

Cuando se somete el tolueno á la acción del ácido nítrico, se forma al propio tiempo dos *nitrotoluenos* isoméricos, el uno sólido y el otro líquido, y por la reducción de esos dos cuerpos se consigue la *toluidina* sólida y la *seudotoluidina*. Las reacciones que producen los nitrotoluenos y las toluidinas son análogas á las que dan origen á la nitrobenzina y á la anilina. La nitración del tolueno y la reducción del nitrotolueno se efectúan por los mismos procedimientos que los empleados para la preparación de la nitrobenzina y de anilina.

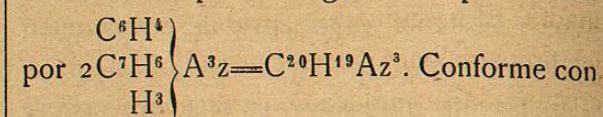
12. COLORES DE ANILINA. Los colores de anilina (colores de toluidina) se fabrican actualmente en grande escala con el aceite de anilina (anilina bruta): véase ahora los que hasta aquí se han obtenido:

- 1 Rojo de anilina.
- 2 Morado ó violeta de anilina.
- 3 Azafranina.
- 4 Azul de anilina.
- 5 Verde de anilina.
- 6 Amarillo y anaranjado de anilina.
- 7 Pardo de anilina (bistre).
- 8 Negro de anilina.

13. ROJO DE ANILINA. El rojo de anilina ó la *fucsina* (que se encuentra también bajo las denominaciones de *azaleina*, *malva*, *solferino*, *magenta*, *roseina*, *tiralina*, etc.) es la combinación de una base designada por *A. W. Hofmann* bajo el nombre de *rosanilina*, con un ácido, comunmente el ácido acético ó el ácido clorhídrico. (1) La base también es incolora en tanto que sus sales, todas las cuales cristalizan fácilmente, son de color. Su composición está representada por la fórmula  $C^{20}H^{19}Az^3.H^2O$ . Se produce de la manera siguiente: 2 moléculas de toluidina se han unido con 1 molécula de anilina perdiendo 4 átomos de hidrógeno que se oxidan ( $2C^7H^9Az + C^6H^7Az + 3O = 2H^2O + C^{20}H^{19}Az^3.H^2O$ ). La constitución de la rosa-

(1) En Alemania, Suiza y Francia la fucsina es el clorhidrato de rosanilina  $C^{20}H^{19}Az^3.ClH$ ; en Inglaterra es comunmente el acetato de la fórmula  $C^{20}H^{19}Az^3.C^2H^3O^2$  el producto que constituye esa materia colorante.

nilina estaría por consiguiente representada



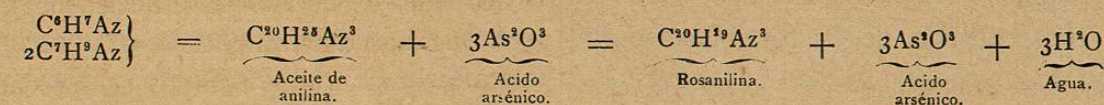
las investigaciones de *Rosensthiels* (1869), se encuentra en todas las fucsinas del comercio la base isomera de la rosanilina, la *seudorosanilina*.

El rojo de anilina puede formarse á espensas del aceite de anilina de diferentes maneras: con el cloruro de zinc (según *Verguin*), el percloruro de carbono (*Hofmann* y *Natanson*), el azoato de bióxido de mercurio (*Gerber-Keller*) (1), el bicloruro de mercurio (*Schnitzer*), el ácido azoico (*Lauth* y *Depouilly*), el ácido antimónico (*Smith*), el ácido arsénico (*Medlock*, *Girard* y *de Laire*), y finalmente con la nitrobenzina y el nitrotolueno (*Coupiér* y *Brüning*). Con 100 partes de aceite de anilina se obtienen 25 á 33 de fucsina cristalizada.

