

MINISTERO DELL'INTERNO

LABORATORI SCIENTIFICI DELLA DIREZIONE DI SANITÀ

NUOVO METODO DI ANALISI

DELLE

MATERIE COLORANTI ARTIFICIALI

DERIVATE DAL CATRAME

DEL

Dott. GIOVANNI ROTA



ROMA

TIPOGRAFIA DELLE MANTELLATE

1893

nr. 3. 29.15



MINISTERO DELL'INTERNO

LABORATORI SCIENTIFICI DELLA DIREZIONE DI SANITA

NUOVO METODO DI ANALISI

DELLE

MATERIE COLORANTI ARTIFICIALI

DERIVATE DAL CATRAME

DEL

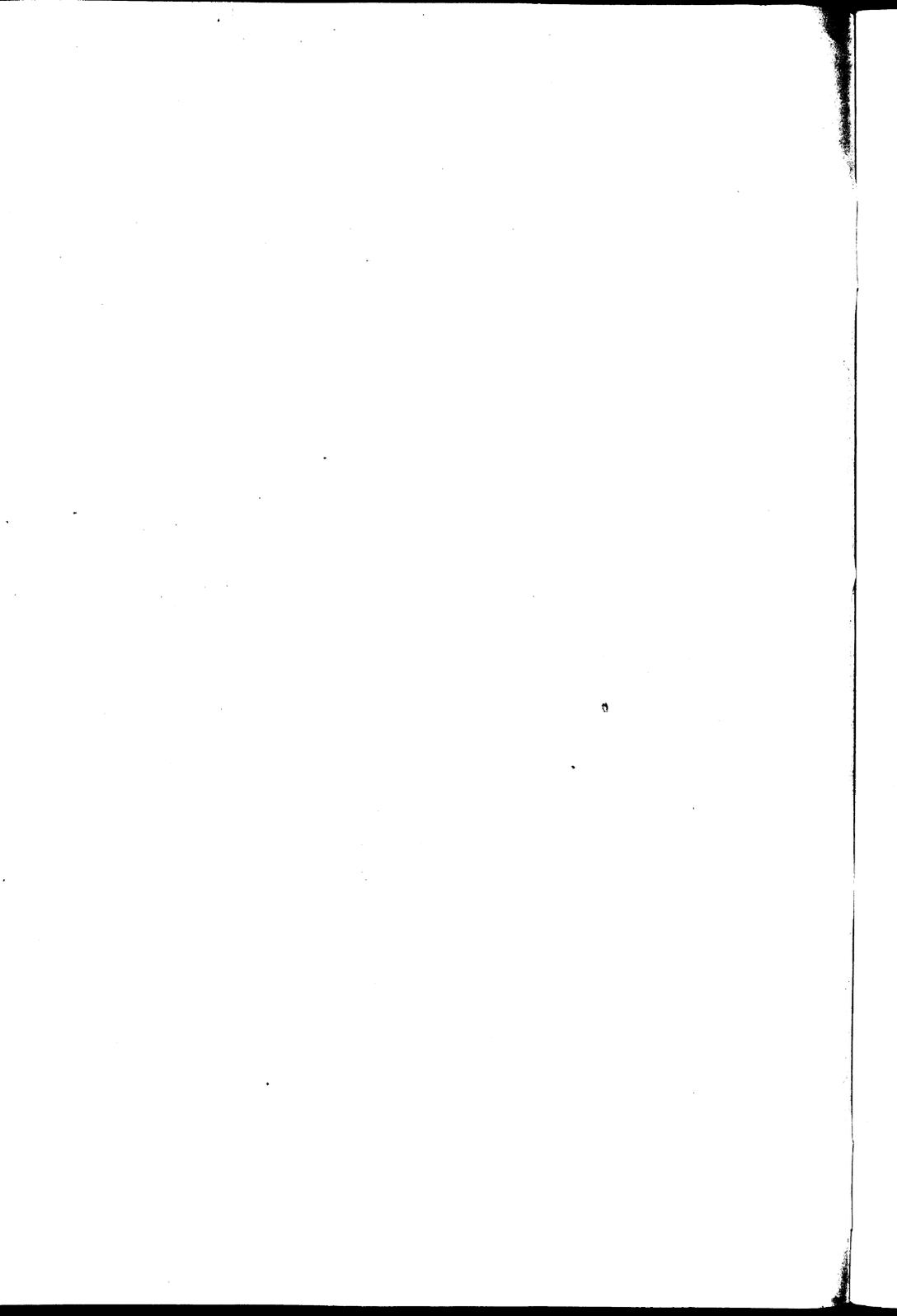
Dott. GIOVANNI ROTA



ROMA

TIPOGRAFIA DELLE MANTELLATE

1893



NUOVO METODO DI ANALISI
DELLE
MATERIE COLORANTI ARTIFICIALI
DERIVATE DAL CATRAME

Nel novembre 1891, pubblicavo nel giornale *l'Industria*, a Milano, il risultato di alcune mie ricerche sull'analisi delle materie coloranti artificiali derivate dal catrame, e proponevo un metodo d'analisi basato sull'impiego del Sn Cl_2 ed H Cl . La possibilità di estendere le mie indagini ad un numero maggiore di colori, quali potei avere col ricco materiale messo a mia disposizione nel Laboratorio di Chimica della Direzione di Sanità pubblica¹, mi ha messo in grado di completare lo studio dell'argomento.

¹ Per debito di cortesia debbo rendere infinite grazie al Capo del Laboratorio chimico, prof. Adolfo Monari, per l'appoggio datomi nelle mie indagini, e ringraziare pure le seguenti Ditte che mi favorirono i colori in uno stato di massima purezza commerciale:

¹⁰ Farbenfabriken vorm Fr. Bayer & Co., in Elberfeld;

²⁰ Leopoldo Cassella & Co., in Frankfurt A/M;

³⁰ Farbenfabriken Dahl & Co., in Barmen;

⁴⁰ A. Leonhardt & Co., in Mühlheim in Hessen;

⁵⁰ Farbwerke vorm Meister, Lucius & Brüning in Höchst A/M;

⁶⁰ K. Oehler in Offenbach A/M;

⁷⁰ Société Anonyme des Matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis in Paris.

mette in grado di passare in soluzione nell'etere o nella lana, sempre s'intende a freddo coll'uno, a caldo coll'altra. L'ammoniaca diluita può, solidificando l'acido colorante, restituirlo in soluzione acquosa.

Non è detto però che tutti i principi coloranti che l'etere discioglie siano pure fissati dalla lana, poichè, se ciò si verifica quasi senza eccezioni per le basi coloranti, non si può dire altrettanto per gli acidi coloranti. Infatti, mentre quelli solfonati sono insolubili nell'etere, si fissano invece con energia sulla lana, che alla sua volta rifiuta fissare molti coloranti ossichetonici solubilissimi invece nell'etere.

Il cotone esso pure serve quale ottimo solvente per certe materie coloranti, come ad esempio, per gli Azo-coloranti del gruppo della benzidina ed omologhi; per le Pironine e per i coloranti del Tiobenzene.

