

**60. Richard Möhlau: Zur Kenntnis der Farblacke
hydroxylhaltiger Farbstoffe.**

(Mitbearbeitet von Johannes Maetzl¹.)

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der
Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 1. Februar 1913.)

A. Werner hat bekanntlich²) gefunden, daß die Fähigkeit organischer Verbindungen, auf Beizen zu ziehen, von der Eigenschaft derselben, sogen. »innere Komplexsalze« zu bilden, abhängt, deren Metallatome gleichzeitig durch Haupt- und Nebenvalenzen gebunden werden. Er zeigte, daß die Eigenschaften der inneren Komplexsalze vollständig mit den wichtigsten Eigenschaften der Farblacke³) (relativ große Beständigkeit, Schwer- oder Unlöslichkeit, verschiedene Farbe, entsprechend der verschiedenen Natur der koordinativ verbundenen Gruppen), übereinstimmen, und erklärte »beizenziehende Farbstoffe konstitutionell dadurch charakterisiert, daß sich eine salzbildende und eine zur Erzeugung einer koordinativen Bindung mit dem Metallatom befähigte Gruppe in solcher Stellung befinden, daß ein inneres Komplexsalz entstehen kann.«

Die Erkenntnis der Bildung innerer Metallkomplexsalze bei der Entstehung von Farblacken ist für die theoretische Aufklärung der Beiz-

¹) Beiträge zur Kenntnis der Farblacke. Dissertation, Dresden 1911.

²) B. 41, 1070 [1908].

³) P. Bruno Guggiari schlägt (B. 45, 2442 [1912] Anmerkung) vor, den Ausdruck »Farblacke« für die Verbindungen von Beiz-Oxyden mit Beizen-Farbstoffen fallen zu lassen, weil dieser Begriff in den letzten Jahren für die heterogensten Dinge angewendet worden sei. Ich habe gegen diesen Vorschlag nichts einzuwenden, wenn er speziell die Verbindungen von Beiz-Oxyden mit Beizen-Farbstoffen trifft. Der Färber und Zeugdrucker versteht unter »Farblacken« ganz anders zusammengesetzte und ziemlich scharf umrissene Substanzen, nämlich solche durch Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit in Wasser, verdünnten alkalischen und sauren Flüssigkeiten, sowie häufig durch große Beständigkeit gegen Licht, Luft und andere Einflüsse ausgezeichnete, salzartig zusammengesetzte, farbige Körper, die einerseits durch Vereinigung von Beizen-Farbstoffen mit Doppelbeiz-Oxyden (Sesquioxiden und Protoxyden), sowie (in einigen Fällen, wie Türkischrot), mit Oxy-fettsäuren, andererseits von basischen Farbstoffen mit gewissen gerbsäuren (und oxyfettsäuren) Metalloxyden, wie Antimonoxyd, Zinkoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd, Eisenoxyd, Aluminiumoxyd entstehen und, auf der Faser erzeugt, dieser fest anhaften und sie bleibend gefärbt erscheinen lassen.

färberei sicherlich von großer Bedeutung. Es dürfte indessen nicht zulässig sein, die Beizenfarbstoff-Lacke lediglich als innere Aluminium-, Eisen-, Chrom- usw. Komplexsalze der betreffenden Farbstoffsäuren zu kennzeichnen. Die für die Färberei der Textilfasern praktisch wichtigen Farblacke sind jedenfalls keineswegs so einfach gebaut. Darauf deutet schon ihre vermehrte Widerstandsfähigkeit und die größere Schönheit und Lebhaftigkeit ihrer Farbe hin. Die auf der Faser erzeugten Lacke enthalten, abgesehen von dem Farbstoff, neben einem Sesquioxyd noch das Oxyd eines zweiwertigen Metalls, gewöhnlich Calciumoxyd, obwohl auch andere Erdalkalien und auch andere Oxyde, wie Zinkoxyd, anwendbar sind; sowie (insbesondere bei den roten Lacken aus Alizarin, Isopurpurin oder Flavopurpurin auf Cellulosefasern) eine Oxyfettsäure.

Schlumberger und Schützenberger, die den türkischrot zu färbenden Kattun nach jeder einzelnen Behandlung analysierten, stellten fest, daß die aufgenommene Aluminiumbeize sich dabei in ein Calcium-aluminat verwandelt. Auch Rosenstiehl¹⁾ kam in seiner Arbeit über das Alizarinrot zu der Ansicht, daß die eigentliche Metallbeize für Türkischrot nicht das Aluminiumoxyd, sondern ein Calcium-aluminat sei; daß ferner letzteres, wenn auch mit weniger gutem Erfolg, durch die Aluminate von Magnesium, Zink oder Zinn vertreten werden könnte. Liechti und Suida²⁾ wiesen in ihren Arbeiten über die Eisen- und Chrom-alizarate nach, daß bei den Ausfärbungen von eisengebeizter und chromierter Baumwolle mit Alizarin das Calcium als Bestandteil des entstehenden Lackes eine wesentliche Rolle spielt.

Eine Mitteilung Horace Koechlin³⁾, der zeigte, daß gewisse Farbstoffe sich besser mittels doppelter (zwei Metalle enthaltender) oxydischer Beizen auf Baumwolle befestigen lassen als mit einfachen, veranlaßte Prud'homme⁴⁾ zu einer eingehenden Untersuchung, durch die er zu dem Ergebnis gelangte, daß die Baumwollfärberei zur Befestigung der Beizenfarbstoffe überhaupt keine einfachen Beizen verwendet, und daß alle Metalloxyde als Beizen dienen können, indem sie in geeigneter Weise mit einem anderen Metalloxyd verbunden werden. Als die besten Beizen bezeichnete er die Verbindungen der Sesquioxide, wie Aluminiumoxyd, Chromoxyd, Eisenoxyd, mit Prot-oxyden, wie Calciumoxyd, Magnesiumoxyd, Zinkoxyd. Diese Feststellungen sind von R. Möhlau und Steimig⁵⁾ ergänzt und dahin

¹⁾ Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1875, 56.

