѣстѣ съ розанилиномъ, нѣкоторыя не растворимы въ водѣ и разведенныхъ кислотахъ, другія же даютъ съ кислотами соли, которыя не осаждаются изъ раствора поваренной солью; смолы, являющіяся какъ побочные продукты въ сыромъ розанилинѣ, не растворимы въ водѣ и слабыхъ кислотахъ, растворимы въ бензолѣ или вообще въ каменноугольномъ маслѣ, сѣроуглеродѣ, нефтѣ и щелочахъ ѣдкихъ и углекислыхъ. Для отдѣленія не разложившихся солей анилина, стоитъ

только приготовленную краску прокипятить съ воднымъ растворомъ минеральной щелочи, причемъ соль анилина разложится и анилинъ перегонится вмѣстѣ съ водою. Для дальнѣйшаго очищенія краски можно поступать такъ: промыть ее холодною водою, растворить въ подкисленной кипящей водѣ, причемъ розанилинъ растворится въ видѣ соли въ соединеніи съ прибавленной кислотой, а смолистыя вещества останутся нерастворенными; минеральная щелочь или углекислая щелочная соль осадятъ изъ этаго раствора розанилинъ уже въ довольно чистомъ состояніи; растворивъ его въ кислотѣ (обыкновенно употребляютъ соленая и уксусная), взятой не въ избытокѣ, можно очищать растворъ осажденіемъ изъ него розанилиновой соли повареной солью; перекристаллизовавъ же осадокъ изъ горячаго воднаго раствора охлажденіемъ и выпариваніемъ, получимъ чистую розанилиновую соль. Мы упомянули выше о нерастворимости дубильно-кислаго розанилина въ водѣ; этимъ свойствомъ его пользуются иногда для выдѣленія малыхъ количествъ розанилина изъ разведенныхъ водныхъ растворовъ, остающихся при очищеніи этой краски; — растворы эти смѣшиваютъ съ свѣжимъ настоемъ чернильныхъ орѣшковъ; дубильнокислый розанилинъ, осаждающій при этомъ имѣетъ красивыя свойства лучшаго карминнаго лака: онъ не имѣетъ зеленаго отлива, свойственнаго многимъ солямъ розанилина, легко растворяется въ спиртахъ винномъ и древесномъ и въ уксусной кислотѣ; красный розанилиновый цвѣтъ на льняныхъ и хлопчатобумажныхъ тканяхъ часто принадлежитъ этой соли.

Синія анилиновые краски, употребляемыя нынѣ въ красильномъ дѣлѣ, представляютъ смѣси производныя изъ розанилина черезъ замѣщеніе въ немъ трехъ единицъ водорода тремя единицами группы фениловой или толуиловой. Смѣси эти образуются въ тѣхъ случаяхъ, когда анилинъ и толуидинъ подѣйствуютъ на розанилинъ при высокой температурѣ, реакція происходитъ по уравненіямъ  $C_{20}H_{16}.N_3 + 3(C_6H_5)_3N_3 = C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 + 3NH_3$ ;  $C_{20}H_{16}.N_3 + 3(C_7H_7.NH_2) = C_{20}H_{16}(C_7H_7)_3N_3 + 3NH_3$ .

Два способа, употребляемые обыкновенно для приготовленія краски, мало разнятся между собою. Въ чугунныхъ или мѣдныхъ сосудахъ, въ родѣ перегонныхъ кубовъ, 1 часть розанилина съ тремя частями продажнаго анилина (слѣдовательно съ количествомъ превышающимъ почти въ 3 раза количество требуемое предъ-

идущими уравненіями) съ  $1\frac{1}{2}$  частями уксусной кислоты и съ количествомъ ѣдкаго натра, или угленатріевой соли, потребимъ для насыщениа этой кислоты, или съ соотвѣтствующимъ количествомъ уксусонатріевой соли, разогрѣваютъ между  $180^{\circ}$  и  $210^{\circ}$  Ц., до тѣхъ поръ пока вынутая проба на бѣломъ стеклѣ и при сквозномъ свѣтѣ не будетъ болѣе имѣть краснаго оттѣнка. Избыточествующій анилинъ большею частию перегоняется при разогрѣваніи, остальное же количество его отдѣляется кипяченіемъ полученной жидкой массы въ довольно крѣпкой соленой кислотѣ или въ сѣрной разведенной водою (5 % кислоты), затвердѣвшая при этомъ краска вынимается изъ жидкости, промывается горячею водою, сушится и превращается въ порошокъ. Растворъ ея въ винномъ или древесномъ спиртѣ употребляется прямо для окрашивания. Изъ кислаго раствора, въ которомъ промывалась синяя краска, осаждается водою тоже синяя краска съ красноватымъ отливомъ, которая почитается ниже первой по достоинству. По второму способу: 2 части солекислаго розанилина, съ 4-я частями анилина и съ 1-ю частию уксусонатріевой соли, держатъ около  $210^{\circ}$  Ц. (можно доводить температуру даже до  $240^{\circ}$  Ц.) часа 4—5, до полученія желаемаго цвѣта. По окончаніи операціи еще горячую жидкую массу, оставшуюся въ перегонномъ сосудѣ, вливаютъ въ смѣсь 2 частей спирта съ 6-ю частями продажной соленой кислоты, эта смѣсь отнимаетъ анилинъ, оставшійся въ массѣ и постороннія красильныя вещества; по охлажденіи смѣси, вынимаютъ изъ нее твердый отсадъ, растираютъ его въ порошокъ и кипятятъ съ водою, содержащею нѣсколько процентовъ (до 5) соленой или сѣрной кислоты, чѣмъ и отнимаются оставшіеся слѣды красноватаго оттѣнка; полученную краску освобождаютъ отъ кислоты прокипятивъ ее нѣсколько разъ съ чистою водою, потомъ сушатъ, размельчаютъ и растворяютъ въ спиртѣ; процѣженный спиртовой растворъ или выпаряютъ до суха или сгущаютъ перегонкою и остатокъ охлаждаютъ для кристаллизовки и получаютъ чистую синюю краску въ твердомъ видѣ. Обратимъ вниманіе еще на одно измѣненіе, предложенное въ описанныхъ способахъ приготовления синей краски; оно даетъ хорошіе результаты; смѣшиваютъ 1 часть розанилина съ 3 частями анилина и разогрѣваютъ часа 3—4 при температурѣ  $180^{\circ}$  Ц., пока красный цвѣтъ превратится въ чистый фіолетовый, тогда прибавляютъ къ массѣ  $\frac{1}{2}$  части уксусокалійной соли и повышаютъ температуру до  $190^{\circ}$

Ц., часа через  $1\frac{1}{2}$  операція кончена и вынутая проба на бѣлой глазурированной поверхности фарфора даетъ синій цвѣтъ съ зеленоватымъ отливомъ; вымывая массу спиртомъ, соленою кислотою, потомъ кислую и наконецъ чистою водою, получится синяя краска съ темно-бронзовымъ отливомъ (bleu de nuit). Изъ кислыхъ жидкостей, служащихъ для промывки, вода осаждаетъ синюю краску, имѣющую болѣе или менѣе фіолетовый оттѣнокъ (bleu de Lyon). Не совершенно хорошо вымытая синяя краска, остающаяся послѣ первыхъ промывокъ или послѣ промывокъ безъ спирта, имѣетъ всегда посторонній отливъ особенно при искусственномъ свѣтѣ (bleu de lumière). Въ приготовленіи краски по 1-му способу довольствовались обработкою ея кипящею водою сначала съ бѣльшимъ количествомъ кислоты, потомъ съ меньшимъ и наконецъ одною водою; чтобы придать этой краскѣ совершенно чистый синій цвѣтъ, безъ краснаго или фіолетоваго отлива, должно обработать ее сначала слабымъ спиртомъ и потомъ уже растворять въ крѣпкомъ; слабый спиртъ, не трогая синей краски, растворяетъ постороннія красильныя вещества, которыя въ ней находятся и для отвятія которыхъ въ приготовленіи по 2-му способу, дѣйствуютъ смѣсью спирта съ кислотою прямо на готовую массу изъ перегоннаго снаряда. Очищенная такимъ образомъ синяя краска не принимаетъ посторонняго, особенно красноватаго, оттѣнка и при искусственномъ освѣщеніи, при свѣтѣ газа, свѣчи или лампы. Замѣтимъ, что находящаяся въ продажѣ синяя краска изъ толудида (bleu de toluidine) есть довольно чистый три-толуилорозанилинъ; онъ готовится разогрѣваніемъ въ продолженіи нѣсколькихъ часовъ градусовъ до  $150-160$ , смѣси изъ 1 части уксусокислаго розанилина съ 2-мя частями толудида. Синія краски, нерастворимыя въ водѣ, дѣлаются растворимыми въ этой жидкости по обработкѣ ихъ крѣпкою сѣрною кислотою (8—10-ть частей кислоты на 1-ну часть краски) при температурѣ градусовъ до  $140^{\circ}$  Ц. Температура обуславливается количествомъ и крѣпостью сѣрной кислоты: для растворенія 1 части синей лѳонской въ 5-ти ч. сѣрной кислоты  $66^{\circ}$  Б., требуется температура въ  $150^{\circ}$  Ц.; для растворенія 1 части синей ночной въ 5-ти ч. дымящейся сѣрной кислоты потребуется нѣсколько часовъ (около 2-хъ при 1 кило краски) разогрѣванія до  $130^{\circ}$ . Полученный продуктъ будетъ синяя же краска, но она растворяется совершенно въ водѣ и осаждается изъ раствора по нейтрализован-

ни его щелочными солями, напримеръ содою, чѣмъ и отдѣляется отъ сѣрной кислоты, осадокъ представляетъ натріеву соль, которой кислота есть соединеніе нерастворимой синей краски съ сѣрною кислотою, подобное соединенію синяго индиго съ тою же кислотою. Растворимая краска, по яркости цвѣта и по прочности, много уступаетъ нерастворимой.