Persuasato dell'importanza delle reazioni cromatiche che l' H_2SO_4 conc. determina sulle materie coloranti allo stato secco, ho cercato, se esistesse, qualche relazione fra la colorazione prodotta da questo acido, e la materia colorante esaminata; ed in vero, specialmente per gli Azo-coloranti e per i coloranti chinonimmidici, codesto reattivo presta utili servigi servendo alla ricognizione di determinati gruppi di colori.

Ho pure utilizzati con profitto il Fe_2Cl_6 in soluzione diluitissima 1‰ —; con esso distingo, per esempio, gli acidi coloranti ossichetonici da quelli derivati ossidrilici del Trifenilmetano. Ricorsi anche al HNO_3 che al caldo scompone il carmino d'indaco e fornisce inoltre un carattere differenziale tra i derivati basici del Trifenilmetano e i derivati dell'Acridina

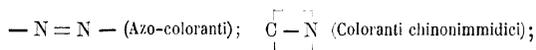
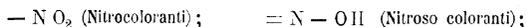
Ma le ricerche più interessanti che mi permisero aprire uno spiraglio attraverso le relazioni che legano il cromoforo alla materia colorante, sono quelle che si fondano sui fenomeni di riduzione e successiva ossidazione dei coloranti.

Varia intanto l'azione riducente secondo la natura e concentrazione dei liquidi da ridurre, secondo la temperatura e durata dell'azione, e quel che più, secondo che si impiega, un riduttore acido od alcalino. Pur limitandosi ai riduttori acidi, possiamo tra questi verificare differenze palesi nella loro energia chimica, al punto

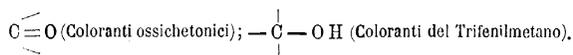
che la stessa materia colorante può venir ridotta dall'uno, e lasciata inalterata dall'altro.

Così, mentre lo $Zn + HCl$ riduce quasi tutte le materie coloranti, il $SnCl_2 + HCl$ quale riduttore meno energico, si limita a ridurne un numero molto più ristretto.

Fissando convenientemente il modo d'agire di questa miscela riducente, e comparandone l'azione sulle varie materie coloranti prese nelle stesse condizioni di soluzione, concentrazione, temperatura, ecc.; ho potuto verificare, che essa spiega la sua energia idrogenante solo sopra determinate famiglie di coloranti ed, in vero, su quelle aventi a cromoforo un gruppo azotato, come:



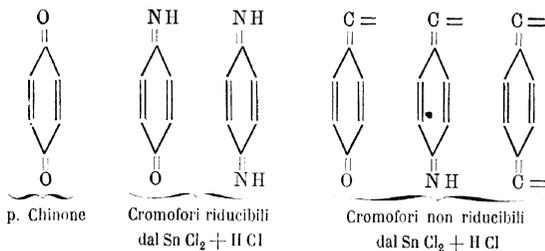
mentre non agisce affatto su quelle aventi per cromoforo un gruppo carbonico ¹, come:



Se poi vogliamo considerare le materie coloranti quali composti chinonici secondo le nuove interpretazioni di H. E. ARMSTRONG, A. BERNTHSEN ² e NIETZKI, potremo dire che sono riducibili dal $SnCl_2 + HCl$ quelle derivate dall'Orto o para chinon-monoimide, e dal O. o p. chinondimide; mentre non lo sono, quelle derivate da un chinone dove l'uno o tutte e due gli atomi di O (chinonici) sono sostituiti da un gruppo carbonico bivalente:

¹ Eccezione unica a questa regola viene fatta dal Carmino d'indaco che per la sua struttura particolare è riducibile dal $SnCl_2 + HCl$ pur contenendo un cromoforo carbonico.

² *Proc. Chem. Soc.*, 1888; 1892, pag. 401, 403. — *Chem. Centralblatt*, 1888, pag. 538. — *Jahrbuch der Chemie* (RICHARD MEYER), 1891, pag. 404, 467; 1892, pag. 428, 429.



In relazione colla differenza nel comportamento che le famiglie a cromoforo azotato offrono di fronte a quelle a cromoforo carbonico, sta pure la diversità dei prodotti di riduzione che ne possono derivare. Infatti le riducibili dal $\text{Sn Cl}_2 + \text{H Cl}$ danno *ammonitriche* sostituite; quelle non riducibili danno *idrocarburi* sostituiti (metani sostituiti).

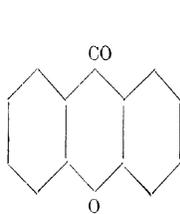
La distinzione dunque delle materie coloranti riducibili e non riducibili dal $\text{Sn Cl}_2 + \text{H Cl}$ è rigorosa e basata su dati scientifici. Se prendiamo ora in considerazione le sostanze incolori che si ottengono per riduzione delle materie coloranti colla nota miscela di $\text{Sn Cl}_2 + \text{H Cl}$, vediamo che alcune ossidate, per esempio, con $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$ o collo stesso O dell'aria, previa nutrificazione del liquido con un alcali, rigenerano il colorante originario (Coloranti chinonimmidici e Carmino d'indaco), altre invece, no (Nitro, Nitroso e Azocoloranti): le prime per riduzione danno dunque dei composti incolori instabili (leucobasi) che facilmente perdono l'H assorbito ritornando allo stato primivo, le seconde invece danno delle amine primarie molto stabili, che per ossidazione sono affatto incapaci di ripristinare il colorante dal quale derivano.

Le materie coloranti non riducibili dal $\text{Sn Cl}_2 + \text{H Cl}$ si possono alla loro volta distinguere secondo che contengono nella loro molecola gruppi salificanti ammidici; oppure gruppi solamente ossidrilici.

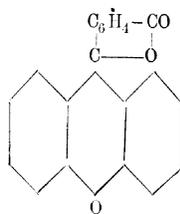
Le prime, alle quali corrisponde un cromoforo $\text{C} \equiv \text{R} = \text{N} \equiv$ si scolorano o precipitano cogli alcali caustici; le seconde invece, alle quali corrispondono l'uno o l'altro dei seguenti cromofori: $\text{C} \equiv \text{R} = \text{O}$; $\text{C} = \text{O}$ non precipitano cogli alcali, e per di più, in

seguito alla salificazione dell'acido colorante, assumono tinte vivaci variabili dal rosso violetto, verde, al bleu.

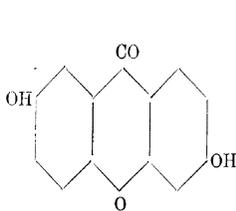
Codesta distinzione, che in pratica presenta notevoli servigi, trova appoggio anche nella stretta parentela che esiste fra i derivati dell'Acridina con quelli ammidici del Di e Trifenilmetano da un lato, e fra i derivati ossichetonici colle Aurine e Ftaleine dall'altro, specialmente se si tiene calcolo delle recentissime vedute di RICHARD MEYER, che considera le Ftaleine o Fluorescine come derivate dal Fluorano, alla sua volta affatto simile per costituzione chimica allo Xantone e all'Euxantone appartenenti ai derivati ossichetonici ¹.