²⁾ Mitt. d. Technol. Gew.-Museums, Wien, 3. Folge, 1, 1 [1886].

³⁾ Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1882, 266. ⁴⁾ Desgl. 1891, 39 u. 217.

⁵⁾ Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1904, 273.

erweitert worden, daß bei der Herstellung einer Beizfärbung auf Baumwolle der Ersatz des Kalks durch andere Oxyde der Erdalkalien zwar zulässig ist, dadurch auf die Farbtiefe und auf die Echtheit der entstehenden Färbung aber ein wesentlicher Einfluß ausgeübt wird; daß ferner zum Zustandekommen einer Wollfärbung mittels eines Beizenfarbstoffes die Gegenwart einer Doppelbeize (eines Sesquioxides und eines Protoxydes) notwendig ist.

Verschaffen uns diese Ergebnisse nun einen Einblick in die Zusammensetzung der Farblacke in qualitativer Hinsicht, so herrscht über die quantitative Zusammensetzung der Farblacke, namentlich auf der Faser, noch ziemliches Dunkel.

Von den Forschern, die in dieser Richtung tätig gewesen sind, ist vor allem die Lösung der schwierigsten Frage versucht worden, nämlich eine Formel für die Zusammensetzung des für die Färberei interessantesten und am längsten bekannten, des Türkischrot-Lackes, aufzustellen. Dieses Ziel haben die meisten von ihnen durch Analyse der mit Alizarin-Türkischrot gefärbten Stoffe zu erreichen gesucht. Das in der Literatur darüber vorhandene Material ist gering. Meist hat man sich auf Aschebestimmungen beschränkt und die Farbstoffmenge aus dem Glühverlust berechnet. So stellte Kopp¹⁾ für die Oxyde im nichtgeschönten Türkischrot das Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{CaO}$, für geschöntes Rot das Verhältnis $5\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{CaO}:1\text{SnO}$ auf. Rosenstiehl²⁾ gibt das Verhältnis der Mengen der Oxyde zum Alizarin auf Grund seiner Untersuchung krapprot gefärbter Stoffe zu $2\text{Al}_2\text{O}_3:3\text{CaO}:1\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ an. Saget³⁾ glaubt für das Alizarinrot zur Aufstellung der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CaO})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_3)_5$ berechtigt zu sein. Liechti und Suida⁴⁾ haben zuerst Alizarinlacke außerhalb der Faser bereitet und stellen für Alizarinrot und Alizarinviolett die Formeln $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}, (\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_3)_5, \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CaO}, (\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_3)_5, \text{H}_2\text{O}$ auf. Auch C. Liebermann und P. Michaelis⁵⁾ bemühten sich, auf Grund genauerer Analysen alizingefärbter Baumwollstoffe zur Aufstellung von Formeln zu gelangen, jedoch ohne befriedigendes Ergebnis.

Überblickt man die Resultate der verschiedenen Forscher, so bemerkst man, daß nur die Analysen Sagets mit Kopps Aschenbestimmungen übereinstimmen, alle anderen Beobachter jedoch ver-

¹⁾ B. 8, 980 [1875]. ²⁾ Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1875, 56.

³⁾ Moniteur scientifique 1883, 1086.

⁴⁾ Mitt. d. Technol. Gew.-Museums, Wien, 2. Folge, 1, 26 [1885]; 3. Folge, I, 5 [1886].

⁵⁾ B. 27, 3016 [1894]; 28, 2264 [1895].

schiedene Resultate gefunden haben, und man gewinnt mit Liebermann und Michaelis den Eindruck, »daß bisher lediglich eine Anzahl von Einzelfällen mit mehr zufälliger Annäherung an die eine und andere Formel vorliegen.«

Für die Rolle, welche das Türkischrot-Öl (aus Ricinusöl) bei der Bildung des Alizarin-Türkischrot-Lackes spielt, glaubt Fischli¹⁾ eine Erklärung durch die Darstellung eines Aluminium-ricinates von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_2(\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_3)_2$ und dessen Fähigkeit, beim allmählichen Erhitzen im Alizarinbade eine lebhaft rote, von kochender Seifenlösung nicht veränderbare Farbe anzunehmen, die auf die Entstehung eines in Alkohol und Äther löslichen und in diesen Lösungen die Baumwolle türkischrot färbenden Lackes zurückzuführen ist, gegeben zu haben. Aber ob sich dieses Aluminium-ricinat tatsächlich auf der Faser bildet und an welcher Stelle das Calcium und das Alizarin substituierend eingreift, um den Türkischrot-Lack entstehen zu lassen, das wissen wir nicht.

In neuerer Zeit hat sich W. Biltz²⁾ mit den Vorgängen bei der Bildung von Farblacken beschäftigt. Er hat die Frage der Abhängigkeit der Zusammensetzung der entstandenen Gebilde von der Konzentration der Komponenten zunächst für das System Alizarin in alkalischer Lösung gegen kolloidales Eisenoxyd studiert, und hat aus der graphischen Darstellung seiner Versuchsreihe die Existenz einer chemischen Verbindung und zwar eines Ferri-alizarats $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)_3$ abgeleitet. Für das System Alizarinrot SW gegen Chromoxyd ergab sich dagegen die Existenz von Adsorptionsverbindungen. Die Untersuchung einiger weiteren Fälle führte zu keinen eindeutigen Ergebnissen. Nach Biltz spielt bei der Lackbildung der kolloidale Zustand von Beize und Farbstoff eine erhebliche Rolle; die unter Umständen nachweisbaren echten, aus Farbstoff und Metalloxyd bestehenden Salze vermögen gemäß ihrer kolloidalen Beschaffenheit noch weitere Farbstoffmengen durch Adsorption zu binden.