Замѣтимъ, что описанныя синія краски получали прежде прямымъ дѣйствіемъ веществъ, отнимающихъ водородъ или окисляющихъ, на анилинъ при избыткѣ его (напр. 2 части анилина съ 1-ю частью четырехлористаго олова, разогрѣвали подъ усиленнымъ давленіемъ градусовъ до  $180^{\circ}$  Ц.). Здѣсь процессъ состоялъ въ томъ, что часть анилина, отъ дѣйствія окисляющаго вещества, превращалась въ розанилинъ, а потомъ, отъ дѣйствія на послѣдній неизмѣнишагося анилина, происходила синяя краска. Этимъ прямымъ, такъ сказать, путемъ получается менѣе продукта и качества его не вполне удовлетворительны. Скажемъ еще нѣсколько словъ о другихъ синихъ веществахъ, которыя были предложены въ красильномъ дѣлѣ. Они не представляютъ выгодъ трифенил- или тритолуилрозанилина и составъ ихъ еще не опредѣленъ.

Многія соли розанилина, въ особенности соль дубильной кислоты, имѣютъ свойства превращаться въ прочныя синія или фіолетово-синія краски при кипяченіи съ неочищеннымъ древеснымъ спиртомъ и съ винноспиртными жидкостями, содержащими небольшое количество алдегида или со смѣсью виннаго спирта съ такими веществами, которыя обусловливаютъ образованіе изъ него алдегида.

Получена синяя краска при кипяченіи азотнокислаго розанилина въ водномъ растворѣ гуммилака съ содою.

При окисленіи анилина хлорною известью, хлоромъ, перекисью марганца съ соленою кислотою, хлорноватою кислотою или бертолетовою солью съ соленою кислотою, перекисью водорода, шестихлористымъ желѣзомъ, азотно-желѣзною солью съ соленою кислотою, красной кровяной солью, при дѣйствіи бертолетовой соли съ крѣпкою кислотою на азотнокислый анилинъ и проч., получены синіе продукты различныхъ оттѣнковъ; почти всѣ они имѣютъ свойство зеленѣть отъ кислотъ и дѣлаться опять синими отъ щелочей.

Фіолетовыя краски изъ анилина заслуживаютъ особенное вни-



маніе по красотѣ цвѣтовъ. Первая анилиновая кислота, употребленная въ технику, была фіолетовая, сдѣланная Перкиномъ, анилиновый пурпуръ (1858 г.) и самый красивый и положительно важнѣйшій предметъ парижской выставки (1867 г.), по отдѣлу анилиновыхъ красокъ, была фіолетовая, растворимая въ водѣ, краска Poiggié и Charpat. Мы раздѣлили фіолетовыя краски по составу ихъ и по происхожденію на три рода: 1) фіолетовыя, получаемыя дѣйствіемъ окисляющихъ веществъ на анилинъ при обыкновенной температурѣ; 2) недодѣланныя синія, т. е. смѣсь красной съ синею, и 3) эфилірованные фіолетовыя краски. Къ первому роду относятся всѣ краски, получаемыя дѣйствіемъ: красной хромокалиевой соли съ сѣрною кислотою, двухлористой мѣди, хлорной извести и хлорноватистой кислоты, хлора, перекиси свинца и перекиси марганца съ кислотами кислородными, солей марганцовой кислоты, красной кровяной соли и проч. на анилинъ. Изъ всѣхъ предложенныхъ и патентованныхъ способовъ въ фабричной промышленности можетъ быть съ пользою употребленъ способъ съ красной хромокалиевой солью и съ двухлористой мѣдью, а для краски съ болѣе краснымъ оттѣнкомъ и способъ съ хлорной известью. Первый способъ Перкина самый старый, и до сихъ поръ самый лучшій въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ, состоитъ въ слѣдующемъ: растворъ сѣрнокислаго анилина смѣшиваютъ съ растворомъ двуххромокалиевой соли; на 10 частей анилина берутъ около 12 частей насыщеннаго при обыкновенной температурѣ раствора хромокалиевой соли и 5 частей сѣрной кислоты (1,844); вмѣсто сѣрнокислаго анилина берутъ и солекислый; крѣпость раствора солей анилиновой и хромокалиевой у различныхъ фабрикантовъ различна, равно неодинаково и время дѣйствія ихъ другъ на друга (отъ часу до сутокъ), а также и температура, нѣкоторые смѣшиваютъ холодныя растворы, другіе нѣсколько теплыя; кажется, что наилучшій продуктъ и въ большемъ количествѣ получается при значительномъ разведеніи растворовъ и при низкихъ температурахъ; впрочемъ многое въ этомъ отношеніи зависитъ и отъ количества веществъ, пущенныхъ въ работу.

Полученный черныи осадокъ промываютъ холодною водою, высушиваютъ и, промывъ легкимъ каменноугольнымъ масломъ, для отдѣленія смолистыхъ веществъ, и высушивъ вновь, растворяютъ въ спиртѣ винномъ или древесномъ; отстоявшійся и про-

цѣженный растворъ сгущаютъ перегонкою, высушенный остатокъ будетъ фіолетовая краска. Чтобы избѣжать дорогихъ растворяющихъ жидкостей при выдѣленіи краски изъ сыраго продукта, его подвергаютъ другой обработкѣ, а именно: сначала промываютъ хорошенько холодною водою, потомъ вытягиваютъ изъ него краску, кипятя его нѣсколько разъ въ свѣжей водѣ или въ слабомъ спиртѣ, который растворяетъ краску лучше воды, а смолистыя вещества оставляетъ нетронутыми, также какъ и послѣдняя жидкость. Полученные такимъ образомъ растворы краски, по предварительномъ сгущеніи, или прямо смѣшиваютъ съ растворомъ ѣдкой щелочи, краска осядаетъ какъ вещество нерастворимое въ щелочной жидкости. Промывая осадокъ сначала разведеннымъ растворомъ щелочи, потомъ чистою водою, пока послѣдняя начнетъ замѣтно окрашиваться, получаютъ довольно чистую краску; повторивъ операцію растворенія въ кипящей водѣ и осажденія щелочью, получимъ ее еще чище. Въ этихъ операціяхъ краска освобождается отъ краснаго пигмента, растворимаго въ щелочи который, оставаясь въ фіолетовой краскѣ, значительно уменьшаетъ ее яркость.

Для совершеннаго очищенія краски, кажется, всетаки необходимо растворить ее въ крѣпкомъ спиртѣ, слить растворъ съ осадка и выпарить. Приготовленная такимъ образомъ краска растворяется въ чистой водѣ, легче въ спиртѣ и въ уксусной кислотѣ; по красотѣ и яркости цвѣта она превосходна. Невыгода способа приготовленія состоитъ въ маломъ количествѣ выхода; краски получается изъ 100 частей анилина, взятаго въ работу, не болѣе 5 частей.

Замѣтимъ еще, что смѣшивая 1-ну часть анилина съ растворомъ 1-й части хромовой кислоты частяхъ въ 20 воды, получимъ перкинову фіолетовую краску и еще красную съ фіолетовымъ отливомъ, растворимую въ водѣ и въ бензолѣ, неизмѣняющуюся отъ амміака и угленатріевой соли, слѣдовательно, отличную отъ розанилина.

Для полученія фіолетовой краски посредствомъ двухлористой мѣди предложень слѣдующій способъ: кипятить одну часть анилина въ видѣ какой нибудь растворимой средней соли съ  $8\frac{1}{2}$  частями двухлористой мѣди, растворенной въ 30-ти частяхъ воды. Извлеченіе фіолетовой краски изъ чернаго почти осадка производится по отмытіи отъ него мѣдной соли слабымъ щелочнымъ

растворомъ, точно также какъ и въ предыдущемъ способѣ. Какъ побочный продуктъ здѣсь образуется черное вещество, употребляемое для дѣланія чернилъ, оно растворимо въ водѣ, чрезвычайно прочно, мало измѣняется отъ дѣйствія самыхъ сильныхъ химическихъ реагентовъ.

