

39. Über Alizarate

IV. Mitteilung

von Robert Haller.

(31. I. 44.)

Es ist aus den klassischen Untersuchungen von *Liechti* und *Suida* bekannt, dass es diesen Forschern bei ihren ausgedehnten Untersuchungen über das Alizarinrot niemals gelungen ist, Aluminiumhydroxyd und Alizarin als solche zum Alizarat zu vereinigen, und zwar trotz ausserordentlich mannigfaltigen Versuchsbedingungen. Das Resultat dieser Versuche fassen die Forscher folgendermassen zusammen:

„Wird reines Aluminiumhydroxyd mit Wasser und Alizarin allein erhitzt, so tritt selbst nach mehrstündigem Kochen keine Veränderung (Lackbildung) ein; durch Äther kann dem Gemenge alles Alizarin entzogen werden und es bleibt das reine Hydroxyd zurück“¹⁾.

Die einzige Möglichkeit, diese beiden Körper zum Alizarat zu vereinigen, wurde von mir seinerzeit aufgefunden²⁾ durch Mischen von Alizarin mit einem Aluminiumhydroxydsol. Unter diesen Bedingungen geht die Vereinigung von Alizarin mit Aluminiumhydroxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit vor sich; Erwärmen beschleunigt den Prozess wesentlich.

Umso auffallender musste nach diesen Feststellungen die Beobachtung erscheinen, dass Aluminiumoxyd, wie es für Zwecke der Chromatographie von der Firma *Merck* als Aluminiumoxyd puriss. geliefert wird, auf Zusatz alkoholischer Alizarinlösung sofort das lebhaft rote Alizarat bildete; auch mit einer wässrigen Lösung von dioxyanthrachinon-monosulfosaurem Natrium, dem Alizarinrot SW des Handels, war das Alizarat ohne weiteres zu erhalten. Mit Äther lässt sich aus diesem Alizarat kaum eine Spur Alizarin extrahieren.

Wenn man die Suspension des genannten Aluminiumoxyds in Wasser auf ihre Reaktion prüft, so stellt man eine schwache Alkalinität fest, die ungefähr einem $p_H = 7$ entspricht. Versetzt man eine solche Suspension mit ganz wenig Schwefelsäure, so dass ein p_H von ca. 4—5 resultiert, so bleibt die Alizarat-Bildung vollkommen aus. Der Anstoss zur Alizarat-Bildung kann also nur von den Spuren von Alkali herrühren, welche dem verwendeten Aluminiumoxyd anhaften.

Diese beiden Alizarate, das aus kolloidem Aluminiumhydroxyd und das aus Aluminiumoxyd für Chromatographie, verhalten sich vollkommen gleich wie diejenigen, die seinerzeit auf dem Gewebe selbst untersucht wurden³⁾. Mit Eisen(III)-chlorid verändert sich die rote Farbe der Alizarate bei gewöhnlicher Temperatur in Schwarzviolett, mit Kupfersulfat in Violett. Ebenso ergeben sich Farbänderungen mit Chromaten und Uranyl-

¹⁾ Mitteilungen des techn. Gewerbemuseums in Wien, Mai 1885, S. 2.

²⁾ Färber-Ztg. 23, 490 (1912); Koll. Z. 13, 255 (1913).

³⁾ Helv. 21, 845 (1938).

salzen. Zinn(II)-chloridlösung verändert die Farbe des Aluminiumalizarates rasch in intensives Orange.

Wir sehen, dass einerseits das Alizarat, das sich beim Alizarinrotfärbeprozess auf der Faser bildet, und andererseits dasjenige, das mit dem Aluminiumoxyd in wässrigen oder alkoholischen Alizarinlösungen entsteht, im Verhalten weitgehend übereinstimmen. Auch das makroskopische Aussehen ist bei beiden dasselbe; man findet völlige Homogenität des Färbeeffektes.

Das wird in dem Augenblick aber anders, wo man das Aluminiumoxydrot in der AchatSchale verreibt; das Rot wird zusehends heller und bei weitgehendster Verteilung zeigt das Pulver nur mehr einen blassrosa Ton. Wir müssen daraus schliessen, dass die Bildung des Alizarates auf dem Aluminiumoxyd nur an der Oberfläche des Korns stattgefunden hat. Untersucht man einerseits das direkt erhaltene rote Pulver, andererseits dasselbe, wenn es weitgehend verrieben ist, bei auffallendem Licht unter dem Mikroskop, so wird die oberflächliche Bildung des Alizarates sehr deutlich sichtbar. Es ist nur die ganz oberflächlich liegende Partie des Aluminiumoxydkorns, die sich, allerdings sehr homogen anfärbt, das Innere des Korns ist absolut ungefärbt.