Nach dem unbefriedigenden Resultat, welches die von Liebermann und Michaelis für den Zweck der Aufstellung bestimmter Formeln für Alizarin-Rot, -Violett und -Bordeaux durchgeföhrten Analysen alizaringefärbter Baumwollstoffe ergeben hatten, sahen wir davon ab, einen ähnlichen Weg zu beschreiten. Wir versuchten vielmehr, den Arbeiten Liechtis und Suidas folgend, eine Anzahl Verbindungen aus verschiedenen Metallbeizen und hydroxylierten Farbstoffen

¹⁾ Bull Soc. Ind. Mulhouse 1888, 730.

²⁾ B. 38, 4143 [1905].

nach bestimmten Verhältnissen außerhalb der Faser darzustellen, und durch Analyse die genaue Zusammensetzung solcher Lacke, sowie deren Verhalten festzustellen. Als wichtigsten Vertreter der lediglich hydroxylierten Beizenfarbstoffe wählten wir das Alizarin. Um den Einfluß der zur Hydroxylgruppe *ortho*-ständigen Carboxylgruppe auf die Fähigkeit eines Farbstoffes zur Lackbildung zu ermitteln, bedienten wir uns des Alizarin gelbs R, des Natriumsalzes der *p*-Nitro-anilin-diazo-salicylsäure. Den Einfluß der Sulfogruppe neben der Hydroxylgruppe auf die Lackbildungsfähigkeit zu prüfen, wurden das Ponceau 4 CB (Natriumsalz der Anilin-diazo-2-naphthol-6-sulfonsäure) und das Tuchrot G (Oehler) (Natriumsalz der *o*-Amino-azo-toluol-diazo-2-naphthol-6-sulfonsäure) untersucht, deren Färbung auf Wolle nach Kallab durch Nachchromieren walkechter wird. Die völlige Reinheit der Farbstoffe, die natürlich grundlegende Bedingung ist, wurde sowohl auf analytischem wie auf spektroskopischem Wege festgestellt.

Zunächst wurden durch doppelte Umsetzung von Schwermetallchloriden $\text{Me}^{\text{III}}\text{Cl}_3$, wobei $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Al}$, Fe oder Cr, mit den Lösungen der Monoalkalisalze des Alizarins und der Alizarin gelb-R-Säure die entsprechenden Metallsalze bereitet. Die Mengen des Farbstoffes und des Metallchlorids standen bei den jeweiligen Ansätzen im Verhältnis von 3 Mol. des ersten zu 1 Mol. des letzteren, weil angenommen wurde, daß bei glatter Umsetzung im Sinne der Gleichung $3\text{RNa} + \text{Me}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \rightarrow 3\text{NaCl} + \text{Me}^{\text{III}}\text{R}$, Salze von letzterem Typus entstehen würden. Diese besitzen sämtlich die Eigenschaft, sich in Ammoniakwasser leicht zu lösen, woraus hinsichtlich der Konstitution der Alizarin gelb-R-Säuresalze zu schließen ist, daß in deren Molekül das Metall nicht das Wasserstoffatom des stärker sauren Carboxyls, sondern dasjenige der Hydroxylgruppe ersetzt hat, d. h. daß die Bindung zwischen Farbstoffmolekül und Metall in der Hydroxylgruppe stattfindet und mithin aus der Azosäure ein entsprechend der Formel $\text{Me}^{\text{III}}(-\text{O.R.COOH})_3$ zusammengesetztes Phenolsalz entstanden ist. Aus Alizarin können unter diesen Umständen natürlich nur Salze der Formel $\text{Me}^{\text{III}}(-\text{O.R.OH})_3$ gebildet werden. Jene Salze erinnern in ihrem Verhalten an die nach dem Vorgang von Claisen¹⁾ und W. Wislicenus²⁾ konstitutiv als Eisen-Sauerstoff-Verbindungen aufzufassenden Ferri-Verbindungen, welche von einer Reihe von Forschern³⁾ aus vielen organischen Substanzen verschiedenster Bauweise mit Ferri-

¹⁾ A. 281, 340. ²⁾ A. 291, 172; 312, 43.

³⁾ Vergl. Hantzsch und Desch, A. 323, 1.

salzen, insbesondere mit Ferrichlorid, zunächst in Lösung als charakteristische, meist blaue, grüne und violette Färbungen entstehen, deren Auftreten Hugo Schiff¹⁾ an die Gegenwart einer freien (unveresterten und unverätherten) Hydroxylgruppe gebunden ist, ferner an die namentlich im letzten Jahrzehnt studierten, ebenfalls durch ihre Stabilität bemerkenswerten mannigfachen organischen salzartigen Metallverbindungen, für die H. Ley die Bezeichnung »innere Komplexsalze« eingeführt hat.

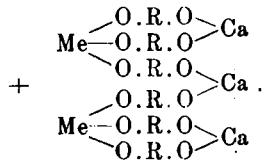
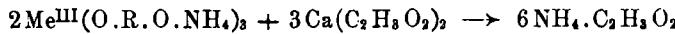
Die große Bedeutung der auf Textilfasern beim Färben erzeugten Farblacke aus Beizenfarbstoffen, Sesquioxiden und Protoxyden regte des weiteren zu Versuchen an, typische Lacke dieser Art außerhalb der Faser herzustellen und deren stöchiometrische Zusammensetzung zu ermitteln, wie dies schon früher durch Liechti und Suida hinsichtlich der Aluminium-, Chrom- und Eisen-Calcium-Alizarate geschehen ist.