Приготовленіе изъ анилина фіолетовой краски дѣйствіемъ хлорной извести, производится обыкновенно такимъ образомъ: къ раствору анилиновой соли, слегка подкисленному (кислота анилиновой соли и кислота, употребляемая для подкисленія, должны давать съ известью легко растворимыя соли, слѣдовательно лучше всего брать соленую, но можно допустить и уксусную) приливаютъ, при постоянномъ мѣшаніи, растворъ хлорной извести удѣльнаго вѣса = 1,01, до полученія осадка, имѣющаго желаемый цвѣтъ и даже оттѣнокъ. Смотря по количеству употребленной хлорной извести, цвѣтъ этотъ можетъ быть чисто фіолетовый, лиловый, красный, синій и даже зеленый. (Разнообразіе цвѣтовъ въ осадкахъ, получаемыхъ изъ раствора анилиновой соли, замѣчается и при употребленіи другихъ окисляющихъ веществъ; оно особенно рѣзко при іодной кислотѣ; слабый растворъ въ холодѣ даетъ зеленый осадокъ; болѣе крѣпкій въ холодѣ же — фіолетовый, при разогрѣваніи красный; очень крѣпкій синій). Хлорная известь даетъ осадка не болѣе  $\frac{1}{10}$  противъ количества взятаго анилина; онъ содержитъ фіолетовую краску, нерастворимую въ щелочахъ, растворимую въ слабо подкисленной и въ чистой водѣ, равно какъ и въ слабомъ спиртѣ, бурое вещество, растворимое въ водѣ и щелочахъ и смолистое тѣло, растворимое только въ крѣпкомъ спиртѣ и въ легкомъ каменноугольномъ масле; — этимъ составомъ осадка указанъ способъ отдѣленія изъ него краски.

Прочія окисляющія вещества, предложенныя для приготовленія фіолетовой краски изъ анилина, менѣе выгодны, нежели хромокалиева соль, двухлористая мѣдь и хлорная известь, — по крайней мѣрѣ они не заняли виднаго мѣста въ фабричномъ производствѣ.

Фіолетовыя краски, которыхъ приготовленіе здѣсь коротко изложено, составляли прежде единственную анилиновую краску этаго цвѣта. Подъ различными названіями, особенно анилиноваго пурпура и мова (mauve), она продавалась очень дорого, да иначе и быть не могло — производителю она обходилась не дешево,

теперь же фабрикація обратилась преимущественно къ другимъ родамъ фіолетовыхъ красокъ изъ анилина.

Второй родъ составляютъ краски, которыя можно назвать не додѣланными синими, онѣ представляютъ смѣсь розанилина съ трифенил-или тритолуил-розанилиномъ и могутъ быть раздѣлены на эти составныя части.

Приготовленіе ихъ просто: можно получить красивую фіолетовую краску, называемую *bleu imperial*, разогрѣвая до  $180^{\circ}$  въ продолженіи нѣсколькихъ часовъ смѣсь равныхъ частей по вѣсу солейслага розанилина или соотвѣтствующее количество другой розанилиновой соли съ анилиномъ; разогрѣваніе можно производить или въ запертomъ сосудѣ, или въ снарядѣ, такъ устроенномъ, чтобы перегоняющійся анилинъ сгущался и стекалъ на разгорячаемую смѣсь.

Промывая оставшуюся массу разведенною соленою кислотою, получаемъ фіолетовую краску, которой оттѣнокъ будетъ тѣмъ синѣе, чѣмъ болѣе ее промывали; продолжительною промывкою, особенно болѣе крѣпкою кислотою, легко доходимъ до совершенно синяго остатка. Приготовленная этимъ путемъ фіолетовая краска растворяется въ спиртѣ, уксусной кислотѣ и кипячей водѣ, подвисленной уксусной кислотой. Разгорячая осторожно градусовъ до 200—215 какую угодно розанилиновую соль, увидимъ, что она, при отдѣленіи амміака, сдѣлается полужидкою и цвѣтъ ея потемнѣетъ; опредѣливъ по вынутой пробѣ степень измѣненія краснаго цвѣта розанилиновой соли въ фіолетовый, можно оставшуюся массу выкипятить въ уксусной кислотѣ (на одну часть переработанной соли нужно взять одну часть кислоты), развести отваръ спиртомъ и употреблять прямо для крашенія. Замѣтимъ, что фіолетовыя краски 2-го рода не такъ прочны какъ краски 1-го.

Наконецъ 3-й родъ фіолетовыхъ красокъ, которымъ, кажется, суждено занять если не первое, то во всякомъ случаѣ очень видное мѣсто въ ряду анилиновыхъ красокъ, составляютъ анилиновыя производныя, содержація спиртныя группы. Мы уже видѣли, что такія вещества приготовляются или изъ розанилина, замѣщая въ немъ водородъ спиртными группами, или изъ анилина, производя сначала въ немъ такое замѣщеніе и потомъ подвергая его дѣйствию окисляющихъ веществъ. — Тотъ и другой способъ нашли примѣненіе въ фабричномъ дѣлѣ; тождественны или нѣтъ

получаемыя этими двумя способами фіолетовыя краски, еще не рѣшено, но обѣ онѣ отличаются растворимостью въ водѣ, особенно подкисленной, и необыкновенною яркостію и красотою цвѣта, сообщаемого ими шелковымъ и шерстянымъ тканямъ. Разница между ними должна состоять въ томъ, что первая даетъ лучшій цвѣтъ въ присутствіи свободной кислоты; вторая же только въ среднихъ растворахъ, такъ заявляетъ Лаутъ, но заявленіе его не всѣми принимается за непремѣнную истину.

Помянутое замѣщеніе водорода, спиртными грушами въ розанилинѣ, производится легко при дѣйствіи на соль розанилина іодистаго или бромистаго мефила или эфила. Разгорячая при  $100^{\circ}$  Ц., въ запертомъ сосудѣ, смѣсь изъ 1 части розанилина, 2 частей іодистаго эфила (или мефила) и 2 частей крѣпкаго спирта (виннаго или древеснаго, все равно), получимъ, черезъ нѣсколько часовъ, сиропообразную жидкость, которая, по разведеніи ее спиртомъ, можетъ быть прямо употреблена какъ краска. Образовавшееся соединеніе есть іодоводородная соль триэфиль розанилина; она трудно растворяется въ водѣ; другія соли того же основанія, напримѣръ солевислая и уксусокислая, растворяются, напротивъ, легко. Для приготовленія этихъ, легко растворимыхъ солей, кипятятъ іодоводородную соль съ растворомъ ѣдкаго натра, основаніе отдѣлится (изъ полученнаго іодистаго натрія можно легко добыть іодъ); промывъ его водою и растворивъ въ соленой или уксусной кислотѣ, испареніемъ и кристаллизovanіемъ получимъ соотвѣтствующія соли; замѣтимъ, что онѣ осаждаются изъ водныхъ растворовъ повареною солью и другими средними солями щелочныхъ металловъ; красить ими можно безъ участія свободной кислоты. Описанный способъ приготовленія фіолетовой краски принадлежитъ Гофману и краска называется растворимою въ водѣ фіолетовою краскою Гофмана (*Violet de Hofman soluble dans l'eau*). Второй способъ приготовленія растворимой въ водѣ фіолетовой краски принадлежитъ Poigrier и Charpat. Опишу кратко способъ, употребляемый на ихъ фабрикѣ, для превращенія анилина въ мефиланилинъ. Продажный анилинъ, перегнавшійся при низшихъ температурахъ съ продажнымъ древеснымъ (мефиловымъ) спиртомъ и соленою кислотою, разогрѣваютъ градусовъ до 250 въ чугунныхъ эмальированныхъ сосудахъ около аршина въ діаметрѣ; сосуды эти состоятъ изъ двухъ полушарообразныхъ половинокъ, верхняя немного приплюснута,

половинки свинчиваются многими винтами по выступамъ у краевъ, давленіе пара въ сосудахъ значительно (я видѣлъ его на фабрикѣ во время дѣйствія только до 15 атмосферъ), на 100 частей анилина берутъ около 50 и даже 80 частей спирта и соленой кислоты, немного болѣе того количества, которое потребно для насыщенія анилина; по достаточномъ разогрѣваніи образуются въ смѣси солекислые мефиланилинъ и двумефиланилинъ; чѣмъ болѣе возьмемъ спирта, тѣмъ больше можетъ образоваться послѣдняго; полученную смѣсь подвергаютъ дѣйствію ѣдкой извести и перегоняютъ; сначала идетъ вода съ частью мефиловаго спирта, потомъ нерастворимыя въ водѣ побочныя примѣси, бывшія въ анилинѣ и въ мефиловомъ спиртѣ, мефиланилинъ и двумефиланилинъ. Мефиланилинъ очищаютъ перегонкою съ термометромъ, что переходитъ при  $190^{\circ}$  Ц. употребляется для дѣланія краски. Четырехлористое олово сейчасъ же превращаетъ этотъ перегонъ въ фіолетовую краску, но выходы малы и способъ не выгоденъ; на 1 часть мефиланилина брали 6 частей четырехлористаго олова, разогрѣвали до  $100^{\circ}$  Ц.; оставшіяся въ массѣ соединенія олова отнимали ѣдкою щелочью. Дѣйствіе бертолетовой соли съ іодомъ или съ сулемой (на 100 мефиланилина 20 частей бертолетовой соли и 20 частей іода, или 100 частей бертолетовой соли и 150 частей сулемы) было тоже патентовано, но всѣ патентованные способы замѣнены на фабрикѣ, кажется, способомъ Лаута, основанномъ на томъ наблюденіи, что смѣсь солекислаго мефиланилина съ мефиланилиномъ и пескомъ, при дѣйствіи атмосфернаго воздуха, дала фіолетовую краску; Лаутъ говоритъ, что при разогрѣваніи отъ  $100$  до  $120^{\circ}$  Ц. смѣси, 10 частей мефиланилина съ 3 частями соленой кислоты и съ 200 частями бѣлаго песку, мефиланилинъ почти весь скоро превращается въ фіолетовую краску. На фабрикѣ Poigrier и Charpat желали еще держать подробности способа въ тайнѣ и, не отрицая того, что работаютъ по указанію Лаута, говорили, что у нихъ превращеніе производится при температурѣ около  $50^{\circ}$  Ц., но что они чего-то прибавляютъ къ смѣси мефиланилина и соленой кислоты съ пескомъ или дѣлаютъ съ нею еще что-то особенное. По опыту, нами произведенному, можемъ только сказать, что мефиланилинъ, приготовленный на фабрикѣ Poigrier и Charpat, неполнѣ насыщенный соленою кислотою и смѣшанный съ такимъ количествомъ песку, чтобы масса выходила почти сухая,