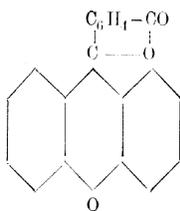
Xantone



Fluorano



Euxantone



Fluorescina

Con queste premesse siamo ora in grado di esporre il metodo d'analisi delle materie coloranti artificiali derivate dal catrame:

¹ Veggasi: *Bericht d. deutsch Chem. Gesell.* 1894 — 21^o, pag. 1412; 2600.
 » » » » 1888 — 21^o, » 3376.

Esso consiste nel cimentare circa 5 cmc. di una soluzione diluita idroalcolica ¹ della materia colorante con alcune gocce (5 - 10) di H Cl conc., riscaldare all'ebollizione, ed osservare attentamente il colore che così assume il liquido, versarvi goccia a goccia del Sn Cl₂ ², mantenere all'occorrenza il tutto in ebollizione per qualche secondo (30'' - 60'') e verificare se detto colore scompare (per decolorazione totale o quasi del liquido), oppure se il colore stesso rimane inalterato. Nel 1° caso, ossia se il liquido si scolora, la materia colorante è riducibile dal Sn Cl₂; nel 2° caso invece, se il liquido non si scolora, ma rimane tale quale era in presenza del solo H Cl, la materia colorante non è riducibile.

È bene stabilire i confronti della tinta ottenuta dopo l'aggiunta del Sn Cl₂, non colla soluzione originaria della materia colorante, ma colla stessa già addizionata di H Cl, poiché codesto acido potrebbe per sè stesso determinare dei cambiamenti di tono attribuibili erroneamente al Sn Cl₂.

Può darsi che la soluzione della materia colorante sia troppo concentrata ³, allora la riduzione anche se possibile non avviene, bisogna diluirla e ripetere il saggio.

Capita per converso d'avere tra le mani soluzioni diluitissime, colle quali non sia possibile apprezzare le modificazioni di tinta determinate dal Sn Cl₂; sarà bene in questo caso concentrare la soluzione o riferirsi nei casi estremi alle note che precedono il quadro analitico (vedi pag. 24 e 25).

Fatta così la distinzione delle materie coloranti in due grandi categorie $\left\{ \begin{array}{l} \text{riducibili} \\ \text{e non riducibili} \end{array} \right.$ dal Sn Cl₂ + H Cl, si scinde allora ciascuna categoria in due branche: e cioè per i colori riducibili si osserva se sono o no riossidabili: ossia capaci o no a rigenerare

¹ Se la soluzione della materia colorante è acquosa, questa viene diluita con alcool a 90° G. L.; se la soluzione è già alcoolica si diluisce con acqua in modo che in ogni caso vi siano circa p. 4 d'acqua, e p. 3 alcool a 90° G. L.

² Soluzione di Sn Cl₂ preparata quale reattivo, secondo Fresenius. Sciogli stagno granulato in H Cl conc. a caldo, tenendovi sempre dello stagno in eccesso. Terminato lo sviluppo di H diluisci con acqua p. 4. (La reazione avviene più rapida in presenza di poche gocce di H NO₃).

³ I limiti di concentrazione più adatti per la riduzione oscillano fra lo 1-0,1‰ secondo l'intensità di tinta che il colorante comunica alla soluzione.

per ossidazione il colore originario; il che si stabilisce in due modi: 1° neutralizzando il liquido nel quale venne operata la riduzione con soluzione di KOH al 10 % e scuotendolo poscia all'aria; 2° aggiungendo, sempre s'intende al liquido decolorato dal Sn Cl₂, una soluzione diluita di Fe₂ Cl₆. Sia nell'uno che nell'altro modo, se il colore non è riossidabile, il liquido si mantiene incolore o gialliccio - se invece il colore è riossidabile, il liquido assume il colore che prenderebbe la soluzione originaria della materia colorante trattata rispettivamente con KOH o con HCl.

Quanto poi ai colori non riducibili dal Sn Cl₂ + HCl, alla loro volta vengono distinti in due branche: l'una comprende quelli la cui soluzione originaria acquosa od idroalcolica trattata a caldo con soluzione di KOH al 10 % si scolora o precipita, l'altra ascrive quelli che nelle stesse condizioni, non solo non si scolorano nè precipitano, ma per essi il tono di tinta tende a rialzarsi.

Le materie coloranti vengono così distribuite in 4 branche o divisioni comprendenti ciascuna 2 - 3 famiglie di coloranti legati fra loro da stretta parentela chimica, come è facile rilevare dal qui annesso prospetto:

(Segue prospetto)

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

83

84

85

86

87

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100

coloranti

Riducibili (dal Sn Cl₂ + H Cl)

Non riducibili

Nitrocoloranti	$O = R = N = \overset{O}{\parallel} OH$	Per riduzione totale danno le ammine primarie corrispondenti
Nitroso coloranti	$O = R = N - OH$	R - NH ₂
Azo-coloranti	$O = R = N = N H R_1$ $NH = R = N - N H R_1$	

Non fissidabili

Coloranti Chinonimmidici	$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ R_1 = N \\ \diagdown \\ O \end{array}$ Ossazine	Per riduzione completa danno le leucobasi corrispondenti, riferibili per sostituzione (almeno per i Coloranti chinonimmidici) ai derivati della Difetilamina
	$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ R_1 = N \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ R_2 \end{array}$ Sarranine	
Carmino d'indaco	$\begin{array}{c} R - CO \\ \\ NH \\ \\ C \\ \\ CO - R \\ \\ O \\ \\ NH \end{array}$	Capaci di rigenerare per ossidazione la materia colorante originaria.

Materie

Non riducibili (dal Sn Cl₂ + H Cl)

Preecipitabili o scolorabili (dal KOH)

Coloranti dell'Acridina	$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ R_1 \end{array}$	Sono caratterizzate dalla presenza di gruppi salificanti ammidici.
Coloranti ammidici del Difetilmetano	$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ C = NH \\ \diagup \\ R \end{array}$ Auramine	
Rodamine	$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ R_1 \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \\ R_2 \end{array}$	Sono materie coloranti basiche o acide per sulfonazione delle basi stesse.
Coloranti ammidici del Trifenilmetano	$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ R_1 \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \\ R_2 \end{array}$	
Coloranti del Tiobenzentele	$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ R_1 \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ S \end{array}$	Col KOH a caldo si scolorano o precipitano mettendo così in evidenza il principio colorante amidato.

Non precip. né scolor. (dal KOH)

Coloranti ossidilici del Trifenilmetano	$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ R_1 \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \\ R_2 \end{array}$ Aurine	Sono caratterizzate dalla presenza di gruppi salificanti ossidrilici.
Coloranti ossichetonici	$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ R_1 \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \\ C = O \end{array}$	

Non derivati dall'Antrachinone Derivati dall'Antrachinone

Sono tutte materie color. acide. Col KOH non solo non precipitano, ma si colorano intensamente per sulficazione del principio colorante acido (fenolico).

Stabilite queste quattro branche, in ciascuna delle quali figurano 2-3 famiglie di coloranti, per procedere alla ricognizione delle singole famiglie, e da queste scendere per i tipi o sottofamiglie all'individuo, utilizzo i comportamenti studiati delle materie coloranti coll'etere, lana e cotone, coll' H_2SO_4 conc.: coll' Fe_2Cl_6 , coll' HNO_3 , nonchè le reazioni speciali coll' HCl e col KOH .