Für den Aufbau derartiger komplexer Lacke von einer bestimmten Zusammensetzung ergeben sich drei Möglichkeiten: einmal die Umsetzung der Doppelverbindungen von Sesqui- und Protoxyden, wie sie z. B. in den Aluminaten oder Chromiten vorliegen, mit Beizenfarbstoffen; sodann die Bildung einer Verbindung aus einem Beizenfarbstoff und einem Protoxyd und Umsetzung des entstandenen Salzes mit einer das Sesquioxid abgebenden Verbindung; endlich die Herstellung einer Verbindung aus Beizenfarbstoff und Sesquioxid, und deren Vereinigung mit einem Protoxyd. Diese letzte Methode führte allein zum Ziel.

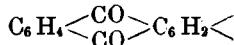
Die komplexen Farblacke aus Alizarin, Aluminium, Chrom oder Eisen einerseits und Calcium andererseits haben die Formel $\text{Me}_2^{\text{III}}\text{Ca}_3(\text{O.R.O})_6$, die entsprechenden Lacke aus Alizaringelb-R-Säure die Formel $\text{Me}_2^{\text{III}}\text{Ca}_3(\text{O.R.COO})_6$.

Zu ihrer Gewinnung wurden zunächst die Beizenfarbstoff-Salze vom Typus $\text{Me}^{\text{III}}\text{R}_3$ gefällt und zu deren Suspension soviel Ammoniaklösung hinzugefügt, als zur Bildung des in Lösung gehenden Metall-Ammonium-Doppelsalzes erforderlich war. Durch Vereinigung solcher Lösungen mit wäßrigen Calciumacetat-Lösungen, deren Gehalt so bemessen war, daß auf 2 Mol. des Metall-Ammonium-Salzes 3 Mol. Calciumacetat kamen, wurden farbige Niederschläge der Komplexsalze obiger Zusammensetzung gewonnen. Ihre Entstehung versinnbildlicht die Gleichung:

¹⁾ A. 159, 164.



Hierin bedeutet R den zweiwertigen Rest des Alizarins



bezw. der Alizarin-R-Säure, $O_2N.C_6H_4.N:N.C_6H_3 < CO =$

Im Vergleich mit den auf der Faser praktisch erzeugten, oft Oxy-fettsäuren enthaltenden Farblacken weisen diese Komplexsalze lediglich Farbsäure und Metalloxyde auf, und zwar in solchen Verhältnissen, wie sie nach der Wertigkeit der Metalle und der Farbsäure für das Zustandekommen eines normalen Komplexsalzes erforderlich sind.

Wir haben sie zusammen mit den einfachen Metallsalzen auf ihr Verhalten gegenüber Wasser, *n*-Salzsäure, *n*- und $\frac{1}{10}\text{-}n$: Natronlauge untersucht. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

I. Alizarinblacke.

Lack	H_2O	Verhalten gegen $\frac{1}{1-n}$. HCl	Verhalten gegen $\frac{1}{1-n}$. $NaOH$		Verhalten gegen $\frac{1}{10-n}$. $NaOH$	
			Normal- temperatur	beim Er- wärmen	Normal- temperatur	beim Er- wärmen
Cr-Aliz. . .			beständig	{ violette Lösung ohne Zersetzung	{ violette Lösung ohne Zersetzung	
Al-Aliz. . .				{ blutrote Lösung ohne Zersetzung	{ blutrote Lösung ohne Zersetzung	
Fe-Aliz. . .				{ blaurote Lösung ohne Zersetzung	{ blaurote Lösung ohne Zersetzung	
Cr.Ca-Aliz.	unlöslich	beständig	beständig	{ ziemlich beständig	{ ziemlich beständig	
Al.Ca-Aliz.				{ schwache Violett- färbung	"	beständig
Fe.Ca-Aliz.		geringe Zersetzung		{ schwache Violett- färbung	{ starke Violett- färbung	{ starke Violett- färbung

II. Alizarin gelb-R-Säure-Lacke.

Lack	H ₂ O	Verhalten gegen 1/1-n. HCl bei 20° beim Erwärmen	Verhalten gegen 1/1-n. NaOH Normaltemperatur beim Erwärmen	Verhalten gegen 1/10-n. NaOH Normaltemperatur beim Erwärmen
Cr-Aliz.-R .		beständig	{ mit blutroter Farbe ohne Zersetzung löslich	{ mit blutroter Farbe ohne Zersetzung löslich
Al-Aliz.-R .			"	"
Fe-Aliz.-R .				
Cr-Ca-Aliz.-R	unlöslich	beständig	{ schwach-gelbe Färbung	{ rötliche Färbung, bei starkem Erhitzen teilweise Zersetzung
Al-Ca-Aliz.-R		geringe Zersetzung	{ gelbrote Färbung	{ blutrote Färbung, teilweise Zersetzung
Fe-Ca-Aliz.-R		Zers.	{ Rot-färbung	{ »
				{ schwach-gelbrote Färbung
				{ starke gelbrote Färbung
				{ starke gelbrote Färbung
				{ starke gelbrote Färbung

Aus diesen Tabellen läßt sich entnehmen, daß die Beständigkeit der Salze aus Farbsäure und Sesquioxyd-Metall gegenüber verdünnter Salzsäure und Natronlauge eine größere ist, als die der komplexen, außerdem noch Calcium enthaltenden Farblacke. Sodann ergibt sich eine gewisse Abstufung in dem Grade der Widerstandsfähigkeit der Lacke letzterer Art gegenüber Alkali. Die Aluminium-Calcium-Lacke sind am beständigsten, dann folgen die Chrom-Calcium-Lacke, und in einem gewissen Abstande die Eisen-Calcium Lacke, entsprechend der Abnahme der Basizität der Metalloxyhydrate in der Folge $\text{Al}(\text{OH})_3 > \text{Cr}(\text{OH})_3 > \text{Fe}(\text{OH})_3$ ¹⁾. Des weiteren zeigen die Doppel-