легко проникаемая воздухомъ, дѣйствительно превращается въ фіолетовую краску и при температурѣ не выше  $60^{\circ}$  Ц., только при маломъ количествѣ матеріала, взятаго для опыта, превращеніе шло медленно и лишь по истеченіи 4-хъ сутокъ образовалось достаточно краски; при  $100^{\circ}$  Ц. и немного выше, превращеніе совершалось гораздо быстрѣе. На фабригѣ говорили, что смѣсь, въ которой превращеніе произошло, должна полежать сутки, или двое сутокъ, въ тепломъ воздухѣ для того, чтобы принять зеленый цвѣтъ съ металлическимъ отливомъ. Краска отдѣляется отъ пѣску водою, подкисленною соленою кислотою, изъ раствора основаніе осаждается известью, растворяется вновь въ разведенной соленой кислотѣ, солекислая соль выдѣляется повареною солью изъ горячаго раствора. Въ чистой водѣ краска растворяется довольно трудно, напротивъ, легко въ подкисленной водѣ и въ спиртѣ.

Продуктъ дѣйствія брома на скапидарное масло даетъ съ розанилиномъ фіолетовыя краски. Обработка бромомъ скапидарнаго масла производится слѣдующимъ образомъ: въ какойнибудь, не очень пологій, сосудъ наливаютъ воды, подъ нее немного брома, а сверху ее—скапидарнаго масла и смѣшиваютъ осторожно и не вдругъ, чтобы избѣжать сильной реакціи, потомъ прибавляютъ еще масла, смѣшиваютъ и т. д., пока весь бромъ исчезнетъ, что легко видѣть по тому, что тогда вода обезцвѣтится, на днѣ соберется бромированное масло. 1 часть этаго масла съ 1 частью розанилина и 6 частями спирта, въ закупоренномъ чугунномъ глазурированномъ сосудѣ, разогрѣваютъ постепенно градусовъ до 150 и потомъ держатъ при этой температурѣ нѣсколько часовъ (до 8). Слабый спиртъ извлекаетъ изъ оставшейся массы фіолетовую краску съ синимъ оттѣнкомъ. Если на 3 части розанилина возьмемъ 2 части масла и отъ 12 до 15 спирта, то получимъ фіолетовую краску съ розовымъ оттѣнкомъ, вообще, чѣмъ болѣе возьмемъ масла на одно и то же количество розанилина, тѣмъ оттѣнокъ полученной краски будетъ синѣе. Для превращенія розанилина и солей его въ фіолетовыя краски, предлагалось подвергать ихъ дѣйствію двухлористаго или дубромистаго элаила (и даже двуіодистаго), прямо при высокой температурѣ или лучше въ спиртномъ растворѣ.

Зеленыя анилиновыя краски приготавливаютъ въ видѣ раствора и въ видѣ сухаго порошка. При дѣйствіи алдегида на многія

соли розанилина происходят синія вещества, которыя дѣйствіемъ солей сѣрноватистой кислоты или сѣрнистыхъ щелочныхъ металловъ, превращаются въ зеленныя. Вотъ болѣе извѣстные способы приготовленія этихъ красокъ: 150 частей сѣрнокислаго розанилина обливають смѣсью 300 частей сѣрной кислоты съ 150 частями воды; когда розанилинъ растворится, тогда приливають къ раствору 225 частей алдегида продажнаго \*) и даютъ смѣси стоять, при обыкновенной температурѣ, около сутокъ, потомъ разогрѣвають ее до  $50^{\circ}$ , пока она приметъ синевато-зеленый цвѣтъ и вынутая проба ее будетъ растворяться въ подкисленной водѣ темно-синимъ цвѣтомъ; тогда вливають ее тонкою струею, при постоянномъ мѣшаніи, въ 30,000 частей кипящей воды и сейчасъ же льютъ туда растворъ 450 частей сѣрноватисто-натріевой соли въ возможно маломъ количествѣ кипящей воды. Смѣсь, прокипяченная нѣсколько минутъ, годна къ употребленію для крашенія и даетъ очень красивый цвѣтъ. Замѣтимъ, что количество сѣрноватисто-натріевой соли лучше опредѣлить предварительнымъ опытомъ, смотря по оттѣнку, который хотимъ получить; при маломъ количествѣ этой соли краска выходитъ съ синеватымъ оттѣнкомъ, при большомъ — съ желтоватымъ травянымъ.

Для приготовленія зеленой краски въ твердомъ видѣ предлагаютъ слѣдующій способъ: 1 часть сѣрнокислаго розанилина растворяютъ въ смѣси 2 частей сѣрной кислоты съ 2 — 3 частями воды, приливають 4 части алдегида, затѣмъ постепенно разогрѣвають градусовъ до 50 Ц и оставляютъ смѣсь при этой температурѣ до тѣхъ поръ, пока вынутая проба растворится въ спиртѣ (на 1 часть потребуется около 50 частей спирта) синимъ, зеленоватымъ цвѣтомъ, тогда смѣсь вливають въ 300—500 частей воды, насыщенной сѣрководородомъ и разогрѣвають медленно до  $100^{\circ}$  Ц, потомъ прибавляютъ 10 — 20 частей насыщеннаго воднаго раствора сѣрнистой кислоты, по охлажденіи процѣживаютъ для отдѣленія отъ синяго отсада и изъ чистаго зеленого раствора осаждаютъ зеленую краску, прибавляя къ нему 5 — 20 частей повареной соли и нейтрализуя кислоту ѣдкимъ

\*) Продажный алдегидъ для зеленыхъ анилиновыхъ красокъ, готовится слѣдующимъ образомъ: 350 частей сѣрной кислоты смѣшиваютъ съ 150 частями воды и по охлажденіи приливають 820 частей 90% спирта. Затѣмъ кладутъ въ реторту 300 частей красной хромовалійной соли въ мелкихъ кускахъ и обливають 150 частями воды, сбавляютъ и льютъ въ нее тонкою струею предыдущую смѣсь, осторожно подогревая снизу, перешелшую жидкость перегоняютъ еще два раза для очищенія отъ воды и спирта.



или углекислымъ натромъ. Осадокъ промываютъ водою и сушатъ при температурѣ не выше  $40^{\circ}$  Ц.; сухую массу растираютъ въ порошокъ. Чтобы сдѣлать изъ него растворъ для крашенія, 1 часть его растираютъ и смѣшиваютъ съ 20 частями воды, потомъ прибавляютъ 2 части сѣрной кислоты съ 50—70 частями спирта.

Въ послѣднее время были предложены еще другія зеленныя анилиновыя краски: это вещества, получаемыя изъ розанилина при дѣйствіи на него іодистыхъ соединеній эфила и мефила; мы видѣли уже, что первый продуктъ дѣйствія іодистаго эфила есть фіолетовыя краски, и что мефиланилинъ, подѣ влияніемъ окисляющихъ веществъ, даетъ тоже фіолетовую краску; недавно открыто, что всѣ фіолетовыя краски, при разгоряченіи съ іодистымъ эфилдомъ, превращаются въ зеленныя.

Выпишемъ два патентованные способа приготовленія зеленой краски изъ фіолетовыхъ: 1) въ запертomъ сосудѣ держать 24 часа при  $100^{\circ}$  Ц. смѣсь 1-ой части фіолетовой краски изъ мефиланилина, 2 частей іодистаго эфила, 2 частей древеснаго или виннаго спирта и  $\frac{1}{5}$  части сѣрной кислоты, потомъ отгоняютъ большую часть неизмѣнившагося іодистаго эфила и древесный или винный спиртъ, охлажденный остатокъ обливаютъ водою и растворъ насыщаютъ щелочью, причемъ зеленая краска осаждается; подобныя зеленныя соединенія образуются и въ томъ случаѣ, когда вмѣсто фіолетовой краски изъ мефиланилина, возьмемъ фіолетовую изъ анилина или фіолетовую изъ розанилина (способъ Poirrier и Charpat); 2) смѣсь изъ равныхъ по вѣсу количествъ розанилина, іодистаго эфила и метиловаго или виннаго спирта, держать въ запертomъ сосудѣ часа три при температурѣ  $110^{\circ}$  Ц., потомъ, отогнавъ большую часть іодистаго эфила и спирта, кипятятъ оставшуюся массу съ водою, содержащею около 2% угленатріевой соли; въ жидкости растворится немного зеленой краски; оставшуюся фіолетовую краску подвергаютъ, послѣдовательно раза два или три, подобной же операціи съ іодистымъ эфилдомъ, чрезъ что она почти вся превратится въ зеленую краску, растворимую въ водѣ, содержащей немного соды; это свойство зеленой краски даетъ возможность легко очистить ее отъ постороннихъ примѣсей; очевидно, что для приготовленія этой краски, можно прямо начать операцію съ фіолетовою краскою (т. е. съ эфилрозованнымъ розанилиномъ) Гофмана (способъ Wanklyn'a и Parafa).