Mi torna dunque opportuno passare rapidamente in rassegna le caratteristiche delle quattro branche suaccennate e delle famiglie in esse comprese, per meglio interpretare il quadro generale di analisi che presento in questo mio lavoro.

∴

Nella 1^a branca o divisione troviamo :

Nitro, Nitroso e Azo-coloranti

(comprendendo in questi anche gli azossi e idrazo-coloranti).

La caratteristica di tutti questi coloranti è quella di fornire per riduzione completa con $HCl + SnCl_2$ derivati ammidici, incapaci per ossidazione di rigenerare il colore originario.

Troviamo rappresentati in questa branca tutti i tipi di composti che si formano per graduale riduzione in mezzo alcalino dei Nitroderivati ad Amidoderivati. In vero si ottengono appunto dai Nitrocomposti $R - NO_2$ i nitroso $R - NO$, quindi gli Azossi

$R - \overset{\diagup O}{N} - N - R$, poi gli azo $R - N = N - R$, in seguito gli idrazo $R - NH = NH - R$, e finalmente gli ammidocomposti $R - NH_2$.

Nitro-coloranti ($R - NO_2$) oppure $O = R = \overset{O}{N} = OH$.

Sono tutti colori acidi, gialli o ranciati, solubili in acqua ed in alcool.

Si riducono coll' $HCl + SnCl_2$ con una certa difficoltà e solo coll'ebollizione ed in presenza di una discreta dose di miscela riducente. I nitrofenoli, rispettivamente nitronaftoli per riduzione incompleta (a dolce calore e con poca miscela riducente) forniscono come prodotti intermedi *Nitro amido composti* capaci di colorarsi in rosso sangue colla potassa caustica. L'Auranzina invece quale

nitroamina non presenta troppo netta questa reazione colla potassa, ma si colora essa pure in rosso sangue purchè si riscaldi all'ebollizione la sua soluzione acquosa addizionata di $HCl + SnCl_2$. La soluzione acquosa dei Nitrocoloranti coll' HCl si scolora più o meno formando per lo più un precipitato giallo chiaro, costituito dall'acido colorante libero. Estrahendo con etere la soluzione acquosa trattata coll' HCl , l'acido colorante se non sulfonato passa in questo solvente. Colla potassa caustica la stessa soluzione acquosa dei nitrocoloranti si colora in giallo aranciato con o senza precipitato.

I nitrofenoli e nitronaftoli in soluzione acquosa scaldati con qualche pezzetto di KCN danno i rispettivi isoporporati diversamente colorati.

Trattando poscia la soluzione di questi isoporporati a freddo con acido acetico si ottengono colorazioni differenziali caratteristiche.

Ecco intanto un quadro che riassume i caratteri distintivi dei Nitrocoloranti.

		La soluzione acquosa della materia colorante trattata con			
		HCl a freddo	KCN (solido) per 5' a B. M. in ebollizione		
La soluzione acquosa dei Nitrocoloranti acidulata con HCl si estrae col triplo volume d'etere. Lo strato eterico separato si agita con ammoniacca, la quale si presenta allora	Incolora	Giallo naftolo S	Si scolora quasi totalmente senza precipitare	Colorazione giallo aranciato	Per riduzione totale con $HCl + SnCl_2$ di triamiodenolo, che ossidato con Fe_2Cl_6 si colora in bleu per formaz. dell'amido diimofenolo. Coll' $HCl + SnCl_2$ liquido giallo torbido a freddo che all'ebollizione si fa gradatamente rosso sangue e quindi svanisce.
		Acido picrico	Si scolora poco senza precipitare	Colorazione rosso bruna	
	Colorata	Giallo Vittoria	Si scolora di molto con precipitato bianco-giallognolo	Colorazione rosso arancio (+Ac. acetico gialla)	
		Giallo Martius	Si scolora quasi totalmente con precipitato bianco-giallognolo	Colorazione giallo arancio (+Ac. acet. verde bleu)	
		Aurantia	Si scolora quasi totalmente con precipitato giallo chiaro	— —	

Nitroso-coloranti $R - NO$ (oppure $O = R = N - OH$).

Sono pochi e d'importanza assai limitata. Sono colori tutti acidi, facilmente riducibili dal $SnCl_2 + HCl$, che danno più o meno distinta la reazione di Liebermann con H_2SO_4 conc. e fenolo¹. I nitrosi coloranti se non sono già allo stato di sale ferroso (come il Verde di Naftolo B), si colorano in verde con una soluzione diluita di Fe_2Cl_6 e meglio ancora con una di $FeSO_4$.

La Dioxina è insolubile in acqua, solubile in alcool, ed in etere in presenza di HCl .

Il Verde di naftolo è solubile in acqua ed insolubile in etere in presenza di HCl .

Azo-coloranti ($R - N = N - R_1$) oppure $\begin{cases} O = R = N - NHR_1 \\ NH = R = N - NHR_1 \end{cases}$

Si riconoscono per esclusione dalle due famiglie precedenti. Presentano colori svariati nei quali predominano i rossi, aranciati e gialli mentre difettano i violetti e i bleu — e mancano i verdi.

Sono quasi tutti colori acidi, se si eccettuano la Crisoidina, il Bruno di Bismarck, e il Giallo-burro — che sono gialli o bruni e che passano nell'etere dalla soluzione acquosa od idroalcolica in presenza di potassa.

Moltissimi Azo-coloranti (ed in questi sono compresi quei pochi basici), si riducono con $HCl + SnCl_2$ con estrema facilità anche a freddo, tanto in soluzione acquosa che idro-alcolica, altri invece solo a caldo ed in soluzione idroalcolica, fra questi appunto figurano gli Azo-coloranti non sulfonati, ed i tetrazo-composti — che col HCl danno per lo più un precipitato insolubile nell'acqua perciò difficilmente attaccabile dal $SnCl_2$, mentre in soluzione alcolica il precipitato o non si forma od è meno abbondante, perciò la riduzione si compie meglio.

Distinguo anzitutto gli Azocoloranti in acidi e basici, secondo

¹ Per il Verde di Naftolo e la Dioxina la reazione è molto evidente e si può stabilire così: aggiungere poche gocce della soluzione acquosa od idroalcolica del nitroso colorante in un tubetto dove si trova 1 cc. H_2SO_4 conc. + 1-2 gocce fenolo puro. Comparirà nella superficie di divisione dei due liquidi un anello bleu-viola.

che sono estraibili o no dell'etere dalla soluzione acquosa od idroalcolica in presenza di potassa.

Per quelli acidi poi, che sono senza confronto i più numerosi, osservo se si fissano o meno direttamente sul cotone in bagno leggermente alcalizzato con NH_3 o sapone.

Finalmente, tanto sui colori fissabili come su quelli non fissabili su cotone, faccio agire l' H_2SO_4 conc. che determina delle colorazioni caratteristiche in base alle quali stabilisco altrettante serie secondo il colore che l'acido stesso comunica alla materia colorante.