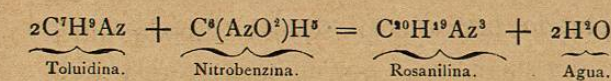
Hasta estos últimos tiempos se ha dado por regla general la preferencia al procedimiento del ácido arsénico, por más que los residuos arseníferos sean para los fabricantes un manantial de serios disgustos. Según el procedimiento de *Girard* y *de Laire*, se calientan durante 4 ó 5 horas á una temperatura que no debe pasar de 150 á 200 grados, 50 kilogramos de aceite de anilino, con 100 de hidrato de ácido arsénico á 60 grados Baumé (=un peso específico de 1'71). Se rompe en pedacitos la masa roja formada (la fucsina bruta), se pone á cocer con agua, y así que la disolución se ha efectuado, filtra-se por un fieltro ó por un saco de tela y se recoge el líquido en cristalizadores; al cabo de dos ó tres días se hace llegar el agua madre que flota sobre los cristales á hoyos revestidos de greda y embreados interiormente, y se precipitan con una mezcla de creta levigada y de hidrato de cal los ácidos

(1) La fucsina preparada con azoato de mercurio se emplea mucho con el nombre de *rubina* para teñir la seda y colorar los licores y objetos de confitería.

arsénico y arsenioso contenidos en el agua madre. El precipitado calcáreo se convierte en preparaciones arsenicales (1). La masa cristalizada se purifica con una nueva cristalización. En las fábricas francesas se disuelve la fucsina bruta en ácido clorhídrico diluido con agua y se neutraliza con carbonato de sodio. Así toda la fucsina se separa en forma de pastel compuesto de hojuelas cristalinas que se disuelven por ebullición en el agua y se evaporan hasta la cristalización. La fucsina así obtenida es siempre arsenifera, por cuya razón cuando se trata de colorar licores y objetos de confitería, hay que emplear una sal de rosanilina que se ha preparado con cloruro de carbono ó nitrobenzina. Las sales de rosanilina comunmente ofrecen á la luz reflejada el reflejo metálico verde de los elitros de ciertos coleópteros,



Con el procedimiento de *Coupiér*, del cual se usa ya hace mucho tiempo en la fábrica de *Meister, Lucius* y *Brüning*, en Höchst del Mein, se evita el empleo del ácido arsénico; procedimiento que está basado en la acción de la nitrobenzina sobre el aceite de anilina, en contacto del hierro metálico y del ácido clorhídrico. La formación de esa rosanilina (*rojo de Brüning*, *rojo de nitrobenzina*) puede representarse con la siguiente ecuación:



#### 14. MORADO DE ANILINA. Los colores vio-

(1) Según *Bolley*, pueden utilizarse los líquidos arseníferos procedentes de la preparación de la fucsina destilándolos con el ácido clorhídrico. Si se diluye con agua, el producto de la destilación que contenga cloruro de arsénico, se precipita ácido arsenioso. Un fabricante de anilina de Chemnitz envía los residuos arseníferos á la fábrica de arsénico de Schwarzenburgo, donde son tratados para arsénico. La regeneración del arsénico para los residuos se efectúa en la actualidad, casi por completo, merced á los esfuerzos de *J. Gessert*, de Elberfeld, que instaló en Han un establecimiento para el tratamiento de los residuos de las fábricas de Elberfeld y del Alto Rhin. La cantidad de ácido arsénico empleado en Alemania se eleva anualmente á unos 1.500.000 kilogramos.

mientras que parecen rojas cuando se miran al trasluz. Se designa especialmente con el nombre de *fucsina* el clorhidrato de rosanilina con el de *roseina*, el acetato de rosanilina, y en fin, con el de *azaleina* el azoato de la misma base. Las disoluciones de esas sales en el agua ó en el alcohol tienen el magnífico color rojo de carmin que conocemos. Tienen un poder colorante en extremo desarrollado; pues 1 kilogramo de fucsina basta para teñir 200 kilogramos de lana. El *tanato de rosalina* es difícilmente soluble en el agua. La fucsina es la base de casi todos los otros colores de anilina y así la fucsina da con el aceite de anilina el color morado ó el azul, con el yoduro de etilo el azul ó el violeta, etc. El modo de acción del ácido arsénico en la formación de la rosanilina puede representarse de la siguiente manera:

lados de anilina pueden prepararse de cuatro maneras distintas:

- a Por oxidación de la anilina.
- b Por fenilación de la rosalina.
- c Por etilación de la rosanilina.
- d Por oxidación de la metilanilina.