Смолистое вещество, образующееся вмѣстѣ съ розанилиномъ въ процессѣ приготовленія послѣдняго, содержитъ еще другія краски; прежде уже было сказано, что изъ остатка отъ приготовления розанилина дѣйствіемъ ртутныхъ солей на авилинъ, можетъ быть извлечена органическая щелочь—хризанилинъ. Чтобы получить эту щелочь, смолистый остатокъ вывариваютъ хорошо въ водѣ и полученный желтый или слегка розовый растворъ смѣшиваютъ съ азотною кислотою, при охлажденіи осаждаетъ очень трудно растворимая соль азотнокислаго хризанилина, въ видѣ желтооранжеваго кристаллическаго порошка. Другія соли хризанилина имѣютъ тотъ же цвѣтъ, растворяются въ водѣ трудно хотя и легче азотнокислой, повареной солью не осаждаются изъ растворовъ; въ спиртѣ всѣ соли этаго основанія легко растворимы. Въ жидкостяхъ, изъ которыхъ отдѣленъ розанилинъ или соли его, при приготовленіи или при очищеніи ихъ, также находятся соли хризанилина и могутъ быть получены изъ нихъ выпареніемъ послѣ осажденія повареною солью другихъ красокъ, находящихся въ растворѣ. Самъ хризанилинъ изъ воднаго раствора солей его осаждается амміакомъ въ видѣ порошка лимонно-желтаго цвѣта; онъ почти нерастворимъ въ водѣ, легко растворяется въ спиртѣ. Соли хризанилина красятъ шерсть и шелкъ въ желтые цвѣта различныхъ красивыхъ оттѣнковъ. Если оставшуюся послѣ приготовленія мышьяковистаго розанилина смолистую массу прокипятить съ слабымъ растворомъ ѣдкаго натра въ избыткѣ, то вещество, оставшееся нераствореннымъ, даетъ при обработкѣ его не крѣпкою соленою кислотою въ избыткѣ, растворъ, изъ котораго повареная соль осаждаетъ солекислую соль новаго основанія—мованилина, сообщающую тканямъ довольно красивый малиново-фіолетовый цвѣтъ. Въ жидкости остается желтое красильное вещество и немного другихъ примѣсей. Растворивъ полученную солекислую соль въ водѣ, слегка подкисленной соленою кислотою, осадивъ вновь повареною солью и повторивъ два или три раза эту операцію, получимъ чистое соединеніе. Мованилинъ легко растворяется въ эфирѣ и бензолѣ; слѣдовательно изъ массы, обработанной ѣдкимъ натромъ, его можно извлечь этими жидкостями, въ полученныхъ растворахъ будетъ содержаться еще и желтое вещество. Остатокъ, по испареніи эфира или бензола, раздѣляется на мованилинъ и желтое тѣло дѣйствіемъ соленой кислоты и повареной соли. Соли мовани-

нилина по вышнему виду и растворимости имѣютъ большое сходство съ солями розанилина; составъ щелочи выражается формулою  $(C_6H_4)_2(C_7H_6)N_3H_3 + H_2O$ , слѣдовательно онъ подобенъ составу розанилина и группы входятъ тѣже, только въ другомъ числѣ; въ образованіи мованилина участвуютъ 2 частицы анилина и 1 частица толудида, и дѣйствительно по опытамъ Gigard'a и Laige мованилинъ получится въ гораздо большемъ количествѣ если разгорячать градусовъ до  $170^\circ$  смѣсь мышьяковой кислоты съ аниномъ, переходящимъ между  $183 - 188^\circ$  (100 частей анилина и 164 части мышьяковой кислоты въ 70 % ангидрида). Желтое вещество, образующееся вмѣстѣ съ мованилиномъ и розанилиномъ есть особенная щелочь хризотолуидинъ  $(C_7H_6)_3N_3H_3$ , растворы солей ея въ присутствіи избытка соленой кислоты, подобно растворамъ солей хризанилина, не осаждаются повареною солью; хризотолуидинъ получается въ большомъ количествѣ при дѣйствіи  $C_2Cl_6$  и на чистый кристаллизованный толуидинъ.

Смолистый остатокъ, изъ котораго отдѣленъ мованилинъ слабою соленой кислотой или эфиромъ или бензоломъ, содержитъ много фіолетоваго красильнаго вещества, растворимаго въ спиртѣ и названнаго фіоланилиномъ, — составъ его  $(C_6H_4)_3N_3H_3$ . Мованилинъ при разгоряченіи съ аниномъ и іодистыми соединениями эфировъ группъ, содержится какъ розанидинъ и даетъ: трифенилмованилинъ, растворимый въ спиртахъ синимъ цвѣтомъ съ фіолетовымъ оттѣнкомъ и тримефил — или триэфил — мованилинъ; послѣдніе, по очищеніи отъ іода содою, даютъ съ кислотами соли, растворимыя въ водѣ красивымъ фіолетовымъ цвѣтомъ, подобнымъ цвѣту соответствующихъ соединений розанилина (на 1 кило соли мованилина берутъ 10 литровъ спирта, 2 кило іодистаго мефила или эфила, 1 кило соды). Хризотолуидинъ, подвергнутый такому же дѣйствію анилина, даетъ краску каштановаго цвѣта, а подвергнутый дѣйствію іодоэфировъ соединений пурпурово-розоваго (ауроге) цвѣта. Если остатокъ отъ приготвленія розанилина, не отдѣляя отъ него мышьяка щелочью, обработать половицинымъ вѣсомъ холодной, продажной соленой кислоты и полученную жидкость нейтрализовать известью, то изъ нее осядетъ красная краска — не чистый мованилинъ, онъ красить шерсть и шелкъ въ сине-фіолетовый, не красивый, но прочный цвѣтъ; ткань, окрашенная этою краскою, принимаетъ

очень красивый каштановый цвѣтъ отъ дѣйствія марганцово-каліевой соли.

Обработывая затѣмъ остатокъ нерастворимый въ холодной соленой кислотѣ, горячею и нейтрализуя растворъ известкѣ, получаемъ осадки грязнаго зеленовато-фіолетоваго цвѣта; эти осадки растворяются отчасти въ водной сѣрнистой кислотѣ; растворы, прокипяченные для изгнанія избытка кислоты, красятъ шерсть и шелкъ въ цвѣта очень красивые. Краска, продающаяся подъ именемъ *Dahlia imperial*, приготовленіе которой держатъ въ секретѣ, кажется тоже получается изъ розанилиновыхъ остатковъ впрочемъ этимъ именемъ нѣкоторые продавцы называютъ и триэфилорозанилинъ Гофмана.

Опыты Купье и особенно Стеделера доказываютъ, что чистый анилинъ, при дѣйствіи окисляющихъ веществъ, можетъ дать красную краску, но отличную отъ розанилина. Разогрѣвая между  $150$ — $160^{\circ}\text{C}$ . смѣсь одной части анилина съ 3-мя или съ 6-ю частями мышьяковой кислоты въ 45—50 % ангидрида, получаемъ массу, которая уступаетъ водѣ красную краску съ фіолетовымъ оттѣнкомъ; спиртъ извлекаетъ изъ остатка краску чисто фіолетоваго цвѣта. Химически чистые: солекислый анилинъ съ нитробензоломъ и солекислый толуидинъ съ нитротолуоломъ при температурѣ около  $230^{\circ}\text{C}$ . даютъ синія и красныя краски, но не лучшихъ оттѣнковъ и не большой красильной силы. Купье получилъ фіолетовую и синюю краски, разогрѣвая часовъ 5-ть между  $180^{\circ}$ — $195^{\circ}$  смѣсь 10 частей анилина изъ бензола, кипящаго при  $81.5^{\circ}\text{C}$ ., съ 3-мя частями мышьяковой кислоты въ  $40^{\circ}\text{B}$ . и съ 12 частями продажной соленой кислоты. Купье же приготовилъ хорошія краски *rouge de toluéne* и *rouge de Xyléne* изъ углеводовъ каменноугольнаго масла, кипящихъ 1-аго при  $110^{\circ}\text{C}$ ., названнаго *toluéne* и 2-аго при  $130^{\circ}\text{C}$ ., названнаго *Xyléne*. Щелочь, приготовленная изъ перваго углеводорода, перегоняется между  $198$ — $202^{\circ}\text{C}$ . Для полученія краски *г. de toluéne* 100 частей этой щелочи съ 160-ю мышьяковой кислоты въ 75 % и съ 25-ю соленой кислоты, разогрѣваются часа 3 между  $150$ — $160^{\circ}\text{C}$ .; —или 67 ч. щелочи, 95 ч. нитротолуэна, 65 ч. солевой кислоты и 7 ч. четырехлористаго желѣза, часа 3 при  $190^{\circ}$ . Для полученія краски *г. de xyléne*: 100 частей щелочи, изъ ксилена, 140 частей мышьяковой кислоты въ 75 %, 20 частей соленой кисло-

ты, держать часа 3 между 130° — 140° Ц. или 75 ч. щелочи съ 105 ч. нитроксилена разогрѣваютъ до 200° Ц.