¹⁾ Die Beständigkeit des Aluminium-Calcium-Alizarats gegenüber 1/10-n. Natronlauge ist mit derjenigen von Alizarin-Türkischrot auf Baumwolle identisch. Bemerkenswerterweise färbt sich 1/10-n. Natronlauge beim Digerieren mit alizarin-türkischrot gefärbtem Kattun weder bei gewöhnlicher noch bei Siedetemperatur an, während isopurpurin- und flavopurpurin-türkischrot gefärbter Kattun schon bei gewöhnlicher Temperatur Farbstoff abgibt. Dies Verhalten gestattet nachzuweisen, ob Türkischrot auf Baumwolle nur mit Alizarin, oder mit einer Mischung mit Isopurpurin bzw. Flavopurpurin hergestellt worden ist. Im ersten Falle färbt sich die 1/10-n. Natronlauge beim Digerieren mit der Probe nicht oder nur spurenweise, im letzteren Falle intensiv rot.

lacke des Alizarins gegenüber verdünnter Natronlauge eine größere Beständigkeit als diejenigen der Alizarin-Gelb-R-Säure. Bei der Gleichartigkeit der Herstellung sämtlicher Lacke läßt sich folgern, daß der Ersatz einer der beiden in benachbarter Stellung zu einander befindlichen Hydroxylgruppen durch die stärker salzbildende, aber schwächer auxochrome Carboxylgruppe eine Schwächung der Widerstandsfähigkeit derartiger Farblacke zur Folge haben kann.

Die Chromverbindungen der Ponceau-4GB- und der Tuchrot-G-Säure sind in heißem Wasser löslich und werden sowohl durch verdünnte Natronlauge wie auch Mineralsäure leicht zerlegt. Sie sind demnach als normale Chromsalze dieser Farbstoffsulfonsäuren aufzufassen. Komplexsalze mit einem Sesqui- und einem Protoxyd sind aus diesen nicht erhaltbar. Bekanntlich gelten *o*-Oxyazofarbstoffe von der Art des Tuchrot G in der Wollfärberei als wertvoile Beizenfarbstoffe, weil sie in Verbindung mit Chrom der Wollfaser sehr walkechte, d. h. alkaliechte Färbungen erteilen. Da nun die Chromsalze derartiger Farbstoffsulfonsäuren durch Alkalien zerlegt werden, so ist für die Echtheit solcher Färbungen wohl der Umstand maßgebend, daß diese Farbstoffe in *ortho*-Stellung zur chromophoren Azogruppe im Naphthalinkern eine Hydroxylgruppe enthalten, welche sich an der Bildung des alkalibeständigen Chromlackes beteiligt.

Experimenteller Teil.

Hinsichtlich der Darstellung und Reinigung der dieser Untersuchung dienenden Farbstoffe sei auf die Dissertation von Maetzel verwiesen.

I. Aluminium-, Chrom-, Eisen-Alizarate.

Die Umsetzung verlief in den folgenden drei Fällen nach der Gleichung:



1. Aluminium-alizarat, $\text{Al}(\text{O.C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2.\text{OH})_3$. Zu der heißen, filtrierten Lösung von 3 g Monokalium-alizarin (3 Mol.) in 50 ccm Wasser wurde unter Rühren 17.5 ccm (1 Mol.) Aluminiumchlorid-Lösung, enthaltend 2.73 g AlCl_3 in 100 ccm gefügt. Nach einstündigem Digerieren wurde der voluminöse rotbraune Niederschlag abgesaugt und ausgewaschen. Das neutral reagierende Filtrat war gleich dem Waschwasser farblos.

Das Aluminium-alizarat ist trocken eine rotbraune Masse, die beim Zerreiben ein dunkelbraunes Pulver gibt.

0.1371 g Sbst. (bei 105° getr.): 0.3245 g CO_2 , 0.0352 g H_2O . — 0.2524 g Sbst.: 0.0177 g Al_2O_3 . — 0.1617 g Sbst.: 0.0116 g Al_2O_3 .

$\text{C}_{42}\text{H}_{21}\text{O}_{12}\text{Al}$. Ber: C 64.74, H 2.82, Al 3.65.
Gef. » 64.54, » 2.86, » 3.70, 3.71.

2. Ferri-alizarat, $\text{Fe}(\text{O.C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2.\text{OH})_3$. Die mit 19.2 ccm (1 Mol.) Eisenchloridlösung unter Rühren versetzte heiße Lösung von 3 g Monokalium-

alizarin in 50 ccm Wasser schied sofort einen grünlichschwarzen, voluminösen Niederschlag ab, der nach einstündigem weiteren Rühren wesentlich dichter geworden war. Das neutral reagierende Filtrat war nur schwach gefärbt. Das gewaschene und getrocknete Salz ist eine schwarze Masse, zerrieben ein blauschwarzes Pulver.

0.1792 g Sbst. (bei 105° getr.): 0.4268 g CO₂, 0.0500 g H₂O. — 0.3116 g Sbst.: 0.0318 g Fe₂O₃. — 0.2327 g Sbst.: 0.0240 g Fe₂O₃.

C₄₂H₂₁O₁₂Fe. Ber. C 65.2, H 2.72, Fe 7.24.
Gef. » 65.0, » 3.10, » 7.00, 7.20.

3. Chromi-alizarat, Cr(O.C₁₄H₆O₂.OH)₃. Auf Zugabe von 20.4 ccm (1 Mol.) Chromchloridlösung, enthaltend 2.8 g CrCl₃ in 100 ccm, zu der wäßrigen Lösung von 3 g Monokalium-alizarin in 50 ccm Wasser, entstand unter denselben Bedingungen ein gelbbrauner, voluminöser Niederschlag, der nach dem Trocknen eine braungelbe Masse, zerrieben ein gelbes Pulver bildet.

0.1076 g Sbst. (bei 105° getr.): 0.2580 g CO₂, 0.0320 g H₂O. — 0.2297 g Sbst.: 0.0222 g Cr₂O₃. — 0.2755 g Sbst.: 0.0270 g Cr₂O₃.

C₄₂H₂₁O₁₂Cr. Ber. C 65.54, H 2.73, Cr 6.76.
Gef. » 65.55, » 2.88, » 6.65, 6.70.

Dieses Chromalizarat ist nach Eigenschaften und Zusammensetzung verschieden von dem »normalen Chromalizarat« von Liechti und Suida¹⁾, welches diese Forscher durch Versetzen einer Lösung von Chromnitrat-acetat mit der entsprechenden Menge Alizarin und einem Überschuß von Ammoniak und Abkochen der entstandenen rotvioletten Lösung bis zur Neutralität als purpurvioletten Niederschlag von der Zusammensetzung Cr₂(C₁₄H₆O₄)₃ erhielten.

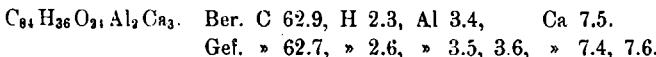
II. (Aluminium-, Chrom-, Eisen-)Calcium-Alizare.

1. Aluminium-calcium-alizarat, Al₂Ca₃ $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array}\right)_{\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2}\right)_6$. Der unter Aluminium-alizarat beschriebene, in Suspension befindliche Niederschlag dieses Salzes wurde durch Zugabe von 1 Mol. Ammoniak und 1 l Wasser als Aluminium-ammonium-alizarat unter Erwärmung in Lösung gebracht. Zu der blutroten, heiß filtrierten Lösung wurde unter Rühren die Lösung von 1 g Calciumacetat in 50 ccm Wasser gefügt, wonach sich alsbald ein violetter Niederschlag abschied, der abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet wurde. Der glänzende, schwarzviolette Lack stellte zerrieben ein violettbraunes Pulver dar²⁾.

¹⁾ Mitt. d. Technol. Gew.-Museums Wien, 3. Folge, 1, 9 [1886].

²⁾ Die Verbrennung sämtlicher calciumhaltiger Lacke geschah nach der Kopferschen Methode im offenen, mit Kupferoxyd-Asbest beschickten Rohr. Die Substanz befand sich in einem Porzellanschiffchen in Mischung mit Bleichromat, dem $\frac{1}{10}$ seines Gewichts an gepulvertem Kaliumbichromat hinzugefügt worden war. Die nach Abrauchen der Substanz mit Schwefelsäure im Platintiegel geglühten Aschen wurden in Mischung mit einem Überschuß wasserfreier Soda und Pottasche 3—4 Stunden, chromhaltige Aschen bis zu

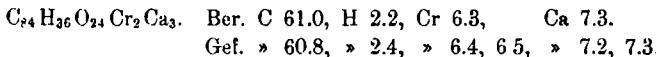
0.1419 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.3262 g CO₂, 0.0345 g H₂O. — 0.2792 g Sbst.: 0.0184 g Al₂O₃, 0.0299 g CaO. — 0.2656 g Sbst.: 0.0175 g Al₂O₃, 0.0278 g CaO.



Dieses Aluminium-calcium-alizarat ist somit verschieden von demjenigen Liechtis und Suidas¹⁾ von der Zusammensetzung Al₂O₃.CaO(C₁₄H₆O₈)₄ oder Al₂Ca(C₁₄H₆O₄)₄, das sie als dunkelroten Niederschlag durch doppelte Umsetzung von Ammoniumalizarat mit Aluminiumacetat und Calciumacetat erhalten haben.

2. Chrom-calcium-alizarat, Cr₂Ca₃($\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2$)₆. Die Fällung des vorbeschriebenen Chromalizarats lässt sich durch Zugabe von 1 Mol. Ammoniak und 2 l Wasser und Erhitzen als Chrom-ammonium-alizarat völlig in Lösung bringen. Beim Eingießen der Lösung von 1 g Calciumacetat in 50 ccm Wasser in die filtrierte, rotviolette, 90° warme Lösung schied sich der Alizarin-Doppellack als schwarzvioletter Niederschlag aus, der nach dem Waschen, Trocknen und Zerreiben ein tiefviolettes Pulver bildet.

0.1419 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.3169 g CO₂, 0.0337 g H₂O. — 0.2773 g Sbst.: 0.0257 g Cr₂O₃, 0.0277 g CaO. — 0.3096 g Sbst.: 0.0288 g Cr₂O₃, 0.0316 g CaO.



Liechi und Suida haben auf anderem Wege ein Chrom-calcium-alizarat von der Zusammensetzung Cr₂O₃.CaO(C₁₄H₆O₈)₃ oder Cr₂Ca(C₁₄H₆O₄)₃ dargestellt, welches von diesem wesentlich verschieden ist.

3. Eisen-calcium-alizarat, Fe₂Ca₃($\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2$)₆. Das in vorbeschriebener Weise in Suspension gewonnene schwarze Alizarin-eisen wurde durch Hinzufügen von 1 Mol. Ammoniak und 1 l Wasser und Erwärmen als Eisen-ammonium-alizarat in Lösung gebracht. Die filtrierte, blaurote Lösung wurde mit der Lösung von 1 g Calciumacetat in 50 ccm Wasser allmählich vereinigt und das ausgeschiedene violette Eisen-calcium-alizarat aus-

8 Stunden im Hempel-Ofen unter zeitweisem Umschwenken geglüht. Die erkalteten Schmelzen wurden in Wasser aufgenommen und die Lösung mit Salzsäure angeseuert. In Chromsäurelösungen wurde das Chrom nach Zusatz von Alkohol durch Eindampfen in die Oxydstufe übergeführt. Zur Trennung des Kalks vom Aluminium- bzw. Eisen- oder Chromoxyd wurde die Lösung nach dem Vorgang von Rose (Quantitative Analyse Bd. 2, 57) mit Ammoniak in geringem Überschuß versetzt, dieses durch Erhitzen entfernt und das gefallte Oxyhydrat abfiltriert, ausgewaschen, geblüht und als Sesquioxyd gewogen. Im heißen Filtrat wurde der Kalk durch Ammoniumoxalat als Oxalat gefällt und nach dem Glühen als Calciumoxyd bestimmt.

