

zu 20 ccm einer solchen Lösung erst nach längerer Zeit eine deutliche Färbung eintritt.

Liegt daher freies *p*-Amidophenol vor, so weist man dies am besten mittelst der Chlorkalkreaction nach, indem man zu der schwach essigsäuren Lösung desselben tropfenweise eine Chlorkalklösung hinzufügt.

Löst man nun das beschriebene Isopropylenamidophenol in wenig 50procentiger Essigsäure, verdünnt mit Wasser und setzt auch nur einen Tropfen obiger Chlorkalklösung hinzu, so tritt sofort aufs deutlichste Violetfärbung ein, indem die Verbindung durch die Säure in *p*-Amidophenol und Aceton gespalten wird.

Ein jeder der Herren Fachgenossen kann sich hiervon aufs leichteste überzeugen.

Die Angaben der Herren Hantzsch und Freese, dass mit Aceton behandeltes *p*-Amidophenol die Chlorkalkreaction nicht zeige, ist also unrichtig. Es ist Sache der genannten Herren, festzustellen, ob die von ihnen gezogene weitere Consequenz, dass auch Anilin mit Chlorkalk keine Färbung gäbe, richtig oder nicht richtig ist.

Rostock, 1. November 1894.

548. C. Liebermann und P. Michaelis: Analysen alizarin-gefärbter Baumwollstoffe.

[1. Theil.]

(Eingegangen am 1. November.)

Gelegentlich theoretischer Betrachtungen ¹⁾ über das Färben mit oxydischen Beizen machte der Eine von uns darauf aufmerksam, dass, trotz einzelner Angaben von E. Kopp, Rosenstiehl, Liechli und Suida, uns so gut wie jede Kenntniss der Mengenverhältnisse fehlt, in denen Farbstoff und oxydische Beizen auf gefärbten Stoffen zu einander stehen. Mochte es nun auch von vornherein recht zweifelhaft erscheinen, ob die Sachlage bei der praktischen Färberei eine so einfache ist, dass die gewünschten Zahlenverhältnisse der l. c. entwickelten Färbetheorie auch nur zur Stütze würden dienen können, so erschien doch einerseits diese Möglichkeit nicht ganz ausgeschlossen, und andererseits das Interesse der Färberei auch an der blossen Ermittlung derartiger Zahlen genügend gross, um uns die Vornahme einer Reihe von Versuchen angezeigt erscheinen zu lassen.

Bei den bisher von uns angestellten Analysen hat sich nun allerdings ein für den angestrebten theoretischen Zweck durchaus negatives Resultat

¹⁾ Diese Berichte 26, 1574.

ergeben. Es sind indessen im Einzelnen doch manche namentlich auch in färberischer Hinsicht interessante Aufschlüsse gewonnen worden, welche wohl die folgende Mittheilung rechtfertigen. Namentlich erkennt man auch die Klippen, welche man bei der Weiterverfolgung dieses Gegenstandes zu vermeiden haben wird.

Zu den Analysen verwandten wir technisch gefärbte Kattune, welche wir der Firma Schlieper & Baum in Elberfeld verdanken ¹⁾. Hrn. Dr. Adolf Schlieper sind wir für sein freundliches Entgegenkommen und die grosse Bereitwilligkeit mit der er auf alle unsere Wünsche bezüglich der Herstellung der Proben einging und noch einging, zu ganz besonderem Dank verpflichtet.

Die sämtlichen Proben (Türkischroth, Dunkelkrappviolet und Bordeaux) sind je einfarbig, ungemustert über den ganzen Stoff gleichmässig gefärbt und selbstverständlich unappretirt.

Technische Ausfärbungen zu benutzen, statt solche etwa selbst auszuführen, was event. mit einem einheitlicheren als dem technisch verwendeten Farbstoff hätte geschehen können, bewog uns die Ansicht, dass der Färber mit seiner uralten Kunst, welche auf die grösstmögliche Schönheit, Gleichmässigkeit und Echtheit (Beständigkeit) der Färbungen ausgeht, zugleich auch empirisch und unbewusst die Bedingungen erfüllt, welche die Reinheit und Einheitlichkeit der hergestellten Verbindungen am besten verbürgen, indem sich die eine Gruppe von Eigenschaften mit der anderen deckt. Auf diesen Standpunkt stehen wir auch heute noch theilweise, trotz der unerwartet grossen Complicationen, die wir auf den Stoffen gefunden haben, die aber diesem Gedanken doch nicht direct widersprechen.

Lediglich Kattune (Baumwollstoffe) mit Ausschluss jeder anderen Faser wurden benutzt, weil die Baumwolle weder mit dem Farbstoff noch mit dem beizenden Oxyd eigentlich chemische Verbindungen eingeht, weil sie fast reine, aschefreie ²⁾ Cellulose ist, und endlich den für das Abziehen der Farbe benutzten Reagentien gut widersteht. Als Farbstoffe wurden ausschliesslich solche der Alizarinreihe (Techn. Alizarin) deshalb benutzt, weil sie die beständigsten Färbungen geben, beim Färben als reine Farbstoffe zur Verwendung kommen, und nach dem Abziehen von der Faser leicht quantitativ bestimmbar sind. Sie haben auch noch den Vorzug, die praktisch wichtigsten zu sein.

Eine allgemeine Schwierigkeit in der Analyse derartiger Stofffärbungen liegt darin, dass die Mengen Farbstoff und oxydischer

¹⁾ Eine der analysirten Proben (»Hellviolet«) ist uns von der Firma N. Wolff & Sohn in Berlin gütigst geliefert worden.

²⁾ 2000 qcm des zu den Färbeproben verwendeten gebleichten Kattuns gaben beim Glühen am Gebläse nur 0.0076 g Asche, worin 0.0022 g Fe₂O₃ + Al₂O₃ und 0.0032 g CaO.

Beizen die sich auch selbst auf sehr tief gefärbtem Stoff befinden, doch relativ recht klein sind. Man muss sie von ungefähr 2000 qcm Stoff quantitativ herunterziehen, um die für die Analyse nöthige Menge Material (etwa $\frac{1}{4}$ g der gemischten Oxyde) zu erhalten. Im Folgenden sind, soweit nicht genau diese Stoffgrösse für die Analyse angewendet ist, alle Analysen auf 2000 qcm Stoff umgerechnet.

Unsere ersten Analysen stellten wir, noch in Erwartung einfacherer Verhältnisse, mit dem Türkischroth an. Als die Ergebnisse sich hier als zu complicirt erwiesen, untersuchten wir die Färbungen auf nicht geölten Stoffen, mittels Eisenoxyds erzeugtes Violet, und mit Chromoxyd erzeugtes Bordeaux. Im Folgenden ist für den complicirtesten Fall, den des Türkischroths, der Gang der Analyse beschrieben, für die übrigen einfacheren Fälle ergibt er sich dann, unter Weglassung einiger durch das Oel bedingter Operationen von selbst.

Das Türkischroth enthält:

Farbstoffe: Alizarin nebst Flavo- und Anthrapurpurin.

Thonerde (mit minimalen Spuren Eisen), Kalk, Zinn (Spuren von Alkalien und Phosphorsäure), Ricinusölsäure.

Letztere rührt vom »Oelen« her. Da hierzu Ricinusölseife (hauptsächlich ricinusölschwefelsaures Alkali) zur Verwendung kommt, so war festzustellen, ob noch Ricinusölschwefelsäure auf dem Stoff vorhanden ist oder ob sie, wie entsprechend ihrem bekannten leichten Zerfall zu vermuthen, den Schwefelsäurerest bei den verschiedenen Färbeoperationen bereits verloren hat. Letzteres ist der Fall, denn eine grössere Probe des gefärbten Stoffs gab nach der Behandlung mit rauchender Salpetersäure und Schmelzen des Abdampfs mit Soda und Salpeter nur minimale Mengen Schwefelsäure, welche nur etwa 5 pCt. der vorhandenen Oelsäure in Form der Oelschwefelsäure entsprochen hätten. Zugleich zeigt dieser Versuch, dass die beträchtlichen Mengen Kalk, welche sich auf der Faser befinden, nicht auch nur theilweise als Sulfat vorhanden sein können. Eigentliches Fett (Glycerid) fand sich auf unsern Proben neben der Ricinusölsäure nicht oder höchstens in kleiner Menge vor, da die vom Stoff abgezogene Fettsubstanz sich in ammoniakalischem Wasser so gut wie klar löste.

Dagegen befand sich die Oelsäure auf dem Stoff in zwei verschiedenen Zuständen, »frei« und in Salzform (»gebunden«). Dies ergibt sich daraus, dass Aether (oder Schwefelkohlenstoff) einen Theil der Oelsäure vom gefärbten Stoff direct abzieht, während ein anderer Theil erst nach der Behandlung des Stoffs mit Mineralsäure durch dieselben Lösungsmittel abziehbar wird. Zwischen diesen beiden Zuständen ist bei der Analyse zu unterscheiden.

Auch ein, aber nur minimaler und zu vernachlässigender, Theil des Farbstoffs ist weniger fest als die Hauptmenge gebunden, insofern er sich durch einige Lösungsmittel, z. B. Alkohol in geringer Menge

vom Stoff abziehen lässt. Absoluter Aether dagegen bleibt beim Zusammenstehen mit dem Stoff noch so gut wie ungefärbt ¹⁾).

In der »Vollanalyse«, (daneben fanden zur Controle noch Aschenanalysen statt) wurden alle obigen Bestandtheile in folgender Weise bestimmt. Die ausgemessene, ungefähr 2000 qcm grosse Stoffprobe wurde in einem geeigneten cylindrischen Glasstöpselgefäss mit etwa 200 ccm absoluten Aethers überschichtet über Nacht stehen gelassen, welcher die freie Oelsäure nebst einer Spur Farbstoff aufnimmt. Eine 2. und 3. gleiche Behandlung der Probe mit geringeren Aethermengen und in kleineren Zeitintervallen befreit die Probe von diesen Bestandtheilen.

Die gesammelten ätherischen Lösungen werden abdestillirt, und das rückständige gelbe Oel in einer gewogenen Glasschale bei 80° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Das Gewicht des Oels ist als »unverbundene Oelsäure« in Rechnung gestellt. Thatsächlich enthält es noch kleine Mengen vornehmlich aus Thonerde bestehender Asche, welche wohl von etwas in die Aetherlösung übergegangener ricinusölsaurer Thonerde herrühren. Der Aschengehalt sollte wohl den Mineralsubstanzen zugerechnet werden. Dies ist nur zum Theil geschehen, weil er erst später bemerkt wurde, ändert aber an dem Resultat wenig, da er nur 1—2 mg pro 2000 qcm Stoff beträgt.

Der mit Aether extrahirte Stoff wird nun, ohne ihn aus dem ursprünglichen Extractsgefäss herauszunehmen, durch einen Luftstrom vom Aether befreit (um ihn besser benetzbar zu machen), und mit Salzsäure vom spec. Gew. 1.125 übergossen, 12 Stunden stehen gelassen ²⁾. Die rothe Farbe ist dann durchweg zerstört, und an ihre Stelle die rein gelbe der Alizarinfarbstoffe getreten. Die salzsaure Lösung wird nun in eine Porzellan- oder Platinschale abgegossen und zur Trockne verdampft, gleichzeitig übergiesst man die Stoffprobe in dem ursprünglichen Gefäss mit Alkohol, um die Hauptmenge des Farbstoffs und der gebunden gewesenen Oelsäure abzuziehen. Durch mehrmaliges Abgiessen und Aufgeben neuen Alkohols erhält man den Stoff sehr bald rein weiss. Die alkoholischen Auszüge werden für sich zur Trockne gebracht, die Probe nochmals mit verdünnter wäss-

¹⁾ Nach Wartha (diese Berichte 3, 673) soll Aether oder Ligroin eine eigenthümliche Fettsäurealizarinverbindung, der das Türkischroth sein Feuer verdanke, ausziehen. Wahrscheinlich hat die Extraction mit alkoholhaltigem, siedendem Aether stattgefunden, wobei der Alkohol eine kleine Menge des Farblacks dissociirt, anscheinend unter Lösung von etwas ölsaurer Thonerde mit kleinen Mengen Farbstoffs. Vielleicht liegt die Ursache von Wartha's abweichender Beobachtung auch noch in einer speciellen Herstellung des von Wartha benutzten Türkischroths.

²⁾ Bisweilen und namentlich bei den nicht türkischroth gefärbten Stoffen, deren Färbung der Säure weit weniger widersteht, wurde mit beträchtlich verdünnterer Salzsäure durchfeuchtet.

riger Salzsäure ausgezogen und endlich die Abdampfrückstände sämtlicher, alkoholischer und wässriger, sauren Auszüge vereinigt. Der Stoff enthält meist nur noch sehr wenig Asche, welche, wenn nöthig, mit in Rechnung gestellt wurde.

Die vereinigten, zur Trockne gebrachten Abdampfrückstände werden mit einigen Tropfen Salzsäure befeuchtet und mit kaltem Wasser aufgenommen, wobei die Mineralbestandtheile in Lösung gehen, Farbstoff und Oelsäure aber ungelöst bleiben. Die Letzteren werden auf einem vorher gewogenen, mit Wasser genässten Filter gesammelt, Letzteres sorgfältig ausgewaschen, dann sammt seinem Inhalt in ein mit Glaskappe verschliessbares Wägegglas gegeben, in demselben zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

Der Inhalt des Wägegläschens wird hierauf mit frisch destillirtem Schwefelkohlenstoff vollständig erschöpft, wobei die Oelsäure in Lösung geht, der Farbstoff aber zurückbleibt und dem Gewichte nach festgestellt wird¹⁾. Er enthält etwas Asche, die man nach dem Glühen vom Gewichte des Farbstoffs abzieht und zur Lösung der Mineralbestandtheile giebt.

Das Gewicht der »gebundenen« Oelsäure kann sowohl aus der Differenz berechnet, als aus der Schwefelkohlenstofflösung durch Verdampfen und Trocknen des Rückstands bei 80° direct bestimmt werden. Diese Oelsäure ist ziemlich stark braun gefärbt, doch rührt die Färbung, wie colorimetrische Vergleiche in alkalischer Lösung zeigten, nur zum geringsten Theile von Alizarin her, weshalb für dieses eine Correction nicht nöthig wird.

Die saure Lösung der Mineralbestandtheile ist stets von etwas in Lösung gegangenen Alizarinfarbstoffen schwach gelblich gefärbt. An sich ist die Farbstoffmenge, wie Controlversuche ergaben, klein genug, um sie für das Resultat vernachlässigen zu können. Dagegen lag die Möglichkeit vor, dass sie die Resultate der Mineralanalysen ungünstig beeinflussen möchte. Die Lösung wurde daher nochmals zur Trockne gebracht, zur Zerstörung der organischen Substanz mit etwas Soda

¹⁾ Dieser Farbstoff besteht aus Alizarin und den beiden technischen Purpurinen. Ihre ungefähre Relation konnte aus der uns bekannten Mischung der beim Färben der Proben angewandten Fabrikmarken geschlossen werden. Wir controlirten das Verhältniss beiläufig noch so, dass wir den beim Abziehen erhaltenen Farbstoff in möglichst wenig Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure lösten, durch Wasserzusatz möglichst vollständig auskrySTALLISIREN liessen und die so erhaltene Substanz der Elementaranalyse unterwarfen. Der Schluss auf die Zusammensetzung beruht auf der procentualen Zusammensetzungsdifferenz von Alizarin und Purpurin. Unser Versuch ergab nahezu das aus der angewandten Farbstoffmarke erwartete Verhältniss. Beim Türkischroth schien die relative Alizarinmenge auf dem Zeuge gegen den angewendeten Farbstoff etwas gestiegen.

und Salpeter geglüht und dann die Bestimmung des Zinns, der Thonerde und des Kalks in üblicher Weise vorgenommen. Die Vorsichtsmaassregel der Einschaltung der Sodaschmelze ergab übrigens eine spätere Vergleichsanalyse als unnöthig.

