

Uebrigens giebt Cloetta selbst an, dass das aus seinem Hämin dargestellte Hämatin nur 8.8 pCt. Eisen enthielt.

Aus dem Cloetta'schen Hämin kann ebenfalls Hämatoporphyrin dargestellt werden; doch war die Ausbeute hier bedeutend geringer. Sie war kaum halb so gross wie aus dem Hämin nach Schalfejew. Das zweimal umkristallisierte salzaure Salz wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, und durch Zersetzen mit Natriumacetat das freie Hämatoporphyrin daraus erhalten. Eine Stickstoffbestimmung in dem über Schwefelsäure getrockneten Präparate ergab 9.72 pCt. Stickstoff. Die Formel  $C_{16}H_{18}N_2O_3$  verlangt 9.79 pCt. Stickstoff.

**536. C. Liebermann und S. Friedländer: Zur Geschichte der natürlichen Krappfarbstoffe.**

(Eingeg. am 3. December.)

Bekanntlich haben die natürlichen Krappfarbstoffe von ihrer ersten Isolirung bis in die sechziger Jahre hinein eine sehr wechselvolle Geschichte gehabt. Selbst die beiden Hauptfarbstoffe, das 1826 von Robiquet und Colin<sup>1)</sup> entdeckte Alizarin und das von den Vorgenannten auch schon erwähnte aber kurz darauf von Gaultier de Claubry und Persoz<sup>2)</sup> als matière colorante rose eingehender beschriebene jetzige Purpurin, die sich im reinen Zustande aufs Schärfste von einander unterscheiden, haben dieses Schicksal Jahrzehnte lang getheilt, indem infolge der Schwierigkeiten ihrer vollkommenen Trennung Gemische für reine Verbindungen, mehrfach bis zum Verwechseln des Hauptbestandtheils, angesprochen wurden. Auch Runge hat in seiner 1835 vom Verein für Gewerbefleiss preisgekrönten »Monographie des Krapps und der Krappfarbstoffe«<sup>3)</sup> behauptet, dass weder Robiquet und Colin, noch Gaultier de Claubry und Persoz reine Farbstoffe in Händen gehabt hätten<sup>4)</sup>. Als reine Farbstoffe spricht dagegen Runge sein Krapprot und seinen Krapppurpur an, von denen ersteres gemäss der von Runge angegebenen Kennzeichen, namentlich der veilchenblauen Lösungsfarbe in Kali, dem heutigen Alizarin, letzteres wegen der kirsbrothen Farbe seiner alkalischen Lösung u. a. m. dem heutigen Purpurin entsprechen muss. Da nun Runge seiner Monographie zahlreiche Ausfärbungen seiner

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. 34, 225.

<sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. 48, 69; siehe auch Persoz: Impression des tissus, Bd. I, S. 487.

<sup>3)</sup> Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen 1835.

<sup>4)</sup> Ueber die thattsächliche Reinheit von Robiquet und Colin's Alizarin siehe dagegen Graebe u. Liebermann (Ann. d. Chem. Supplbd. 7, 291.)

Farbstoffe auf thonerdegebeiztem Kattun beigegeben hat, so schien es historisch nicht uninteressant, festzustellen, wie weit ihm die behauptete Trennung beider Farbstoffe tatsächlich gelungen ist.