Жиранъ и Леръ патентовали еще слѣдующіе способы приготовленія особенныхъ анилиновыхъ красокъ. Разгорячая соли анилина или толуидина, наприм. солекислыя соли, съ анилиномъ или толуидиномъ, они получили соединенія двуфениламинъ  $(C_6H_5)_2NH$ ; ддутолуиламинъ  $(C_7H_7)_2NH$  и фенилотолуиламинъ  $(C_6H_5)(C_7H_7)NH$ . Приготовление этихъ соединеній производится такимъ образомъ: берутъ 1 частичку солекислой соли,  $1\frac{1}{2}$  частички щелочи и разогрѣваютъ между 240—250° Ц., или подъ давленіемъ атмосферъ до 5 или въ снарядѣ, такъ устроенномъ, чтобы перегонъ сгущался и стекалъ обратно на разгорячаемую массу; въ 1 случаѣ реакція произойдетъ скорѣе, нежели во второмъ. Продуктъ реакціи кипятятъ съ водою, содержащею немного соленой кислоты (1 часть кислоты на 20 частей воды), на поверхность всплываетъ маслообразное вещество, застывающее по охлажденіи. Если въ работу были взяты анилинъ и его соль, то это будетъ двуфениламинъ, образовавшійся по уравненію  $(C_6H_5)NH + (C_6H_5)NH = NH_3 + (C_6H_5)_2NH$ ; онъ имѣетъ свойства слабой щелочи, солекислая соль его разлагается легко водою; изъ раствора въ эфирѣ или бензолѣ онъ кристаллизуется, плавится при 45° Ц., кипитъ при 310° Ц. и перегонкою можетъ быть очищенъ отъ примѣсей. Если вмѣсто анилина и соли его, возьмемъ толуидинъ и соль его, то получимъ, поступая точно также, ддутолуиламинъ, кипящій около 360° Ц.; если возьмемъ смѣсь толуидиновой соли съ анилиномъ или анилиновой соли съ толуидиномъ, то получимъ фенилотолуиламинъ, плавящійся при 87° Ц. и кипящій около 330 Ц. (334°, 5). Эти тѣла получаютъ также при перегонкѣ синей анилиновой и синей толуидиновой красокъ. По одиночкѣ и въ смѣси другъ съ другомъ при дѣйствіи веществъ, отнимающихъ водородъ, они даютъ особенныя краски; такъ полуторнохлористый углеродъ превращаетъ двуфениламинъ въ краску черновато-синюю; ддутолуиламинъ въ краску каштановаго цвѣта; фенилотолуиламинъ въ краску фіолетоваго цвѣта; смѣсь же двуфениламина съ ддутолуиламиномъ въ чисто синюю. На фабрикахъ готовятъ изъ продажнаго анилина средней температуры кипѣнія, смѣсь аминовъ, дающую очень хорошую синюю краску. Двѣ части такой смѣси, продающейся подъ именемъ двуфениламина, съ 3 частями полуторнохлористаго углерода разогрѣваютъ градусовъ до 160° Ц., въ продолженіи нѣ-

сколькихъ часовъ, пока смѣсь превратится въ смолистую массу бронзоваго цвѣта; при реакціи перегоняется двухлористый углеродъ и соленая кислота; полученную массу промываютъ бензолъ или нефтью, не разложившіеся амины растворяются, а краска останется, ее растворяютъ въ спиртѣ и изъ процѣженного раствора осаждаютъ краску, смѣшавъ одинъ объемъ его съ двумя объемами продажной соленой кислоты. Повторивъ раза два раствореніе въ спиртѣ и осажденіе соленою кислотою, получимъ чистый продуктъ.

Каро приготовилъ изъ розанилина и изъ фенилированныхъ его производныхъ очень красивыя фіолетовыя и синія краски. Въ кислый растворъ розанилина пускается газъ азотистой кислоты, образовавшійся осадокъ подвергается возстановляющему дѣйствию двухлористаго олова, полученный красный растворъ осаждается ѣдкимъ натромъ, осадокъ промывается водою и растворяется въ спиртѣ или въ уксусной кислотѣ. Приготовленіе еще не испытано на фабрикахъ.

Провода газъ азотистой кислоты въ спиртный, очень разведенный растворъ розанилина, увидимъ извѣстную переменную цвѣтовъ, являющуюся при дѣйствии многихъ окисляющихъ веществъ на анилинъ и на нѣкоторыя изъ его производныхъ; если выпаримъ растворъ послѣ того какъ онъ приметъ желтый цвѣтъ, то получимъ краску киноварнаго цвѣта, циналинъ (*Zinalin*); это собственно кислота, она нерастворима въ водѣ, растворяется въ спиртѣ, щелочахъ и крѣпкихъ кислотахъ; щелочные растворы имѣютъ цвѣтъ красный, средніе или кислые—желтый. Дѣйствиемъ азотистой кислоты на анилинъ получается, при вышеупомянутыхъ же условіяхъ, желтое красильное вещество, отличное отъ циналина, оно краснѣетъ отъ кислотъ и желтѣетъ отъ щелочей.

Нѣкоторыя анилиновые краски, при опредѣленныхъ условіяхъ, сообщаютъ тканямъ сѣрые цвѣта; такъ, мовъ (*mauve*) принимаетъ сѣрый оттѣнокъ и даже даетъ жемчужно-сѣрый цвѣтъ (*gris-perle*) отъ прибавленія къ раствору ея, приготовленному для окрашиванія, сѣрной кислоты, но собственно сѣрая анилиновая краска готовится слѣдующимъ образомъ: 10 частей фіолетовой Перкина (*violet dit au chromate*) растворяютъ въ 11 частяхъ сѣрной кислоты 66° Б. при подогрѣваніи, когда все растворится, смѣсь охлаждаютъ и вливаютъ въ нее 6 частей продажнаго алдегида, реакція начинается сама по себѣ и кончается

через нѣсколько часовъ; тогда жидкость смѣшиваютъ съ водою, отстаиваютъ, цѣдятъ и изъ раствора осаждаютъ краску обыкновенными способами. Краска эта даетъ различные оттѣнки синевато-сѣраго цвѣта, она окрашиваетъ какъ животное, такъ и растительное волокно безъ подготовки (патентъ Depouilly).

Бурые краски изъ анилина получаютъ легко при разогрѣваніи розанилина или его производныхъ съ анилиномъ при довольно высокихъ температурахъ, такъ: одну часть солекислаго розанилина съ 4 частями солекислаго анилина сначала разогрѣваютъ осторожно, пока все расплавится, потомъ быстро до температуры кипѣнія солекислаго анилина (до  $240^{\circ}$  Ц.) и эту температуру поддерживаютъ до тѣхъ поръ, пока смѣсь, сначала остающаяся безъ измѣненія, вдругъ побурѣетъ и въ сосудѣ надъ жидкостью покажется желтый паръ, оседающій на стѣнахъ въ видѣ желтаго налета, тогда операція копчена, продуктъ растворяется въ водѣ, кислотахъ и спиртѣ, изъ воднаго раствора осаждается щелочными солями, слѣдовательно можетъ быть очищаемъ, основываясь на этомъ свойствѣ; 2) разогрѣваютъ градусовъ до 140 уксусокислую соль розанилина, пока она побурѣетъ и будетъ растворяться въ спиртѣ красно-оранжевымъ цвѣтомъ (esalate), потомъ, смѣшавъ ее съ 3 частями анилина, разогрѣваютъ вновь градусовъ до 150, пока получатъ желаемый оттѣнокъ; 3) разогрѣвая градусовъ до 200 Ц. смѣсь, 1 части трифенилрозанилина съ 4 частями солекислаго анилина, такъ, чтобы перегонъ, сгущаясь, падалъ назадъ, получимъ наконецъ бурюю краску, растворимую въ спиртѣ и водѣ. Хлористый ацетилъ и хлористый бензоилъ даютъ съ спиртовымъ растворомъ розанилина очень красивыя бурія краски съ краснымъ и синимъ оттѣнкомъ.

Замѣтимъ, наконецъ, что бурая, красная и синяя краски приготовлены и изъ фенола, нитротѣла, изъ него произведенныя, давно уже употребляютъ въ красильномъ дѣлѣ. Если растворъ фенола въ ѣдкомъ натрѣ или амміакѣ, смѣшанный съ крѣпкимъ растворомъ хлорной извести или лабараковой жидкости, оставимъ въ прохладномъ мѣстѣ до тѣхъ поръ, пока онъ приметъ синий цвѣтъ и потомъ подкислимъ его слегка соленою кислотою, то получимъ жидкость, которая окрашиваетъ животное волокно въ красивый бурый цвѣтъ.