Vom Türkischroth lagen nach 2 verschiedenen Verfahren (A und B) gefärbte Stoffe vor. A ist mit »alkalischem Thonerdemordant« (Flatschen mit Thonerdenatron, Trocknen, Verhängen, Waschen, Kreidebad) dargestellt, ähnlich wie Bull. soc. industr. de Mulhouse 1884, 959 beschrieben; B hat den üblichen »sauren Mordant«: essigsaurer Thonerde (aus Alaunlösung und Calciumacetat) nebst etwas essigsaurem Zinn erhalten. Die weiteren Operationen haben sie gemeinsam durchgemacht; hier mag es genügen, anzuführen, dass sie continu in einem Bade ausgefärbt sind, in dem sich Alizarin: Flavon: Anthrapurpurin etwa im Verhältniss von 4:4:5 (aus den Alizarinmarken berechnet), und zwar alle drei, durch Zusatz der erforderlichen Menge Kalkwassers, als Monocalciumverbindungen befanden. Auf jede derartige Ausfärbung, deren zwei ertheilt wurden, folgte je ein Flatschen mit saurer Ricinölseife und ein Dämpfen, endlich das mehrmalige übliche Seifen unter Zusatz von etwas Zinnsalz.

Die nach obigem Gang ausgeführten Analysen ergaben Folgendes:

2000 qcm Stoff.

	B				A	
	1 Voll- analyse	2 Voll- analyse ohne Ver- schmelzen mit Soda	3 Directe Aschen- analyse des gefärb- ten Stoffes	4 Ungefähres Mol.-Verh. berechnet auf 10 Mol. Farbstoff	5 Voll- analyse	6 Ungefähres Mol.-Verh. berechnet auf 10 Mol. Farbstoff
Ungebundene Oelsäure	0.3385 g	—	—	6.9	0.1577 g	3.6
Gebundene Oelsäure	0.3413 g	—	—	7.0	0.3471 g	7.3
Farbstoff (ca. 9 Th. Alizarin auf 11 Th. Anthra- +-Flavopurpurin)	0.4014 g	—	—	10.0	0.4495 g	10.0
Al ₂ O ₃	0.0486 g	0.0472 g	0.0506 g	3.0	0.1450 g	10.2
SnO ₂	0.0994 g	0.1062 g	0.0912 g	2.3	0.0764 g	1.8
CaO	0.1035 g	0.0968 g	0.0905 g	11.6	0.0987 g	12.6

Zur leichteren Uebersicht sind in Spalte 4 und 6 die Analysenzahlen in Molecularverhältnisse in abgerundeter Form umgerechnet, von 10 Mol. Farbstoff als Ausgangspunkt.

Interessant ist der aus den Analysen sich ergebende Einblick in die geringe Menge Farbstoff und Beizoxyde, welche genügt, den Stoff

bis zum intensivsten Türkischroth zu färben. Für 1 qm Zeug bedarf es nicht mehr als 2.0—2.3 g Farbstoff und 1.2—1.6 g in Summa sämtlicher Metalloxyde.

Aus den 3 sich controllirenden Analysen der Mineralsubstanzen von B ergibt sich ferner, dass die Vertheilung der Einzelbestandtheile auf demselben Stoff zwar, wie nicht anders zu erwarten, keine absolut gleichmässige ist, aber der Gleichmässigkeit doch noch leidlich nahe kommt.

Die Analysenzahlen zeigen deutlich, dass die beiden auf verschiedene Art türkischroth gefärbten Stoffe A und B, welche im Uebrigen eine so ähnliche Intensität, Nuance und Feuer der Färbung besitzen, dass sie nur ein sehr geübtes Auge zu unterscheiden vermag, doch ganz verschiedene Bestandtheile enthalten. Während A ein Thonerde-Kalklack mit wenig Zinn ist, erscheint B als ein Thonerde-Kalk-Zinnlack mit relativ wenig Thonerde und viel Zinn. Dasselbe Färberesultat lässt sich also anscheinend durch verschiedene Verbindungen erreichen.