a Por oxidación de la anilina se obtiene color *violeta de Perkin*, ó la *malvina*. Ese color fue descubierto el 26 de Agosto de 1856 por *W. H. Perkin*, de Londres, y se prepara haciendo obrar el bicromato de potasio y el ácido sulfúrico sobre el aceite de anilina. Más adelante se obtuvo también por otros medios, como tratando una sal de anilina con una solución de cloruro de cal, con el peróxido de manganeso ó el peróxido de plomo en contacto con el ácido sulfúrico, con el permanganato de potasio, con el ferrocianuro de potasio, con el cloro, con el cloruro de cobre, etc. De todos esos procedimientos el tratamiento por bicromato de potasio es el único que tiene importancia



bajo el punto de vista industrial. El color morado que se obtiene con ese procedimiento tiene por base la *malvina* C<sup>21</sup>H<sup>21</sup>Az<sup>4</sup>. La malvina da por oxidacion con el peróxido de plomo y el ácido acético la *azafranina* de magnífico color rojo.

b Por fenilacion de la rosanilina se consiguen diferentes matices de *colores violados*: así, por ejemplo, Girard y de Laire preparan un color violado llamado *violeta imperial*, azul de Fayolle, geranosina, haciendo obrar á 180 grados el cromato de potasio sobre

la rosanilina	que es roja.	..	..	=	C <sup>20</sup> H <sup>11</sup> Az <sup>2</sup> O
—	monofenilada	—	morado-roja.	..	=C <sup>20</sup> H <sup>10</sup> (C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> )Az <sup>2</sup> O
—	difenilada	—	violeta-azul.	..	=C <sup>20</sup> H <sup>10</sup> (C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup> Az <sup>2</sup> O
—	trifenilada	—	azul.	..	=C <sup>20</sup> H <sup>10</sup> (C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>3</sup> Az <sup>2</sup> O

El morado ó violeta espesado lleva actualmente el nombre de *violeta sin par* (*violeta antigua*).

c Por etilacion de la rosanilina se obtienen los *morados nuevos* ó *violetas del yodo* (*violetas Hofmann* ó *dalias*) que se distinguen de los anteriores porque no están sustituidos con el fenilo, sino con los radicales alcohólicos, el etilo, el metilo y el amilo. Se consiguen calentando á 100 ó 110 grados fucsina en tubos cerrados con los *yoduros* (desde algun tiempo suelen emplearse los bromuros) radicales alcohólicos, y un poco de alcohol como disolvente; segun dure la accion se forma:

- monetilrosanilina.
- dietilrosanilina.
- trietilrosanilina.

La base más etilada es azul violeta, y las menos etiladas ofrecen matices rojizos. Los morados metilados y etilados tienen sobre los sustituidos con el fenilo la ventaja de ser muy brillantes.

d Por oxidacion de la metilanilina se prepara el color *violeta de Paris* C<sup>23</sup>H<sup>25</sup>Az<sup>3</sup>. Ese hermoso color relativamente estable, del que en la actualidad se preparan más de 500 kilogramos al dia en Alemania, fué des-

una mezcla de aceite de anilina y clorhidrato de rosanilina. Segun *Nicholson*, se obtiene otro color morado calentando la fucsina de 200 á 215 grados. Cuando se calienta una sal de rosanilina con un exceso de anilina

la rosanilina monofenilada morada rojo,  
la — difenilada violeta azul.

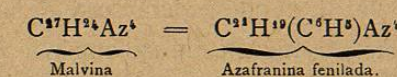
Esta última combinacion se transforma cuando se continúa calentándola, en rosanilina fenilada=azul de anilina. De ahí resulta que:

cubierto por *Bardy*, químico de la fábrica de *Poirier* y *Chappat*, de Paris. Prepárase la metilanilina esponiendo á una temperatura de 280 á 300 grados en un autoclave, una mezcla de clorhidrato de anilina y de alcohol metílico. El producto de la reaccion, que es una mezcla de metilo y de dimetilanilina, se descompone con una lejía de sosa cáustica, y el aceite que se prepara, se purifica por destilacion. La base, que consiste principalmente en dimetilanilina C<sup>6</sup>H<sup>3</sup>(CH<sup>3</sup>)<sup>2</sup>Az, se transforma en violeta (*violeta metilado*) por oxidacion, ya sea por medio del cloruro de potasio y del sulfato de cobre; ya sea con el nitrato de cobre y la sal marina. Una modificacion magnífica del morado metilado es el *violeta de benzilmetilanilina* preparado por *Bardy* desde 1872, haciendo obrar cloruro de benzilo C<sup>7</sup>H<sup>7</sup>Cl =  $\left\{ \begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^2Cl \end{matrix} \right.$  sobre el violeta de metilanilina.