Ein mit Pyridin extrahiertes Alizarat von einer normalen Alizarinrotfärbung behält beim Verreiben im Achatmörser die ursprüngliche Farbe vollkommen bei.

Wenn eine alkoholische Lösung von Aluminiumchlorid mit einer ebensolchen von Kaliumacetat in äquivalenten Mengen versetzt wird, so scheidet sich rasch ein Krystallbrei des in Alkohol nur sehr schwer löslichen Kaliumchlorids aus. Filtriert man nach einigem Stehen, um dem letzten Rest des Kaliumchlorids Gelegenheit zur Abscheidung zu geben, so erhält man eine alkoholische Lösung von Aluminiumacetat, durch deren Verdunstenlassen bei Zimmertemperatur ein festes, weisses Aluminiumacetat in krümmeliger Form entsteht, das aber in kochendem Alkohol restlos wieder löslich ist.

Versetzt man nun eine solche alkoholische Lösung von Aluminiumacetat mit einer alkoholischen Lösung von Alizarin (Dioxy-anthrachinon), so erhält man ohne weiteres eine Lösung des intensiv rot gefärbten Alizarates. Diese Lösung ist aber wenig stabil und scheidet nach einigem Stehen einen dunkelroten Niederschlag ab.

Es wäre nun denkbar, dass die so hergestellte alkoholische Lösung des Aluminiumalizarates für Baumwolle oder Wolle ein gewisses Aufziehvermögen besässe. Man stellt aber beim Versuch nichts derartiges fest, auch nicht, wenn man die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt. Verwendet man als Fasermaterial eine in Türkischrotöl imprägnierte und lang verhängte Baumwolle, so findet geringe Fixierung des Alizarates statt, die aber nicht als eine gute Färbung anzusprechen ist.

Es ist in diesem Zusammenhang interessant, dass sowohl Natriumalizarat, als auch Lithiumalizarat und Calciumalizarat ein ausgesprochenes Aufziehvermögen auf Wolle besitzen, während Baumwolle mit diesen Verbindungen ebenfalls nahezu ungefärbt bleibt.

Aber in anderer Weise lässt sich eine Alizaratfärbung, allerdings nur auf Wolle, erzielen. Erhitzt man eine Aluminiumacetatlösung mit Alizarin, so bildet sich nach und nach eine rote Lösung des Alizarates. Färbt man darin Wolle, so erhält man nach längerem Kochen eine ziemlich intensive, rote Färbung von guter Echtheit. Dasselbe Resultat erzielt man mit Calciumacetat. Die entstehende Färbung ist rotviolett; Zusatz von Essigsäure lässt die Färbung wesentlich intensiver werden.

Nun verhält sich überraschenderweise eine solche aus einer wässrigen Lösung von Aluminiumacetat mit Alizarin erhaltene Aluminiumalizaratlösung wesentlich anders als die oben beschriebene, durch Versetzen mit alkoholischer Alizarinlösung dargestellte. Die Lösung ist stabil; reinigt man sie durch Dialyse, so fällt sie nicht aus, wie die mit Hilfe von alkoholischer Alizarinlösung erhaltene.

Beide Alizaratlösungen, sowohl die, welche unter Zuhilfenahme von alkoholischer Alizarinlösung, als die, welche lediglich durch Erhitzen von Aluminiumacetatlösung mit Alizarin erhalten werden, sind sehr säureempfindlich. Schon einige Tropfen Eisessig in der Hitze verfärben nach Orange, Natriumhydrogensulfat zersetzt sofort und scheidet Alizarin ab. Viel stabiler gegen Säurewirkung sind die Alizarate, welche sich wie oben beschrieben, auf pulverförmigem Aluminiumoxyd gebildet hatten, ganz abgesehen natürlich von einem auf Baumwolle normal gefärbten Alizarinrot, das durch diese Behandlung überhaupt keine Veränderung erleidet.

Was in Obenstehendem niedergelegt ist, ist das Verhalten von reinen Aluminiumalizaraten. Wir wissen aber schon aus früheren Untersuchungen¹⁾, dass sich diese Aluminiumalizarate von den durch den normalen Färbeprozess auf der Faser entstehenden Aluminium-Calciumalizaraten unterscheiden. Es sollten also auch die letzteren etwas näher untersucht werden.

Dazu erschienen mir aber die Produkte, welche man nach der Methode von *Liechti* und *Suida*²⁾ durch doppelte Umsetzung von Aluminiumsulfat + Calciumacetat mit einer ammoniakalischen Lösung von Alizarin erhält, infolge ihrer schwankenden Zusammensetzung wenig geeignet. Auch die von denselben Autoren verwendete Arbeitsweise, Kochen von Aluminiumhydroxyd mit Calciumacetatlösung und Alizarin, gibt wechselnde Zusammensetzung der Reaktionsprodukte.