Красная краска изъ фенола съ ея производными синею и фиолетовою, относятся между собою какъ розанилинъ, трифенилро-

занилинъ и фіолетовая смѣсь двухъ послѣднихъ веществъ; краска эта, называемая пеониномъ (reopine), готовится слѣдующимъ образомъ: 10 частей фенола, 4—8 частей щавелевой кислоты и 3—6 частей сѣрной, разогрѣваютъ до тѣхъ поръ, пока вынутая проба, по охлажденіи, будетъ принимать видъ тѣста или смолы съ зеленоватымъ металлическимъ оттѣнкомъ на поверхности; тогда смѣсь промываютъ водою для освобожденія отъ кислоты и полученную тѣстообразную массу растворяютъ въ амміакѣ; для этаго 1 часть ея разогрѣваютъ въ запертomъ сосудѣ, въ продолженіи часовъ 3-хъ, градусовъ до 150, съ  $2\frac{1}{2}$  частями продажнаго воднаго амміака; растворъ окрашиваетъ шелкъ и шерсть въ красный цвѣтъ. Краска изъ него можетъ быть получена въ видѣ темно-краснаго осадка — это и будетъ пеонинъ. Подобно розанилину онъ даетъ, при разогрѣваніи съ анилиномъ, фіолетовую и синюю краски, послѣдняя названа азулиномъ (azuline). Смѣси, разогрѣтыя до принятія ими желаемаго оттѣнка, охлаждаются, промываются каменноугольнымъ масломъ, щелочью, горячею подкисленною водою и потомъ для употребленія на крашеніе, растворяются въ спиртѣ (патентъ Guipon-Magnas и Bonnet); патентъ взятъ въ 1862 году, а способъ еще нигдѣ на фабрикахъ не введенъ, слѣдовательно мало общается.

Было найдено, что если напечатать или пропитывать ткань растворомъ 1 части бертолетовой соли въ 40 частяхъ воды и затѣмъ погружать въ растворъ анилиновой соли, то эта ткань, повисѣвъ въ тепломъ сыромъ воздухѣ часовъ 12, окрашивается зеленымъ цвѣтомъ въ мѣстахъ, пропитанныхъ растворомъ бертолетовой соли и если теперь промыть ткань мыльной водою или очень слабымъ растворомъ щелочи, то краска переѣмнитъ свой цвѣтъ въ синій. Зеленый цвѣтъ напечатанныхъ мѣстъ переходитъ въ такой темный, что мѣста кажутся черными, если ихъ обработать слабымъ растворомъ красной хромокалійной соли или хлорной извести.

Можно печатать прямо смѣсью анилиновой соли съ бертолетовой. Если прибавить къ этой смѣси соль окиси желѣза, или если напечатать смѣсью азотно-мѣдной соли съ солекислымъ анилиномъ, то со временемъ напечатанныя мѣста окрасятся въ черный цвѣтъ. Эти факты и другіе, сходные съ ними, повели къ открытію весьма важному въ дѣлѣ печатанія ситцевъ, именно: къ рѣшенію задачи о печаткѣ совершенно черной, прочной и не



разъѣдающей тканъ; нашли, что анилинъ вообще можетъ дать черную краску при дѣйствии на него окисляющихъ веществъ, особенно же въ прикосновеніи съ нѣкоторыми металлическими соединениями. Какъ окисляющія вещества испробованы: хромовая и хлорная кислоты или калийныя и амміачныя соли ихъ и красная кровеная соль; какъ посредствующія металлическія соединенія испробованы: соли окисей желѣза, хрома и мѣди; удобнѣе всѣхъ оказываются бертолетова соль и сѣрнистая мѣдь или иногда двухлористая мѣдь. Хорошіе черные цвѣта въ печаткѣ, развиваются скоро лишь въ присутствіи свободной кислоты и нашатыря. Черная анилиновая краска есть смолистое вещество, образующееся изъ анилина чрезъ окисленіе и отнятіе водорода. Какъ посторонній продуктъ она является во всѣхъ операціяхъ, въ которыхъ анилинъ подвергается дѣйствию окисляющихъ веществъ; приготовить ее можно: взявъ, на примѣръ, смѣсь 100 частей анилина, 100 частей продажной соленой кислоты, 50 частей красной кровеной потассійной соли, 50 частей бертолетовой соли и 4000 частей воды, смѣшать все и дать постоять 2 или 3 дня, потомъ вскипятить, полученный осадокъ промыть водою, спиртомъ, кислотою и, наконецъ, слегка амміакомъ, этотъ осадокъ и будетъ черная анилиновая краска, ни въ чемъ нерастворимая и тождественная съ краскою черной печатки. Какъ сильное окисляющее средство въ техникѣ давно извѣстна смѣсь нашатыря съ мѣдною солью: при дѣйствии веществъ, возстановляющихъ или окисляющихся, соль окиси мѣди или двухлористая мѣдь въ этой смѣси превращается въ соль закиси мѣди, или въ однохлористую мѣдь, которая, оставаясь въ растворѣ нашатыря, быстро поглощаетъ кислородъ изъ атмосфернаго воздуха и опять переходитъ въ соль окиси мѣди и т. д. до тѣхъ поръ, пока окисляющееся вещество не исчезнетъ все или не потеряетъ возстановляющаго свойства. Такое окисляющее дѣйствіе можетъ совершаться надъ анилиномъ въ печаткѣ; онъ окисляется въ ней, безъ сомнѣнія, и насчетъ кислорода бертолетовой соли; извѣстно, что смѣсь солекислаго анилина съ хлорнокислымъ амміакомъ, только безъ мѣди, даетъ прекрасную черную краску; соли анилина чернѣютъ и при дѣйствии на нихъ озона, антозона, перекиси водорода и даже хлора. Скорое превращеніе анилина въ чисто черную краску, въ печаткѣ, обуславливается присутствіемъ въ ней опредѣленнаго количества кислоты, свободной или соединенной съ ани-

линомъ, вѣрнѣе сказать, опредѣленную степень кислотности всей среды, въ которой это превращеніе совершается; оно замедляется, или вовсе останавливается, отъ дѣйствія щелочей, нѣкоторыхъ кислотъ, напримѣръ уксусной кислоты; отъ солей, которыя способны соединяться съ кислотами и превращаться въ кислыя соли, даже отъ воды, ибо и она уменьшаетъ степень кислотности среды. Съ большимъ количествомъ кислоты превращеніе происходитъ скорѣе, анилина испаряется менѣе, контуръ чернаго цвѣта выходитъ болѣе рѣзкій, бѣлый фонъ и другія краски на ткани останутся неизмѣнными; но слишкомъ большая быстрота окисленія вредна, потому что дѣйствіе окисляющаго средства можетъ тронуть волокно ткани и уменьшить его прочность; такъ что, въ случаяхъ, требующихъ значительно кислой среды, по свойству ли другихъ красокъ, слишкомъ чувствительныхъ къ испареніямъ анилина, или по другимъ причинамъ, нужна большая осторожность и хорошій присмотръ за процессомъ, особенно во время провѣтриванія ткани. Замѣтимъ еще, что чѣмъ смѣсь кислѣе, тѣмъ она скорѣе разлагается, дѣлается негодною для печатанія и тѣмъ сильнѣе дѣйствуетъ на печатальный снарядъ. Анилинъ можно брать и въ видѣ соли и въ видѣ щелочи; но въ послѣднемъ случаѣ прибавляютъ кислоту. Продажный анилинъ, содержащій толуидинъ и употребляемый для приготовленія розанилина, даетъ лучшую черную краску. При обстоятельствахъ не исключительныхъ можно брать такое количество кислоты, которое достаточно для насыщенія около половины всего анилина взятаго въ дѣло. Изъ солей анилина въ печатку употребляютъ обыкновенно солекислый анилинъ, а иногда и азотнокислый; уксусокислый и лимоннокислый не даютъ черной краски; сѣрная кислота въ печаткѣ нейдетъ, потому что не летуча и способна образовать кислыя соли, которыя не участвуютъ въ процессѣ черненія, а между тѣмъ дѣйствуютъ на печатальный снарядъ и на прочность ткани.

Превращеніе анилина въ черную краску происходитъ по напечатанію уже на ткани во время провѣтриванія, т. е. въ то время когда ткань будетъ вывѣшена въ тепломъ сыромъ воздухѣ на нѣсколько часовъ или сутокъ, и это самая опасная часть операціи; съ одной стороны испаряющійся анилинъ, садится на все; какъ щелочь, уничтожаетъ дѣйствіе кислыхъ протравъ и если встрѣчаетъ на тканяхъ вещества, съ которыми можетъ соеди-

ниться, то сообщает имъ сѣрый или бурый оттѣнокъ, портитъ и бѣлый фонъ и другія краски. За тѣмъ, если на печатку провѣтриваемой ткани будетъ дѣйствовать значительное количество пара уксусной кислоты, то краска выйдетъ сѣрая, а не черная; если небольшое количество пара уксусной кислоты или особенно древесной уксусной, дѣйствуютъ на печатку во время провѣтриванія, то черный рисунокъ получаетъ красноватый ободокъ, который однако скоро исчезаетъ при промывкѣ и прочей отдѣлкѣ. Аммиачный газъ мѣшаетъ процессу чернѣнія, и его употребляютъ когда нужно замедлить или остановить этотъ процессъ.