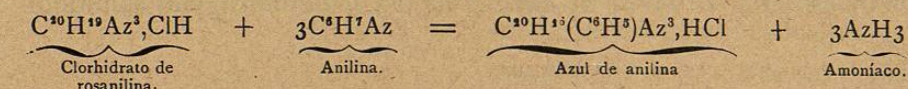
15. AZAFRANINA. La *azafranina*, que por vez primera fué preparado por *Perkin* en 1868, es un hermoso color rojo que se emplea como sucedáneo del cártamo (*alazor* ó *azafran romi*) en el tinte del algodón y de la seda. Se encuentra en el comercio en estado sólido y en forma de polvo rojo-amari-

llo, ó en pasta. El análisis permite conocer en la forma sólida, á más de las abundantes cantidades de carbonato de calcio y sal marina, el clorhidrato de una base colorante. Obtiénese la *azafranina* (segun *Mene*) tratando sucesivamente las anilinas pesadas con el ácido azoico y el ácido arsenioso. Segun un trabajo publicado hace algunos años (1872) por *A. W. Hoffmann* y *A. Geyger*, la *azafranina* es un derivado de la toluidina y tiene por fórmula C<sup>21</sup>H<sup>20</sup>Az<sup>4</sup>.

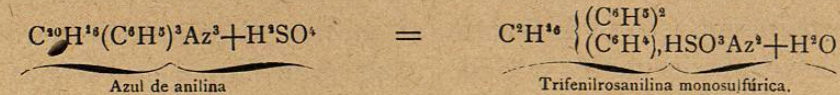
La *azafranina* se parece mucho á la malvina, y se forma tambien (conforme *Perkin*, 1868) como producto secundario en la preparacion de la malvina. Casi podría considerarse la malvina como *azafranina fenilada*:



16. AZUL DE ANILINA. El *azul de anilina* (*azulina*, *azurina*) fué descubierto el 2 de Enero de 1861 por *Girard* y *De Laire*, calentando por espacio de algunas horas una mezcla de fucsina con aceite de anilina y tratando enseguida el producto con el ácido clorhídrico. El azul así obtenido se entrega al comercio con el nombre de *azul de Lion* ó *azul de Paris*. En estado seco tiene un



El azul de anilina preparado con la rosanilina y el aceite de anilina, es rosanilina C<sup>6</sup>H<sup>4</sup> } Az<sup>2</sup>, en la que los 3 átomos de hidrógeno básico han sido reemplazados por 3 átomos de fenilo C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>, y por consiguiente



brillo cobreño sin la mezcla del verde ó del amarillo que caracteriza la fucsina y el morado de anilina. Para purificar el azul de anilina se le disuelve en ácido sulfúrico concentrado, y se deja digerir la solución por espacio de una hora y media á la temperatura de 150 grados. Añadiendo agua el azul se separa de la solución bajo una forma modificada y soluble en el agua. Este último se llama *azul soluble*, *azul de Nicholson*, *azul alcalino*. De los demás medios de formar azul de anilina citaremos los siguientes: accion del aldehído sobre la rosanilina (*Lauth*), del espíritu de leña sobre la rosanilina (*E. Kopp*), de una solución alcalina de goma laca sobre la misma base (*Gros Renaud y Schäffer*), lo cual da el *azul de Mulhouse*, oxidacion de la metilanilina (*J. Wolff*), accion de la esencia de trementina bromada sobre la rosanilina (*Perkins*), del yoduro isopropilo (*Wanklyn*), del yoduro y del bromuro de etileno (*M. Vogel*) sobre la rosanilina, del yoduro y del bromuro de acetono sobre la misma base (*Smith y Sieberg*).

La transformacion del clorhidrato de rosanilina (de la fucsina) en azul de anilina, cuando se le calienta con aceite de anilina, se efectúa conforme la ecuacion siguiente:

de la rosanilina trifenilada, cuya combinacion clorhídrica tiene por fórmula C<sup>23</sup>H<sup>25</sup>Az<sup>3</sup>Cl. La transformacion del azul insoluble de anilina en el azul soluble (la sal sódica de la trifenilrosanilina monosulfúrica) puede esplicarse con toda exactitud por la ecuacion siguiente: