

lichst vollständig entfernt, und löst ihn im Kolben selbst unter Erwärmung auf dem Wasserbad in *Alkohol* auf. Nach dem Filtrieren läßt man die Lösung über Nacht an einem kühlen Orte stehen, wobei die *Base* sich in farblosen Kristallen abscheidet, welche abfiltriert, mit Alkohol nachgewaschen und im Exsiccator getrocknet werden. Durch Einengen der Mutterlauge läßt sich noch eine zweite Kristallisation gewinnen. Ausbeute 30 g.

Oxydation der Leukobase. 16,5 g des trockenen Präparats werden in 120 ccm 2 *n-Salzsäure* heiß gelöst, die praktisch farblose Lösung verdünnt man mit 280 ccm Wasser und trägt unter guter Eiskühlung und stetem kräftigem Umschütteln des Gefäßes die Aufschlammung von 13 g *Bleidioxyd* in 30 ccm Wasser in die Lösung ein. Da das käufliche Bleidioxyd häufig schlecht reagiert, stellt man das Oxydationsmittel nach der unten gegebenen Vorschrift selbst dar.

Aus der Farbstofflösung wird das Blei mit der Lösung von 25 g *Natriumsulfat* ausgefällt, dann wird vom *Bleisulfat* abgesaugt und aus dem Filtrat die *Carbinolbase* mit 25 g wasserfreier *Soda*, die in Wasser gelöst wird, ausgefällt. Nach dem Absaugen wird der mit Wasser gut ausgewaschene Niederschlag in der siedenden Lösung von 10 g *Oxalsäure* und 1 g *Ammoniumoxalat* in 40 ccm Wasser gelöst, wobei man die *Base* in kleinen Anteilen einträgt. Zum Schluß wird filtriert und das Filtrat zu sehr langsamem Erkalten aufgestellt. Die Kristallisation dauert gewöhnlich 1—2 Tage. Die jetzt abgesaugten schönen Kristalle des *Farbstoff-Oxalats* werden im Exsiccator getrocknet.

Bleidioxyd. 50 g guter *Chlorkalk* werden mit 750 ccm Wasser kräftig durchgeschüttelt, durch ein Faltenfilter filtriert und das Filtrat nach und nach zu der Lösung von 25 g *Bleizucker* in 100 ccm Wasser gegeben, die auf dem siedenden Wasserbad in einer Porzellanschale erwärmt wird. Wenn der anfangs helle Niederschlag dunkelbraun geworden ist, prüft man an einer filtrierten Probe der Lösung, ob sie mit Chlorkalklösung beim Erhitzen eine weitere Fällung gibt und setzt in diesem Fall weiteres Oxydationsmittel zu. Zum Schluß wird die Lösung abgossen, das *Bleidioxyd* wiederholt mit heißem Wasser digeriert, abgesaugt und gründlich nachgewaschen. Die scharf abgesaugte Paste wird feucht in einem verschlossenen Glase aufbewahrt.

Wenn kein frischer Chlorkalk zur Hand ist, so bereitet man sich *Hypochloritlauge*, indem man in die Lösung von 15 g *Ätznatron* in 250 ccm Wasser unter Eiskühlung so lange *Chlor* einleitet, bis die Gewichtszunahme 14 g ausmacht.

Wertbestimmung der PB_2 -Paste. Obwohl man durch Trockengewichtsbestimmung einer gewogenen Menge des feuchten Bleidioxyds seinen Gehalt annähernd bestimmen kann, sollte man doch zur größeren Genauigkeit ihren Gehalt an wirksamem Sauerstoff ermitteln. Man wägt zu diesem Zweck 0,3—0,5 g der feuchten Substanz (aus der Mitte heraus) in einen kleinen Erlenmeyer (150 ccm) ab, fügt unter gutem Durchschütteln die Lösung von 2 g *Kaliumjodid* in 5 ccm Wasser und hernach unter anfänglicher Eiskühlung 115 ccm konzentrierter *Salzsäure* hinzu.

16 g *Natriumbichromat* in 30 ccm Wasser hinzugefügt und die Temperatur der Lösung möglichst rasch auf 40° gebracht. Jetzt folgt der Zusatz von 6 g *Dimethylamin*, die in 8 ccm konzentrierter *Salzsäure* gelöst sind, daran anschließend wird der Rest des Oxydationsmittels eingegossen. Alle Lösungen werden vor Beginn des Versuchs hergestellt. Man heizt rasch auf 70° und steigert die Temperatur langsam auf 85°, dabei kommt der *Farbstoff* zur Ausscheidung. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde läßt man auf 50° erkalten, bringt die anorganischen Fällungen mit 15 ccm konzentrierter *Schwefelsäure* zur Lösung und saugt nach völligem Erkalten den rohen Farbstoff scharf ab. Das Produkt wird direkt in 200—300 ccm siedenden Wassers gelöst, die Lösung filtriert und nach Zugabe von 20 g konzentrierter *Zinkchloridlösung* (1 : 1) über Nacht zur Kristallisation hingestellt. Die schönen rotglänzenden Kristalle werden scharf abgesaugt und mit wenig eiskalten Wassers zweimal gewaschen. Ausbeute 8—10 g. Aus der Mutterlauge läßt sich durch „Ausalzen“ mit 50 g feingepulverten *Kochsalzes* noch etwas mehr Farbstoff herausholen, der aber weniger rein ist.

Die wäßrige Lösung von Methylblau wird durch Natronlauge nicht entfärbt; es entsteht die blaue wasserlösliche Ammoniumbase. Durch Reduktionsmittel wird der Farbstoff in die leicht oxydierbare Leukobase übergeführt. Dieses Verhalten hat dem Methylblau eine wichtige Verwendung als Wasserstoffreceptor im Rahmen der enzymatischen Delydrierung verschafft (P. Ehrlich, T. Thunberg). Sehr instruktiv ist der folgende Versuch, der die Bildung von Methylblau durch Einlagerung des Schwefels zwischen die Ringe des Bindstedlerschen Grüns veranschaulicht.

Versuch: In eine möglichst konzentrierte wäßrige Lösung von *Bindstedlers Grün* leitet man langsam *Schwefelwasserstoff* ein, bis nach einiger Zeit der Farbton auf Gelbrot zurückgeht. Jetzt setzt man verdünnte *Salzsäure* und die Lösung von 0,3 g *Natriumbichromat* zu und bringt mit *Zinkchloridlösung* das gebildete *Methylblau* zur Ausscheidung.

4. Basische Triphenylmethanfarbstoffe

a) Malachitgrün aus Benzaldehyd und Dimethylanilin

(Nach einer Privatmitteilung von Prof. E. Sakellarios, Athen)

Darstellung der Leukobase: Eine Mischung von 30 g ($\frac{1}{4}$ Mol) *Dimethylanilin* und 10 g *Benzaldehyd* ($\frac{1}{10}$ Mol) (beide frisch destilliert) wird mit 10 g *Schwefelsäure*, die man vorher mit 8 ccm Wasser verdünnt hat, in einem Rundkolben mit Auschütz-Aufsatz zusammengebracht. Der Kolben ist seitlich mit einem kurzen Kühler und im vertikalen Rohr mit einem durch Quecksilberverschluß abgedichteten Rührer versehen. Man erhält nun unter dauerndem Röhren 20 Stunden lang im Sieden (Ölbad von 150°), macht nach dem Erkalten mit *Natronlauge* alkalisch und treibt mit Wasserdampf das überschüssige Dimethylanilin weg.

Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, gießt man das Wasser ab, wäscht den Rückstand mehrmals mit Wasser nach, das man zum Schluß mög-