Zu unserer grossen Ueberraschung hat nun unsere Untersuchung ergeben, dass, gemäss den auf den Zeugproben vorfindlichen Farbstoffen, diese Trennung Runge keineswegs geglückt ist. Meist sind auf den Proben Mischungen beider Farbstoffe vorhanden; fast reines Purpurin befindet sich allerdings auf mehreren Proben, namentlich No. 2 und No. 7, doch sind dies gerade diejenigen, welche Runge als Krapproth bezeichnet. Auch nur annähernd reines Alizarin kommt auf keiner der Proben vor; dagegen ist die als Krapppurpur bezeichnete Probe No. 3 hervorragend alizarinreich. Danach enthalten die Proben bisweilen das gerade Gegentheil von Runge's Angabe. Eine Verwechslung der Proben beim Einkleben, an die man hier zunächst denken möchte, ist ausgeschlossen, da das äussere Aussehen der Proben mit ihrer im Text gegebenen Beschreibung gut übereinstimmt; auch erschienen die gleichnummerten Proben in vier zum Vergleich herangezogenen Exemplaren der Monographie durchaus gleich, und ergaben aus zwei Monographien bei der Untersuchung ähnliche Resultate. Bei einzelnen Proben deckt sich allerdings das Untersuchungsergebniss, vielleicht mehr zufällig, besser mit Runge's Bezeichnung derselben; doch sind auch da noch beide Farbstoffe ziemlich stark gemischt. Besonders auffallend ist das stets beträchtliche Vorwiegen von Purpurin, im Gegensatz zu dem sonst in den meisten Krappsorten vorhandenen Mischungsverhältniss beider Farbstoffe.

Der mehrfache Befund an fast reinem Purpurin und sehr purpurinhaltigem Farbstoff auf den vorliegenden Proben liess uns anfangs vermuten, dass der Farbstoff sich auf dem Zeuge während der 60 jährigen Aufbewahrung desselben theilweise von Alizarin zu Purpurin oxydirt haben könnte. Ganz lässt sich diese Möglichkeit allerdings nicht von der Hand weisen; indessen macht doch das Folgende diese Annahme recht unwahrscheinlich.

Wir haben nämlich aus dem bekannten, nun auch 50 Jahre alten Werke von Persoz »Impression des tissus« zahlreiche Proben von Türkischroth, dann aber auch von rothen, rosa, violetten und schwarzen Ausfärbungen untersucht und im Türkischroth fast ausschliesslich Alizarin, aber auch in allen übrigen Proben höchst alizarinreichen Farbstoff gefunden. Allerdings sind diese Proben alle weit sorgfältiger und echter gefärbt als die ziemlich mangelhaften Ausfärbungen Runge's. Auch sind die ersten Proben appretiert und könnten durch diese beiden Umstände den Atmosphärierlichen besser als die Runge'schen widerstanden haben; doch enthielten auch einige nicht appretierte und weniger sorgfältig behandelte sog. »Beizausfärbungen« des Persoz'schen Werkes wesentlich Alizarin.

Desgleichen ergab die Untersuchung von Probemustern aus Schützenberger's »Farbstoffe« (deutsch von Schroeder 1868 bis 1870), welche bei Paraf Javal in Thann gedruckt sind, durchweg sehr alizarinreichen Farbstoff.

Einigen Aufschluss über diese Verhältnisse ergab uns die Untersuchung der Ausfärbungen zahlreicher Krappsorten (Avignon-, Elsasser, Speyerer, Schlesischer, Holländischer etc. Krapp), welche Runge seiner Monographie beigefügt hat, und welche offenbar die damals hierorts verwendeten Krappe darstellen. Von diesen erwies sich der Avignon-Krapp zwar als der alizarinreichste, aber auch noch auffallend stark purpurinhaltig; weit grösser ist der Purpurin gehalt der übrigen Sorten, bei einigen geht er sogar bis fast zum Verschwinden des Alizarins.

Will man daher nicht die unbewiesene Annahme machen, dass sich auf Runge's Proben das Alizarin zu Purpurin oxydiert habe oder die noch weit unwahrscheinlichere, dass das Alizarin ausgeblasst, das Purpurin aber erhalten geblieben sei, so kommt man zu dem Schlusse, dass entweder zu Runge's Zeit die Krappe besonders purpurinreich waren, oder dass dies doch bezüglich der Runge zugänglichen, hierorts verwendeten Sorten der Fall war. Es erscheint dabei wohl möglich, dass die mit Runge in Beziehung stehenden Färber das purpurinreiche Material höher schätzten oder verhältnissmässig billiger erlangten, während umgekehrt vielleicht die französischen (elsasser) Fabriken die alizarinreichen Sorten bevorzugten und deshalb diese Ware selbst im Lande behielten. Jedenfalls ist der Unterschied der hier (1835) und dort (1845 u. 1869) benutzten Farbstoffe höchst bemerkenswerth.