Come già dissi, per gli Azo-coloranti è caratteristico il comportamento col H_2SO_4 conc. e sembra esista una certa relazione fra la costituzione chimica del colore, e la tinta che esso assume col H_2SO_4 stesso.

Già Noelting aveva annunciato che gli scarlatti non derivati dalla benzidina si colorano coll' H_2SO_4 conc. in :

Verde, quelli che contengono gruppi solfonici saldati a soli nuclei benzinici ;

Violetto, quelli che contengono gruppi solfonici saldati a soli gruppi naftalinici ;

Bleu, quelli che contengono gruppi solfonici saldati promiscuamente a nuclei benzinici e naftalinici.

Dal canto mio posso aggiungere queste altre tre regole:

1^a Coll' H_2SO_4 conc. si colorano in bruno tutti gli Azacoloranti basici (i quali contengono soli gruppi ammidici — NH_2).

2^a Non si colorano in bleu nè in verde ¹, rarissimo in violetto gli Azocoloranti che contengono nella molecola soli nuclei benzinici, mentre queste colorazioni sono caratteristiche per quelli contenenti nuclei naftalinici.

3^a I derivati della benzidina ed omologhi per lo più si colorano col H_2SO_4 conc. in bleu, rare volte in violetto (fatte ben inteso le eccezioni considerate nelle due regole precedenti). Diluendo con acqua la soluzione solforica si ottiene un precipitato del colore della soluzione stessa e che persiste alla diluizione.

Si potrebbe anche tener calcolo nella classificazione degli Azo-coloranti del comportamento di questi coll'etere in presenza d' HCl . Dalla soluzione acquosa od idroalcolica della materia colorante

¹ Si eccettui il Giallo-solido (P) che si colora in Verde-bleu.

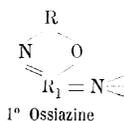
passano totalmente nell'etere in presenza di HCl gli Azocoloranti acidi non solfonati; vi passano parzialmente alcuni che contengono un solo gruppo solfonico, finalmente non passano affatto tutti gli altri.

Nella 2ª branca si accolgono i *Coloranti chinonimmidici* (Ossi e Tiozine, Eurodine, Safranine e Induline) ed il *Carmino d'indaco*.

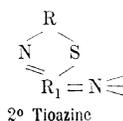
È curioso il fatto che in questa branca non troviamo colori gialli, aranciati, né bruni, ma solo bleu, violetti e pochissimi rossi.

Tutti poi questi coloranti, ridotti in soluzione acquosa od idroalcolica colla nota miscela di HCl + SnCl₂ assorbono ciascuno due atomi di H per molecola per dare luogo a composti incolore riferibili per costituzione chimica (almeno per i coloranti chinonimmidici) ai derivati della difenilamina. Codesti composti incolore o leucobasi si riossidano con estrema facilità sia con una soluzione diluita di Fe₂Cl₆, che coll'O dell'aria, previa neutralizzazione del liquido con potassa caustica.

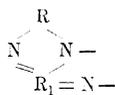
Se si eccettua il Carmino d'indaco che fa da sé e si distingue per la sua facilissima riduzione a freddo con HCl + SnCl₂, per l'ingiallimento che l'HNO₃ produce nella soluzione acquosa bleu a caldo¹, tutti gli altri coloranti di questa branca sono fra loro tanto simili nella costituzione e nel comportamento chimico, nei modi di preparazione e nelle reciproche trasformazioni, da costituire una sola famiglia avente a stipite l'Orto od il Para-chinonimide e trovasi rappresentata dai seguenti tipi:²



1° Ossiazine



2° Tiozine



3° Induline



4° Eurodine



5° Safranine

¹ Per formazione dell'acido isatinsolfonico.

² Non mi occupo nella presente trattazione delle Indamine e Indofenoli che pure appartengono a questa famiglia, perché senza applicazione nella pratica per la loro estrema instabilità di fronte agli acidi anche molto diluiti.

Le Ossi e Tioazine sono fra loro molto simili e si caratterizzano per la loro facilissima riduzione col $\text{Sn Cl}_2 + \text{H Cl}$ che agisce a freddo sulle soluzioni acquose od idroalcoliche anche relativamente concentrate (1 0/0), decolorandole totalmente.

Si distinguono poi fra loro oltrechè per la presenza od assenza dello S nella molecola (riconoscibile cogli ordinari metodi d'analisi qualitativa delle sostanze organiche), anche per il comportamento col $\text{H}_2\text{S O}_4$ conc., il quale fatto agire sulla mat. col. secca: colora le Tioazine in giallo-verde, che per diluizione con acqua passa al bleu, mentre colora diversamente le Ossiazine.

Le Induline, Eurodine e Safranine per contro differiscono dalle precedenti per una maggiore resistenza alla riduzione colla miscela di $\text{Sn Cl}_2 + \text{H Cl}$, che agisce solo a caldo in eccesso e sopra soluzioni acquose od idroalcoliche molto diluite (1-0,1 0/00); inoltre la decolorazione non è mai totale, ma si arresta ad una tinta giallo-oliva sbiadita.

L' $\text{H}_2\text{S O}_4$ conc. permette poi di distinguerle fra loro. Infatti mentre esso colora le *Induline* (allo stato secco) in bleu che persiste alla diluizione con acqua, a pari condizioni colora invece le Eurodine e le Safranine in verde od in bruno, e propriamente in verde quelle contenenti soli nuclei benzinici, in bruno quelle contenenti nuclei naftalinici.

Finalmente le Eurodine e Safranine rosse e viola, non solo si colorano col $\text{H}_2\text{S O}_4$ conc. in verde, ma per diluizione la tinta passa successivamente al bleu indi al viola (e per quelle rosse scende fino al rosso). Queste diverse colorazioni si debbono attribuire alla formazione di sali triacidi (verdi), biacidi (bleu) o monoacidi (viola o rossi) delle basi coloranti.

È facile dunque stabilire a quale tipo si debba ascrivere una data materia colorante riconosciuta appartenente alla 2ª branca; ma per meglio confermare quanto trovato torna opportuno il reperto della solubilità della materia colorante nell'etere e della fissabilità della stessa su lana.

Sono solubili in etere in presenza di NH_3 e fissabili su lana in bagno alcalino le *Tioazine*, le *Eurodine* le *Safranine*, e le *Induline* non solfonate. Sono per contro insolubili in etere e fissabili su lana in bagno acido le *Induline solfonate* ed il *Carmino d'indaco*.

Riguardo alle *Ossiazine*, il bleu Nilo ha carattere decisamente basico, mentre la Gallo-cianina, la Muscarina e il Bleu nuovo non si

disciolgono o poco nell'etere in presenza di NH_3 o di KOH , e non si fissano su lana che in bagno neutro. Finalmente il bleu fluorescente solubile in etere in presenza di HCl si fissa su lana in bagno acido.