Schon *Liechti* und *Suida* erörtern die Frage der Anwendung von Calciumaluminiumacetaten für die Herstellung von Alizaraten. Doch gelang ihnen die Darstellung solcher Salze nicht.

Man erhält nun ein Calciumaluminat, wenn man in eine gesättigte Lösung von Calciumhydroxyd Aluminiumpulver einstreut und die Lösung zum Kochen erhitzt. Das Metallpulver verschwindet langsam und es entsteht ein weisser Niederschlag eines Calciumaluminates; ein Teil davon bleibt in Lösung.

Erhitzt man ein wenig von dem noch etwas grau gefärbten Pulver in wässriger Suspension mit alkoholischer Alizarinlösung zum Kochen, so färbt sich die Masse langsam rot-rotviolett; es setzt sich ein roter Niederschlag zu Boden und darüber steht eine schön purpurrote Lösung. Diese hat in neutralem Medium ein gewisses Aufziehvermögen gegenüber Wolle; auf Zusatz von wenig Eisessig verändert sich aber die Farbe der Lösung sofort in gelborange, das Alizarat wird also schon in schwach saurer Lösung gespalten, und ein Färben in saurem Medium ist nicht durchführbar.

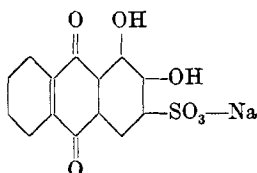
Ein Produkt von vermutlich etwas anderer Zusammensetzung, im Prinzip aber auch ein Calciumaluminat, erhält man, wenn man obigen Versuch in der Kälte durchführt. Nach etwa 2 Stunden, wobei öfters durchgeschüttelt wird, verschwindet das Metallpulver unter kräftiger Wasserstoffentwicklung vollkommen und macht einem grauen Niederschlag von Calciumaluminat Platz, das sich mit Alizarin in alkoholischer Lösung rotviolett färbt.

Wir sehen also, dass alle diese bisher dargestellten Aluminium- bzw. Aluminium-Calciumalizarate für Baumwolle überhaupt kein, für Wolle zwar ein merkliches, aber doch für praktische Zwecke ungenügendes Aufziehvermögen besitzen, und dass die Echtheit der Färbung ausserdem unbefriedigend ist.

¹⁾ Helv. 21, 302, 844 (1938) und 23, 466 (1940).

²⁾ Mitteilung des techn. Gewerbemuseums Wien 1885, 2.

Anders werden die Verhältnisse endlich, wenn statt des Alizarins (Dioxy-anthrachinon) die Alizarinmonosulfosäure, das Alizarinrot SW des Handels von der Formel



verwendet wird.

Man erhält beim Erhitzen der oben genannten beiden Aluminate mit Alizarinmonosulfosäure in wässriger Lösung eine rotviolette Lösung, in der sich Wolle sehr intensiv rotviolett färbt, also in einem Farbton, den man normalerweise mit diesem Farbstoff mit Aluminiumbeize allein nicht erhält, der aber durch die Anwesenheit von Calcium im Lack bedingt ist. Man kann diese Färbung in der Weise zu dem auf Wolle gebräuchlichen Scharlachton machen, dass man dem Färbebad eine Spur Zinn(II)-chlorid zusetzt, ein Verfahren, das wir von den alten Avivierbädern der Baumwollfärberei in Alizarinrot her kennen. Für Baumwolle gibt dieses Färbeverfahren keinerlei Resultate, es fehlt die Substantivität vollkommen.

Theoretisch sollte nun allerdings die Erzeugung eines Rot auf Wolle auch mit Natriumaluminat möglich sein. In der Tat erhält man auf Zusatz von Alizarinrot SW zu einer Natriumaluminatlösung eine tief rote Aluminiumalizaratlösung. Wolle färbt sich darin in der Hitze tief dunkelrot, wird aber durch die alkalische Reaktion des Färbekades in ihren Eigenschaften ungünstig beeinflusst. Eine Abstumpfung der Färbebäder mit Essigsäure hebt das Aufziehvermögen fast völlig auf.

Mit der Anwendung des Calciumaluminates, hergestellt nach dem oben geschilderten Verfahren, ist zum erstenmal die Möglichkeit geschaffen, auf Wolle einbadig Alizarinrot zu färben. Der durch die Anwesenheit von Calcium nach blauviolett verschobene Farbton kann durch Zusatz von geringen Mengen Zinn(II)-chlorid zum Färbebad nach Scharlachtönen hin verändert werden. Die Seifenechtheit dieser Färbungen ist durchaus befriedigend.

Die Löslichkeit dieses Alizarates im Gegensatz zu der Unlöslichkeit der weiter oben beschriebenen Alizarate beruht zweifellos auf der Anwesenheit und Wirkung der Sulfogruppe in der Alizaratmolekel.

Riehen bei Basel.