Diese an sich recht wichtige Thatsache dürfte der Ermittlung der wahren Formel des Türkischroths die grössten Schwierigkeiten bereiten.

Sehr überraschend ist in beiden Proben die Höhe des Kalkgehalts, wenn man auch schon seit sehr langer Zeit die Nothwendigkeit des Kalks beim Färben mit Krappfarbstoffen und seit Rosenstiehl's Untersuchungen den Grund dafür im Eingehen des Kalks in den Farblack kennt. Verständlich wird die Herkunft dieses Kalks in den vorliegenden Proben ja allerdings sehr leicht, insofern hier nicht allein der Kalkgehalt des beim Färben benutzten Wassers zur Verfügung stand, sondern Kalk in den Voroperationen — Färben mit Monocalciumalizarat; bei A sogar Thonerdekalkmordant — auch reichlich zugeführt wurde. Auch kann hier der Kalk zum Theil durch die Oelsäure gebunden sein. Aber auch in den weiter unten angeführten Analysen des ohne Mithülfe von Ricinölsäure gefärbten Violets und Bordeaux's tritt er in derselben Höhe auf, so dass sich fast die Vermuthung aufdrängt, dass dieser Kalkgehalt nicht allein einen Bestandtheil des Farblacks ausmacht, sondern zum Theil in irgend einer Weise von der Baumwolle selbst zurückgehalten wird.

Für Ableitung von Formeln für das Türkischroth würde man wohl die »ungebundene Oelsäure« ausser Betracht lassen müssen, da sie wegen der Leichtigkeit, mit der sie sich durch Aether abziehen lässt, wohl keinen Bestandtheil des Farblacks bildet, sondern nur mechanisch beigemischt ist.

Zur Aufstellung von Formeln für das Türkischroth können die Analysenresultate nicht anregen, da diese Formeln jedenfalls sehr

complicirt ausfallen würden. Dazu fehlt es uns zu sehr an jedem Anhalt, mit welcher Hydratstufe (bezw. Säurewerthigkeit) die mehrwerthigen Metalle Al und Sn in Rechnung zu stellen wären. Sehr wohl könnte man auch daran denken, dass Calciumaluminat oder Calciumstannat vorhanden seien, die ihre noch freien Hydroxyle durch Farbstoffradical sättigen.

Zur Erklärung der Resultate wird man vielleicht auch in Betracht ziehen müssen, dass Thonerde, Zinnoxid, und andere Beizoxyde sich möglicher Weise zum kleinen Theil auf der Faser in einer anhydridartigen mit Farbstoff vielleicht nicht mehr verbindbaren Form befinden könnten. Auch könnte bisweilen der Fall eintreten (siehe einen solchen unter Bordeaux), dass der Färber wegen bereits erreichter genügender Farbentiefe den Process unterbrochen hätte, ehe alles Beizoxyd ausgefärbt ist.

Hier ergeben sich also aus unseren Analysen einige Bedenken gegen die Ableitbarkeit von Formeln auf dem eingeschlagenen Wege, die aber zum Theil doch durch geeignet abgeänderte Färbeversuche beseitigt werden können. Namentlich wird man auch einfachere Verhältnisse, als sie im Türkischroth vorliegen, aufsuchen müssen.

Was nun die in der Literatur vorhandenen früheren Analysen von Alizarin- und Türkischroth auf Zeugen (resp. in Lacken) anbetrifft, so handelt es sich dabei um vereinzelte, meist nur Aschenbestimmungen, bei denen die Oelsäure und Fette garnicht, die Farbstoffmengen hauptsächlich nur aus dem Glühverlust bestimmt sind.