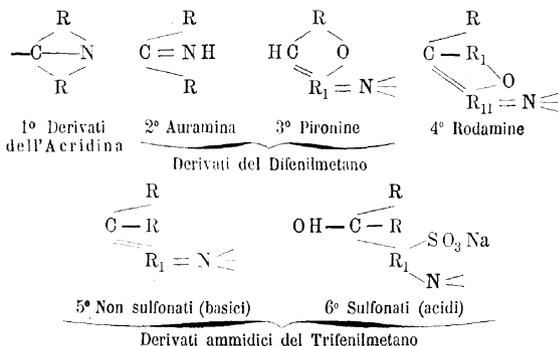
Nella 3ª branca troviamo i coloranti dell'*Acridina*, del *Difenilmetano* (Auramina e Pironine), del *Trifenilmetano* (ammidici) e finalmente i coloranti del *Tiobenzene*.

Tutte le materie coloranti appartenenti a questa branca trattate in soluzione acquosa od idroalcolica colla potassa al 10% a caldo, tendono a scolorarsi con o senza precipitazione. Sono quasi tutti coloranti basici e quelli acidi altro non sono che le stesse basi solfonate.

Anche qui se si tolgono i coloranti del *Tiobenzene*, che nel loro

cromogeno (o formola generale di costituzione) $R - \begin{array}{c} \diagup N \\ C \\ \diagdown S \end{array} R_1$ si

differenziano dagli altri tipi di coloranti, e si caratterizzano inoltre per l'insolubilità nell'etere dei rispettivi principi coloranti, nonché per la fluorescenza verdognola della loro soluzione acquosa od idroalcolica gialla, e quel che più importa per la loro attitudine a fissarsi direttamente sul cotone, tutti gli altri coloranti di questa branca sono legati fra loro da una parentela chimica così intima da costituire quasi una sola famiglia¹, rappresentata dai seguenti tipi:



¹ Questo concetto trovasi espresso anche nel *Jahrbuch der Chemie* di RICHARD MEYER, anno 1892, pag. 460.

La prima distinzione che si può fare tra questi tipi di coloranti consiste nel verificare se sono basici od acidi; di acidi non abbiamo che l'ultimo tipo, ossia quelli dei derivati ammidici del Trifenilmetano sulfonati, tutti gli altri sono rigorosamente basici. L'ulteriore distinzione riposa sulla colorazione, fluorescenza, fissabilità su lana o cotone delle rispettive soluzioni acquose od idroalcoliche.

Il 1° tipo delle materie coloranti basiche è rappresentato dai coloranti dell'Acridina che sono gialli o ranciati, solubili in acqua con fluorescenza verde, che persiste e si esalta per l'aggiunta di acido acetico.

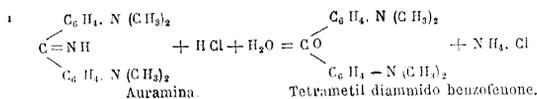
La soluzione acquosa trattata con HCl (*conc.*) anche all'ebollizione, non si scolora totalmente, ma solo in parte con o senza precipitazione, coll' HNO₃ a caldo tende a colorarsi in rosso, e colla potassa la stessa soluzione si scolora parzialmente ed in pari tempo si deposita la base colorante che estratta con etere passa in questo solvente con colorazione gialla e forte fluorescenza verde.

Tutti questi derivati dell'Acridina si fissano direttamente su lana in bagno alcalino (NH₃) ma non su cotone.

Il 2° tipo (materie coloranti basiche), è rappresentato dalla sola *Auramina*: materia colorante solubile in acqua con color giallo senza fluorescenza, facilmente scomponibile e perciò scolorata dal HCl a caldo¹, colla potassa la soluzione acquosa dà un precipitato bianchiccio che si scioglie in etere senza colore nè fluorescenza. Si fissa su lana in bagno alcalino e non su cotone.

Nel 3° tipo figurano le Pironine, materie coloranti basiche di color rosso dotate di forte fluorescenza in soluzione acquosa od idroalcolica. Queste soluzioni si scolorano parzialmente col HCl, ed anche colla potassa, in questo caso si forma anche un tenue precipitato solubile in etere, senza colore nè fluorescenza. Le Pironine si fissano direttamente su lana, seta e cotone.

Vicine alle Pironine per composizione, colore delle soluzioni, fluorescenza ecc. stanno le *Rodamine*, che si distinguono per la resistenza della loro soluzione acquosa all' HCl, e alla potassa che tende a decolorarla solo se agisce concentrata e all'ebollizione. La



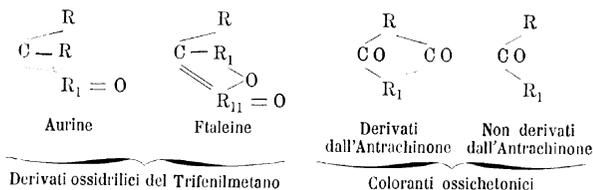
base colorante passa allora nell'etere senza colorarlo né renderlo fluorescente. Si fissano su lana in bagno alcalino ma non su cotone senza mordenzatura.

Le Rodamine, se da un lato presentano grande analogia colle Ftaleine, dall'altro si ricongiungono ai coloranti della 3^a branca per il loro cromogeno, per il loro carattere basico e finalmente per la tendenza a scolorarsi o precipitare colla potassa caustica. Cossicchè, mentre servono di ponte fra la 3^a e la 4^a branca, servono anche d'anello di congiunzione fra i coloranti ammidici del Difenilmetano e i coloranti ammidici del Trifenilmetano.

Si distinguono poi nettamente in $\left\{ \begin{array}{l} \text{acide (sulfonate)} \\ \text{basiche (non sulfonate)} \end{array} \right.$ Le acide si fissano su lana in bagno acido, le basiche in bagno neutro od alcalino, le prime non passano nell'etere dalla soluzione acquosa del colorante trattata con KOH od NH₃, le seconde sì. Inoltre coll'HCl si colorano in giallo le soluzioni acquose delle materie coloranti basiche, mentre resistono per lo più le acide; quasi tutte si scolorano colla potassa e solo alcune assumono una tinta rosso bruna ¹.

Alla 4^a ed ultima branca appartengono: coloranti ossilidrici del Trifenilmetano (Aurine e Ftaleine) ed i coloranti ossichetonici (derivati e non derivati dall'Antrachinone). Tutti indistintamente sono colori acidi fissabili o no su lana in bagno acido, solubili o no nell'etere in presenza di HCl. Trattati in soluzione acquosa od idroalcolica colla potassa caustica anche all'ebollizione, non solo non precipitano, ma la colorazione o rimane inalterata, o si esalta nel tono di tinta.

Le due famiglie di coloranti appartenenti a questo branca comprendono ciascuna due tipi che sono rispettivamente.



¹ Sono queste per lo più le materie coloranti bleu, come il Bleu Vittoria, Bleu genziana, Bleu marina, Bleu alcalino, Bleu di Barisch, ecc.

Per distinguere fra loro i derivati ossidrilici del Trifenilmetano dai coloranti ossichetonici ricorro all'azione del $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$ in soluzione diluita sui rispettivi acidi coloranti liberi in soluzione idroalcolica ¹. I primi restano inalterati, i secondi si colorano più o meno intensamente in verde oliva od in violetto oliva.

Alla loro volta i derivati ossidrilici del Trifenilmetano presentano facile la distinzione dei rispettivi due tipi; *Aurine* e *Ftaleine*. Le *Aurine* non si fissano affatto su lana, mentre le *Ftaleine* si fissano stabilmente su lana o seta in bagno acido (H Cl); per di più le prime sono mai fluorescenti, le seconde possono essere fluorescenti non solo, ma sia tra le une che tra le altre possiamo avere *Ftaleine* che ridotte con polvere di Zn e KOH in soluzione acquosa all'ebollizione danno la sostanza madre, la *Fluorescina*, dotata come è noto di fortissima fluorescenza giallo verde.

Quanto poi ai colorati ossichetonici anch'essi si possono facilmente scindere in due tipi, l'uno comprende i coloranti derivati dall'antrachinone, l'altra i coloranti che non derivano dall'antrachinone ². Per sapere di quale dei due si tratti si pensi che i primi trattati a caldo con HCl + SnCl₂ e quindi con KOH danno lacche rosse, violette, bleu o verdi che si risolvono poi nell'eccesso di potassa in liquidi limpidi, del colore stesso delle rispettive lacche; mentre i secondi nelle stesse condizioni non danno lacche colorate e coll'eccesso di potassa forniscono un liquido limpido giallo bruno.

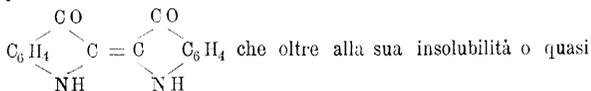
Finalmente in appendice alla 4^a branca troviamo per ora due materie coloranti gialle: l'Azoflavina (A) e l'Azarina (B) che in verità dovrebbero figurare nella 1^a branca fra gli azocoloranti, ma per la loro difficilissima riduzione col HCl + SnCl₂ da una parte, e la tendenza a colorarsi in rosso viola colla potassa, mi persuasi col-

¹ Per isolare l'acido colorante libero, si osservi anzitutto se la soluzione acquosa od idroalcolica della materia colorante cede o meno all'etere l'acido colorante in presenza di HCl. In caso positivo si svapori lo strato etereo e si riprenda il residuo con alcool al 50 %. Se l'acido colorante è invece insolubile nell'etere, si tratti direttamente la soluzione acquosa debitamente alcoolizzata della materia colorante con $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$.

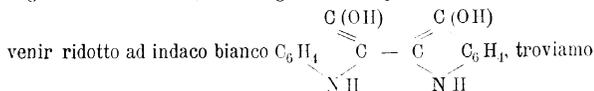
² Si noti che il violetto d'Alizarina (Galleina) e il verde d'Alizarina (Ceruleina S) vennero nella tavola inglobate coi derivati dell'antrachinone per la loro perfetta somiglianza di comportamento chimico e tintoriale, quantunque si debbano riferire per costituzione chimica ai derivati ossidrilici del Trifenilmetano.

locarle qui, salvo trovar loro un posto più adatto se mi sarà possibile nella prossima mia pubblicazione.

A complemento di quanto ho detto sull'analisi delle materie coloranti solubili in acqua od in alcool e che perciò vengono considerate nel quadro generale, non mi resta a dire che due parole sulle pochissime insolubili in detti solventi. Tra queste troviamo: l'Indaco



negli ordinari solventi, resiste agli acidi e in presenza degli alcali può



pure la Ceruleina che si scioglie benissimo nei liquidi alcalini, p. es., nella potassa al 5-10 % con color verde sporco — gli acidi precipitano l'acido colorante da questa soluzione.

Finalmente il *Nero d'anilina*, solubile nell'anilina con colore violetto che tosto volge al bruno, nel fenolo color verde bleu, e nel H²S O₄ conc. con colore violetto; per diluizione con acqua precipita il solfato della base colorante (Nigranilina).

Concludendo, il quadro che riassume il nuovo processo d'analisi delle materie coloranti artificiali derivate del catrame, mentre fornisce un modo semplice per caratterizzare le varie famiglie di coloranti e quindi i singoli tipi ed individui, permette in pari tempo di afferrare d'un sol colpo d'occhio le relazioni che corrono fra esse ed il relativo cromoforo. Il quadro stesso poi non manca di una certa simmetria che si può facilmente rilevare esaminando la disposizione delle materie colorate nelle singole branche. Infatti nella 1^a e 4^a branca non figurano che materie coloranti acide, nella 2^a e nella 3^a non troviamo che materie colorate basiche coi rispettivi prodotti sulfonati. — Per tal modo la ricerca riesce semplificata: data una materia colorante basica essa apparterrà alla 2^a o alla 3^a branca e non resterà che osservare se è riducibile o meno per sapere a quale delle due attribuirli. Se poi la materia colorante è acida e non sulfonata non la cercheremo nella 2^a nè nella 3^a, ma nella 1^a o 4^a branca; se invece fosse acida e sulfonata potrà appartenere ad una qualunque delle 4 branche, ma

allora, verificato che sia riducibile, il Fe_2Cl_6 decide se si debba metterla nella 1^a o 2^a; se non è riducibile la potassa si incarica di assegnarla alla 3^a o alla 4^a.

Può verificarsi il caso che la soluzione idroalcolica della materia colorante, specialmente se molto diluita, trattata col HCl si scolori in modo da lasciare incerti se la successiva aggiunta di SnCl_2 determini o meno la riduzione.

Per risolvere il dubbio e stabilire in pari tempo a quale branca il colore appartiene, bisogna premettere che il caso che noi consideriamo non si verifica che per poche materie coloranti, e da queste sono assolutamente escluse quelle della 2^a branca: perciò se trattasi d'una materia colorante basica, essa non potrà appartenere che alla 3^a branca¹, se invece la materia colorante è acida e non sulfonata la cercheremo nella 1^a o 4^a; finalmente se acida e sulfonata potrà appartenere alla 1^a, 3^a o 4^a.

Per decidere se aggiunga allora alla soluzione idroalcolica della materia colorante $\text{HCl} + \text{SnCl}_2$ e si riscaldi per 30" 40" all'ebollizione, come se si dovesse verificarne la riducibilità, si aggiunga quindi un leggero eccesso di potassa finchè il liquido ritorna limpido, e allora se questo si presenta incolore o giallognolo il colore si dovrà ascrivere alla 1^a o 3^a branca, se invece il liquido si presenta colorato in rosso, viola, bleu o verde dovremo concludere per la 4^a branca².

Finalmente per sapere se il colore acido e sulfonato si debba cercare nella 1^a o 3^a branca, basta ricordarsi che la soluzione acquosa dei coloranti della 3^a branca tende a scolorarsi colla potassa specialmente a caldo, fatto questo che non capita ai coloranti della 1^a branca.

Riconosciuto in base a quanto si è detto a quale branca e quindi a quale famiglia e tipo appartiene la materia colorante che si esamina, non resta più che ricorrere alle reazioni speciali col HCl , KOH , H_2SO_4 conc. (che implicitamente vennero già messe in gioco nella ricerca della branca e famiglia), per stabilire di che individuo o colore si tratti. A questo scopo corrispondono

¹ Esclusi i pochi Azocolorati basici che non si scolorano però col HCl .