¹⁾ loc. cit. S. 15.

gewaschen und getrocknet. Der blauschwarze, glänzende Lack liefert beim Zerreiben ein blauviolettes Pulver.

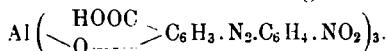
0.1266 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.2814 g CO₂, 0.0330 g H₂O. — 0.2928 g Sbst.: 0.0277 g Fe₂O₃, 0.0294 g CaO. — 0.2697 g Sbst.: 0.0262 g Fe₂O₃, 0.0264 g CaO.

C₃₄H₃₆O₂₄Fe₂Ca₂. Ber. C 60.72, H 2.70, Fe 6.75, Ca 7.20.
Gef. » 60.63, » 2.64, » 6.62, 6.79, » 7.18, 7.00.

Auch dieses Eisen-calcium-alizarat ist von demjenigen Liechtis und Suidas¹⁾ verschieden, welches diese nach einer anderen Methode erhalten haben und für das sie die Zusammensetzung Fe₂O₃.CaO(C₁₄H₆O₄)₄ oder Fe₂Ca(C₁₄H₆O₄)₄ angeben.

III. Aluminium-, Chrom-, Eisen-Alizaringelb-R-Säure-Salz.

1. Aluminiumsalz der Alizaringelb-R-Säure,



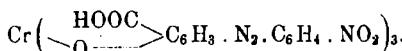
In die heiße, filtrierte Lösung von 3 g Natriumsalz der Alizaringelb-R-Säure (3 Mol.) in 300 ccm Wasser wurden unter Rühren 15.5 ccm (1 Mol.) einer Aluminiumchlorid-Lösung gegeben, die in 100 ccm 2.83 g AlCl₃ enthielt. Der in der fast farblosen, neutral reagierenden Flüssigkeit ausgeschiedene rote Niederschlag wurde darin noch eine Stunde unter Rühren weiter erhitzt. Der ausgewaschene Niederschlag wurde getrocknet und fein gepulvert. Er löst sich in Alkalien und Ammoniak mit blutroter Farbe. Bei der Extraktion mit Äther gab er an diesen nur Spuren Farbstoff ab.

0.1270 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.2234 g CO₂, 0.0363 g H₂O. — 0.2000 g Sbst.: 0.0120 g Al₂O₃. — 0.3251 g Sbst.: 0.0195 g Al₂O₃.

C₃₉H₂₄O₁₅N₉Al. Ber. C 52.86, H 2.70, Al 3.10.

Gef. » 52.71, » 2.90, » 3.20, 3.10.

2. Chromisalz der Alizarin-R-Säure,



Auf Zugabe von 18.5 ccm (1 Mol.) Chromchlorid-Lösung, enthaltend 2.865 g CrCl₃ in 100 ccm, zur Lösung von 3 g Natriumsalz der Alizaringelb-R-Säure in 300 ccm Wasser entstand ein zuerst orangefarbener, beim Erhitzen rotbraun werdender Niederschlag. Das neutral reagierende Filtrat war hellgelb gefärbt. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag bildete nach dem Zerreiben ein braunes bis braunrotes Pulver, das an Äther nichts abgab.

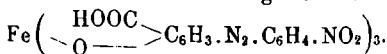
0.1245 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.2341 g CO₂, 0.0305 g H₂O. — 0.2185 g Sbst.: 0.0183 g Cr₂O₃. — 0.4234 g Sbst.: 0.0360 g Cr₂O₃.

C₃₉H₂₄O₁₅N₉Cr. Ber. C 51.30, H 2.64, Cr 5.75.

Gef. » 51.40, » 2.70, » 5.76, 5.80.

¹⁾ loc. cit., S. 4.

3. Ferrisalz der Alizaringelb-R-Säure,



Die Vereinigung der Lösungen von 3 g Natriumsalz der Alizaringelb-R-Säure in 300 ccm Wasser mit 18 ccm Eisenchlorid-Lösung (1 Mol.), enthaltend 3 g FeCl_3 in 100 ccm, lieferte einen braunroten bis braunvioletten Niederschlag des Ferrisalzes. Das Filtrat war schwach bräunlichgelb gefärbt. Das getrocknete, nach dem Zerreiben ein schokoladenfarbiges, braunschwarzes Pulver bildende Salz gab an Äther nur Spuren Farbstoff ab.

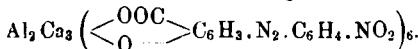
0.1415 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.2646 g CO_2 , 0.0344 g H_2O . — 0.2003 g Sbst.: 0.0174 g Fe_2O_3 . — 0.3905 g Sbst.: 0.03417 g Fe_2O_3 .

$\text{C}_{39}\text{H}_{24}\text{O}_{15}\text{N}_2\text{Fe}$. Ber. C 51.20, H 2.60, Fe 6.13.

Gef. » 51.00, » 2.70, » 6.08, 6.10.