Анилиновую соль или анилинъ, съ надлежащимъ количествомъ кислоты; бертолетову соль, нашатырь, сѣрнистую мѣдь разводятъ для печатанія въ слизистыхъ жидкостяхъ, называемыхъ сгустителями и состоящихъ изъ крахмального клейстера, раствора декстрина, камеди и траганта; густота такихъ жидкостей бываетъ различна; въ крахмальной содержится отъ 500 до 1500 граммовъ крахмала на литръ воды, въ декстринной или камедевой до 1200 гр. декстрина или камеди на литръ воды. Различные сгустители требуютъ различныхъ степеней кислотности среды: крахмальный и трагантовый — наименьшей; за ними слѣдуетъ декстринный, наибольшей требуетъ сгуститель изъ камеди. Анилиновые печатки послѣ провѣтриванія имѣютъ зеленоватый оттѣнокъ и дѣлаются черными только послѣ промывки, когда отнимутся всѣ соли и послѣдній слѣдъ кислоты. Для промывки употребляютъ или мыльную воду или воду, содержащую процентъ или два соды. Бани изъ воды, содержащей малое количество красной хромокалиевой соли, употребленная до промывки, можетъ улучшить черный цвѣтъ тѣмъ, что ускоритъ окисленіе. Почти во всѣхъ черныхъ печаткахъ, изготовляемыхъ по различнымъ рецептамъ, анилинъ составляетъ отъ  $\frac{1}{20}$  до  $\frac{1}{12}$  доли всей смѣси по вѣсу: — анилинъ съ кислотой (или соль его) можетъ быть прибавляемъ къ сгустителю прежде или послѣ бертолетовой соли, все равно, только нужно избѣгать разогрѣванія. Бертолетовой соли по вѣсу берется отъ  $\frac{1}{4}$  до  $\frac{1}{2}$  вѣса анилина, нашатыря тоже отъ  $\frac{1}{4}$  до  $\frac{1}{2}$  количества анилина, сѣрнистой мѣди, въ видѣ густой кашицы или жидкаго тѣста опредѣленной густоты, берется по объему отъ 2 до 4 % всей смѣси (т. е. сгустителя и прочихъ составныхъ частей печатки взятыхъ вмѣстѣ). Тѣсто сѣрнистой мѣди приготовляютъ обыкновенно такъ: 2 части по вѣсу сѣрныхъ цвѣтовъ об-

ливаютъ 11-ю частями раствора ѣдкаго натра въ 38°, когда черезъ сутки все растворится, жидкость вливаютъ въ разогрѣтый до 80° Ц растворъ, 10 частей мѣднаго купороса въ 250 частяхъ воды; осѣвшую сѣрнистую мѣдь промываютъ отстаиваніемъ и сливаніемъ и затѣмъ даютъ скапать на цѣдилкѣ до того, что объемъ ея займетъ (около того) число литровъ, равное числу килограммовъ мѣднаго купороса, взятаго въ работу. Замѣтимъ, что на литръ печатки достаточно взять количество сѣрнистой мѣди, содержащее только до 1½ грамма мѣди. Вотъ для примѣра одинъ изъ употребляемыхъ рецептовъ:

- 10 литровъ крахмального клейстера.
- 5,5 » трагантовой слизи.
- 200 граммовъ бертолетовой соли.
- 250 » нашатыря.
- 400 » сѣрнистой мѣди.

Смѣсь разогрѣваютъ до кипѣнія, и по охлажденіи, прибавляютъ 1 килограммъ солекислаго анилина. Напечатанные тгани висятъ 24 часа въ сыромъ и тепломъ воздухѣ и промываются потомъ водою съ 2% соды. Замѣтимъ, что первый предложенный для печати рецептъ, принадлежащій Лейтфуту (Lightfoot), содержалъ мѣдннй купоросъ или двухлористую мѣдь; цвѣтъ краски былъ хорошъ, но она скоро разѣдала печатальный снарядъ. Мѣдныя соли предлагали замѣнить красною кровено-амміачною солью, но краска скоро разлагалась и не ровно ложилась на ткань. Наконецъ и послѣ того какъ вошла въ употребленіе сѣрнистая мѣдь, предлагали еще замѣнить ее гидратомъ окиси хрома или мышьяковоокислю окисью хрома, смѣшанными съ окисью мѣди, или съ мышьяково-желѣзною солью и рекомендовали такой рецептъ (Higgin):

- 10 литровъ крахмального клейстера.
- 1 литръ сыраго осадка мышьяково-хроміевой соли или гидрата окиси хрома, смѣшанной почти съ равнымъ количествомъ мышьяково-желѣзной соли, или съ гидратомъ окиси мѣди; всѣ соединенія въ видѣ сырыхъ осадковъ.
- 200 граммовъ бертолетовой соли кипятить и по охлажденіи прибавлять
- 800 граммовъ солекислаго анилина.

Мы замѣтимъ только, что этотъ рецептъ и другіе ему подобные, особенно съ окисью мѣди и вовсе безъ мѣди и безъ хлорпо-

кислаго амміака, едва ли могутъ соперничать съ рецептами, въ которые входитъ сѣрнистая мѣдь и едва ли кто станетъ употреблять ихъ особенно теперь, послѣ того какъ готовая черная краска пущена въ продажу, подѣ названіемъ во Франціи *poir d'aniline*, въ Англіи *anilin black*; краску эту изобрѣлъ Lucas и продалъ секретъ Petersen'у. Она имѣетъ видъ черной жидкой массы, очень дешева и удовлетворяетъ всѣмъ требованіямъ печатальнаго дѣла; цвѣтъ ея, какъ цвѣтъ анилиновой краски, превосходитъ черные цвѣта, производимые другими красильными веществами и по прочности и по красотѣ. Передъ употребленіемъ ее разводятъ крахмальнымъ клейстеромъ: на 1 часть краски берутъ отъ 8 до 15 частей клейстера, напечатанную ткань провѣтриваютъ градусовъ при  $30^{\circ}$ — $35^{\circ}$  Ц, затѣмъ промываютъ въ водѣ холодной или теплой, содержащей процентовъ до 2-хъ соды. На печатальныхъ станкахъ линейки (*racles*) должны быть сдѣланы не изъ стали, а изъ композиціи.

Если черную печатку, содержащую сѣрнистую мѣдь, развести достаточнымъ количествомъ сгустителя, подкисленнаго до степени кислотности (при употребленіи крахмальнаго или трагантоваго сгустителя можно брать кислоты и менѣе даже на половину) черной краски имъ разжижаемой, то получимъ печатку для сѣрыхъ цвѣтовъ. Если разводящій сгуститель декстринъ, то должно къ нему прибавить еще 1% по вѣсу бертолетовой соли, чтобы уравновѣсить его возстановляющее дѣйствіе.

Если ослабимъ или остановимъ во время окисленіе, то можемъ получить бурые и оливковые цвѣта. Для красиваго и прочнаго оливковаго цвѣта рекомендуютъ смѣсь:

300	частей	воды
36	»	муки пшеничной
13	»	бертолетовой соли
15	»	уксусомѣдной соли
10	»	азотной кислоты (удѣльный вѣст. 1,36)
20	»	анилина.

или смѣсь: 1 части черной анилиновой краски Люка съ 1 частью раствора пригорѣло-уксусной желѣзной соли въ  $10^{\circ}$  Б и 10 частей крахмальнаго клейстера.

Для сплошнаго окрашиванія въ черпый анилиновый цвѣтъ предлагаютъ:

20 до 30 частей воды

1 часть бертолетовой соли

1 » нашатыря

1 » двуххлористой мѣди

2 » анилина.

2 » продажной соленой кислоты

слѣдовательно, ту же смѣсь, которая употребляется и для черной печати, только сѣрнистая мѣдь замѣнена здѣсь хлористою мѣдью и вмѣсто сгустителей взята чистая вода; въ такую смѣсь погружаютъ ткань шелковую, хлопчатобумажную или льняную, затѣмъ провѣтриваютъ около сутокъ при низкой температурѣ и наконецъ промываютъ.

Шерсть не принимаетъ безъ особенной подготовки черной анилиновой краски, потому что содержитъ въ себѣ вещества возстановляющія; для этой подготовки предлагаютъ вымачивать шерсть въ продолженіи 20—30-ти минутъ въ жидкости, состоящей, на 1 кило шерсти, изъ 60 литровъ воды, 180 граммовъ продажной соленой кислоты, 1300 граммовъ раствора изъ одного кило хлорной извести въ 10 литрахъ воды; — жидкость должна быть подогрѣта градусовъ до 35 — 40°Ц, — послѣ этой бани шерсть, выполосканная въ чистой водѣ, готова къ принятію черной анилиновой краски.

Н. Зининъ.