Aus der annähernd richtigen Beschreibung, die Runge von den Eigenschaften des Alizarins (Krapproths) und Purpurins (Krapppurpur) giebt, muss man schliessen, dass Runge die Trennung der beiden Farbstoffe im kleinen Maassstabe bis zu einem gewissen Grade erreicht hat. Wahrscheinlich wird er aber, als es sich um die nicht ganz unbeträchtlichen Mengen Farbstoff handelte, deren er zu den veröffentlichten Färbepröben bedurfte, den Farbstoff hierfür mehr betriebsmässig und weniger sorgfältig dargestellt haben. Thatsächlich konnte auch bei dem so purpurinreichen Ausgangsmaterial, welches er benutzte, die, auch in günstigeren Fällen unzureichende<sup>1)</sup>, von ihm angewandte Trennungsmethode mit Alaun kaum zu einem brauchbaren Resultat führen.

Aus dem grossen Alizarinreichthum der in Frankreich benutzten Krappsorten wird es nun auch verständlich, wie Robiquet und Colin

<sup>1)</sup> Siehe auch Schunck und Römer, diese Berichte 10, 175.

schon beim ersten Anlauf so glatt zu reinem Alizarin gelangen konnten, wie denn überhaupt die nach dem Vorstehenden offenbar sehr grossen Schwankungen in der Relation beider Farbstoffe in dem natürlichen Material auf die Geschichte der Krappfarbstoffe ein neues klareres Licht werfen.

Bei unserer Untersuchung der Stoffproben verfuhren wir so, dass wir diese mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure oder rauchender Salzsäure durchfeuchtet  $\frac{1}{2}$  Stunde oder mit wenig reiner Salzsäure (spec. Gewicht 1.125) übergossen 12—20 Stunden stehen liessen. Dann wurde die drei- bis vierfache Menge Wasser zugesetzt, aufgekocht und das Auskochen noch mit etwas Alkohol wiederholt, bis der Farbstoff vollständig in Lösung war. Das Ganze wurde nun mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, wobei die Farbstoffe in diesen übergingen. Die ätherische Lösung wurde abgehoben und zum Nachweis und zur Schätzung des Purpurins spectroskopisch untersucht. Dann wurde sie mit sehr stark überschüssiger 5 procentiger Kalilauge ausgeschüttelt und die Farbstoffe dadurch in letztere übergeführt. Diese alkalische Lösung wurde nach ihrer mehr nach roth oder blau hin liegenden Mischfarbe auf ihr relatives Verhältniss an Purpurin und Alizarin beurtheilt, eine ältere Schätzungsart, die bei hinlänglich geübtem Auge garnicht so üble Resultate liefert. Die alkalische Lösung wurde ferner spectroskopisch untersucht, und dabei zugleich das relative Mengenverhältniss der Farbstoffe schätzungsweise festgestellt. Dann wurde die Lösung etwa 20 Minuten dem diffusen Sonnenlicht ausgesetzt, um das Purpurin zu zerstören, und der Gehalt an Alizarin nochmals aus der Restfärbung beurtheilt.

Dieser Weg giebt allerdings auch in seiner Gesamtheit keine irgend genauen Resultate; die Schätzungen sind nur annähernd und beträchtlichen Schwankungen unterworfen. Wir haben aber genauere, sehr umständliche, übrigens als absolut zuverlässig auch noch nicht erwiesene Methoden deshalb ausschliessen können, weil die angewandten zur Begründung des oben Mitgetheilten vollkommen ausreichten.

Organ. Labor. d. Technisch. Hochschule z. Berlin.