² In questa ricerca col $\text{SnCl}_2 + \text{HCl} + \text{KOH}$ bisogna ricordarsi però che i colorati ossichetonici non derivati dall'antrachinone si comportano come i coloranti della 3^a branca, ma il loro numero è molto esiguo e per di più la loro ricerca sotto altri aspetti è molto facile.

egregiamente le tavole delle reazioni speciali delle materie coloranti, tra le quali per ordine ed esattezza tengono il 1° posto quelle di Julius e Schultz « *Tabellarische Übersicht der Künstlichen organischen Farbstoffe* », tradotte anche in italiano ed arricchite d'una elaborata prefazione dal prof. Dario Gibertini.

È naturale che la ricerca del colore essendo circoscritta a quelle pochissime materie coloranti che figurano nella stessa famiglia e tipo di quella che si considera, resterà di molto semplificata, e si eviterà oltre alla perdita di tempo il pericolo di scambiare fra loro materie coloranti a reazioni simili ma appartenenti a famiglie affatto differenti. Inoltre le prove fatte per stabilire la branca o famiglia saranno una valida conferma alla diagnosi fatta per mezzo delle tavole, che da sola non potrebbe bastare che in casi affatto eccezionali.

Tuttavia mancano talora le reazioni differenziali spiccate per certe materie coloranti fra loro similissime nella composizione, come nei violetti, e verdi basici del Trifenilmetano, per le Ftaleine, e per molti Azcoloranti. È questa una lacuna da riempire, e per ora soccorrono in certi casi le reazioni comparate col BaCl_2 , CuCl_2 , CuSO_4 , allume sulla soluzione acquosa del colorante, ottenendosi per doppia scomposizione sali o lacche a colori caratteristici. La risoluzione del problema si deve però in gran parte aspettare dalle ricerche dirette a stabilire la presenza di certi gruppi nelle molecole del colorante. Codesti gruppi a funzioni determinabili potranno illuminare sulla costituzione delle materie coloranti.

Il quadro d'analisi delle materie coloranti artificiali che qui appresso presento (serve unicamente per quelle semplici, e non per le mescolanze di due o più colori. In questo caso si dovranno isolare i singoli principi coloranti e su di essi procedere separatamente all'analisi. Se si tratterà di due materie coloranti la loro separazione si potrà eseguire il più delle volte utilizzando le cognizioni già espresse nel presente lavoro. Ecco intanto alcuni casi che facilmente si possono risolvere.

1° *Le due materie coloranti sono l'una acida e l'altra basica.*

La separazione si può eseguire per mezzo dell'*etere* o della *lana*.

a) Si alcalizza con NH_3 o con KOH (al 10 %) la soluzione acquosa od idroalcolica delle materie coloranti e si estrae col triplo

volume d'etere. Separato lo strato etereo si ripete 2-3 volte l'esaurimento con nuovo etere, si svaporano separatamente gli estratti eterei dal liquido acquoso a b. m. Il residuo del liquido etereo è formato dalla materia colorante basica, mentre quella acida si troverà nel residuo della soluzione acquosa.

b) La soluzione della miscela colorante si divide in 2 porzioni, nell'una si mettono poche gocce di H Cl, nell'altra alcune gocce di NH_3 , si fanno bollire i due liquidi mettendo in ciascuno alcuni fili di lana, si mantengono in ebollizione per 10' agitando continuamente; indi si levano le lane tinte che vengono lavate prima con acqua ordinaria, e quindi con acqua cloridrica quella estratta dal bagno acido, e con acqua ammoniacale quella levata dal bagno alcalino. Ripetendo nello stesso senso il lavaggio avremo isolate quasi quantitativamente i 2 colori. Per averli poi in soluzione acquosa basta scolorare la lana tinta in bagno alcalino con acido acetico diluito, e quella tinta in bagno acido con acqua ammoniacale; si svaporano i 2 liquidi e avremo le sostanze coloranti pronte alla analisi.

2° *Le due materie coloranti sono entrambe acide, l'una solubile e l'altra no nell'etere in presenza H Cl.*

La soluzione acquosa od idroalcoolica si acidula con H Cl e si estrae con il triplo volume d'etere. Si ripete 2-3 volte l'estrazione e si svaporano poi i liquidi eterei da un lato, ed il liquido acquoso dall'altro.

3° *Le materie coloranti sono tutte e due acide e sulfonate, ma una fissabile e l'altra no su cotone (direttamente).*

La soluzione acquosa si alcalinizza con poca NH_3 o con soluzione di sapone, vi si immerge un fiocco di cotone idrofilo e si riscalda agitando per 10-15' all'ebollizione. Si leva il cotone tinto e lo si sostituisce con un nuovo batuffolo e si ripete l'esaurimento. Il cotone tinto viene lavato con acqua ammoniacale e con acqua saponata. Le prove per conoscere il colore fissato sulla fibra vegetale, si possono fare direttamente sul cotone tinto. Nel bagno resterà più o meno puro l'altro colore che si potrà purificare con saggio di tintura su lana.

Quando la separazione non è possibile coi metodi citati si potrà ricorrere ai solventi come alcool, cloroformio, benzolo, solfuro di carbonio, ecc., che potranno disciogliere l'una, e lasciare indisciolta l'altra materia colorante.

In un mio prossimo lavoro tratterò più diffusamente della ricognizione dei colori in miscela, facendo parecchi casi pratici, e rivolgerò le mie indagini sull'estrazione dei colori stessi dalle sostanze alimentari e d'uso comune, ricorrendo a saggi di tintura in bagni acidi od alcalini, e all'etere sia in presenza di un alcali (NH_3 o KOH), che di un acido (HCl).

Nello specchio d'analisi delle materie coloranti qui unito ho inserito l'elenco di tutte le materie coloranti che formarono oggetto delle mie ricerche coi nomi che loro vennero assegnati dalle rispettive fabbriche.

Mi sono poi servito per le indicazioni delle fabbriche delle stesse abbreviazioni adottate dai signori Schultz e Julius nel loro pregevole lavoro « *Tabellarische Übersicht der Künstlichen organischen Farbstoffe* ».

- (A) Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation in Berlin S.O.
- (B) Badische Anilin und Soda Fabrik in Ludwigshafen A/R.H.
- (Bi) Actien Gesellschaft für Chemische Industrie (Vorm Bindschedler & Busch) in Basel.
- (By) Farben Fabriken Vorm Fr. Bayer & Co in Elberfeld.
- (C) Leopold Cassella & Co in Frankfurt A/M.
- (D) Farben Fabriken Dahl & Co in Barmen.
- (Dif) L. Durand, Huguenin & Co in Basel.
- (G) J. R. Geigy in Basel.
- (L) A. Leonhardt & Co in Mühlheim in Hessen.
- (M) Farbwerke Vorm Meister, Lucius, Brüning in Höchst A/M.
- (Mo) Gilliard, P. Mounet et Cartier in Lyon.
- (O) K. Oehler in Offenbach A/M.
- (P) Société Anonyme des Matières colorantes. St-Denis in Paris.