IV. (Aluminium-, Chrom-, Eisen-) Calcium-Alizaringelb-R-Säure-Salze.

1. Aluminium-Calcium-Alizaringelb-R-Säure-Salz.



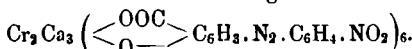
Die unter III, 1 beschriebene Fällung wurde durch Zugabe von 1 Mol. Ammoniak und Erwärmen bis zum Sieden als Aluminium-Ammonium-Salz in Lösung gebracht und unter Rühren mit der Lösung von 1.1 g Calciumacetat in 50 ccm Wasser versetzt. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit war nur schwach gelblich gefärbt. Der ausgewaschene braunrote, glänzende Lack bildete nach dem Trocknen eine schwarzviolette, glänzende, kompakte Masse, die beim Zerreiben ein braunrotes Pulver darstellte, das beim Trocknen bei 110° sich etwas dunkler färbte.

0.1300 g Sbst.: 0.2367 g CO_2 , 0.0328 g H_2O . — 0.2716 g Sbst.: 0.0145 g Al_2O_3 , 0.0240 g CaO . — 0.4315 g Sbst.: 0.0226 g Al_2O_3 , 0.0382 g CaO .

$\text{C}_{76}\text{H}_{42}\text{O}_{30}\text{N}_2\text{Al}_2\text{Ca}_3$. Ber. C 49.70, H 2.20, Al 2.86, Ca 6.37.

Gef. » 49.56, » 2.50, » 2.82, 2.72, » 6.26, 6.28.

2. Chrom-Calcium-Alizaringelb-R-Säure-Salz,



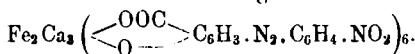
Die, wie unter III, 2 beschrieben, bereitete Fällung ging nach Zugabe von 1 Mol. Ammoniak beim Erhitzen mit blutroter Farbe als Chrom-Ammonium-Salz in Lösung. Beim Versetzen derselben mit der Lösung von 1.1 g Calciumacetat in 50 ccm Wasser bildete sich ein braunroter, leuchtender Niederschlag des Chrom-Calcium-Lackes, der nach dem Auswaschen und Trocknen eine schwarze, glänzende Masse darstellte. Zerrieben und bei 110° getrocknet ist er ein braunes Pulver.

0.2226 g Sbst.: 0.3924 g CO_2 , 0.0510 g H_2O . — 0.3050 g Sbst.: 0.0236 g Cr_2O_3 , 0.0269 g CaO . — 0.2810 g Sbst.: 0.0215 g Cr_2O_3 , 0.0239 g CaO .

$\text{C}_{78}\text{H}_{42}\text{O}_{30}\text{N}_2\text{Cr}_2\text{Ca}_3$. Ber. C 48.40, H 2.17, Cr 5.40, Ca 6.10.

Gef. » 48.10, » 2.25, » 5.20, 5.30, » 6.00, 6.30.

3. Eisen-Calcium-Alizarin-gelb-R-Säure-Salz.



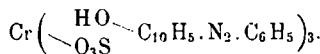
Die nach III, 3 bereitete braunrote Fällung wurde durch Hinzufügen von 1 Mol. Ammoniak und Erwärmen als Eisen-Ammonium-Salz in Lösung gebracht. Durch Einführen von 1.1 g Calciumacetat, gelöst in 50 ccm Wasser, entstand ein leuchtend rotbrauner Niederschlag. Das Filtrat war schwach rötlichgelb. Die schwarzbraune Masse bildet zerrieben ein braunschwarzes Pulver.

0.1176 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.2080 g CO₂, 0.0270 g H₂O. — 0.4092 g Sbst.: 0.0342 g Fe₂O₃, 0.0345 g CaO. — 0.4233 g Sbst.: 0.0344 g Fe₂O₃, 0.0340 g CaO.

C₁₈H₄₂O₃₀N₁₈Fe₂Ca₃. Ber. C 48.20, H 2.16, Fe 5.76, Ca 6.20.
Gef. » 48.10, » 2.25, » 5.80, 5.70, » 6.00, 5.85.

V. Chromsalze des Ponceau 4 GB und des Tuchrot G.

1. Chromisalz der Ponceau-4 GB-Säure,

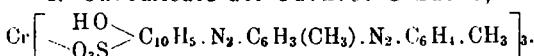


2 g Natriumsalz der Anilin-diazo-2-naphthol-6-sulfonsäure wurden in 300 ccm Wasser gelöst. Zur filtrierten Lösung wurden 10.8 ccm Chromchlorid-Lösung, enthaltend 2.8 g CrCl₃ in 100 ccm, unter Röhren hinzugefügt, wodurch sofort ein leuchtend roter Niederschlag entstand, der sich beim Erkalten noch vermehrte. Er wurde ausgewaschen und getrocknet und bildete nach dem Zerreiben ein braunrotes Pulver, das zur Analyse¹⁾ bei 110° getrocknet wurde.

0.2008 g Sbst.: 0.4090 g CO₂, 0.0660 g H₂O. — 0.3210 g Sbst.: 0.0235 g Cr₂O₃.

C₄₈H₃₈N₆O₁₂S₃Cr. Ber. C 55.75, H 3.90, Cr 5.07.
Gef. » 55.55, » 3.70, » 5.01.

2. Chromisalz der Tuchrot-G-Säure,



2 g des Natriumsalzes der o-Amino-azo-toluol-diazo-2-naphthol-6-sulfinsäure wurden in 1½ l Wasser heiß gelöst. Der filtrierten Lösung wurden 10 ccm Chromchlorid-Lösung hinzugefügt. Der ausgewaschene bordeauxrote Niederschlag wurde bei 110° getrocknet.

0.1337 g Sbst.: 0.2955 g CO₂, 0.0462 g H₂O. — 0.2223 g Sbst.: 0.0118 g Cr₂O₃.

C₇₂H₅₇N₁₂O₁₃S₃Cr. Ber. C 60.44, H 3.98, Cr 3.69,
Gef. » 60.30, » 3.84, » 3.63.

¹⁾ Bei der Verbrennung der Chromsalze wurde die Substanz mit gepulvertem Bleichromat gemischt und eine lange Schicht gekörnten Bleichromats vorgelegt.