E. Kopp ¹⁾ fand in nicht geschönten Türkischroth bei der Aschenanalyse das Verhältniss $\text{Al}_2\text{O}_3 : 2 \text{CaO}$ und in geschönten auffallender Weise neben Zinn dasselbe Verhältniss $5 \text{Al}_2\text{O}_3 : 10 \text{CaO} : 1 \text{SnO}_2$. Rosenstiehl ²⁾ ermittelte in ungeöltem Alizarinroth durch Aschenanalyse das Verhältniss $2 \text{Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{CaO}$ und berechnet dasselbe Verhältniss auch aus Hausmann's Analysen krapproth gefärbter Stoffe. Sehr merkwürdig sind die Angaben Saget's ³⁾, welcher in 3 bis in die zweite Decimale (!) übereinstimmenden Analysen 89.85 pCt. Alizarin, 4.11 pCt. Al und 6.03 pCt. Ca fand, was mit der daraus berechneten Formel $2 \text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{Ca} + \text{Al}_2(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)_3$ ⁴⁾ gleichfalls auf Hundertstel Procente übereinstimmt.

¹⁾ Diese Berichte 8, 980.

²⁾ Bull. soc. industr. de Mulhouse 1875, 56.

³⁾ Moniteur scientifique 1883, 1086.

⁴⁾ Leider fehlen bei Saget die Angaben über die Ausführung dieser Analysen. Auch ist sonderbarer Weise Zinn anscheinend übersehen worden. Und sollte das Alizarin nicht auch Purpurin enthalten haben?

Eine ausführliche Arbeit liegt nur von Liechti und Suida¹⁾ vor, die sich aber hauptsächlich mit den Lacken ausserhalb der Faser beschäftigt, deren sie verschiedene herstellten²⁾.

Für das Türkischroth konnten Liechti und Suida aus ihren Analysen, die nicht weiter angeführt sind, zu keinem Schluss gelangen. Dagegen gaben sie dem Alizarinroth die Formel $(Al_2O_3)(CaO)(C_{14}H_6O_3)_3H_2O$ und dem Alizarinviolet die correspondirende $(Fe_2O_3)(CaO)(C_{14}H_6O_3)_3H_2O$. Für beide Verbindungen scheint es uns wenig bewiesen³⁾, dass sie wirklich auf dem Stoff vorhandenen entsprechen.

Stellt man die Resultate früherer Beobachter tabellarisch zusammen:

Kopp für Türkischroth (ungeschönt)	
(Aschenbestimmung)	$Al_2O_3 + 2 CaO$
Kopp für Türkischroth (geschönt)	
(Aschenbestimmung)	$5 Al_2O_3 + 10 CaO + SnO_2$
Rosenstiehl für Alizarinroth	
(Aschenbestimmung)	$2 Al_2O_3 + 3 CaO$
Saget für Alizarinroth (Vollanalyse)	$Al_2(C_{14}H_6O_4)_3 + 2 Ca(C_{14}H_6O_4)$
Liechti und Suida für Alizarinroth	$Al_2O_3CaO(C_{14}H_6O_3)_3H_2O$
Liechti und Suida für Alizarinviolet (Aschenbestimmung) . . .	$Fe_2O_3CaO(C_{14}H_6O_3)_3H_2O$

so sieht man, dass nur Saget's Analysen mit der Aschenbestimmung Kopp's übereinstimmen, sonst aber alle Beobachter zu recht verschiedenen Resultaten gelangen. Mit Berücksichtigung auch unserer obigen Befunde gelangt man wohl zu dem Schluss, dass bisher lediglich eine Anzahl von Einzelfällen mit mehr zufälliger Annäherung an die eine oder andere Formel vorliegt, die noch kein Recht zur Verallgemeinerung der Formeln giebt.

Wie vorsichtig man in der Benutzung solcher Einzelzahlen für die Aufstellung von Formeln sein muss, ergab sich uns eclatant aus der Aschenanalyse eines Türkischroth (b), welches die Färbestufe von obiger Probe B bildete, d. h. B war aus b einfach durch zweimaliges Seifen unter Zusatz kleiner Mengen Zinnsalz erhalten worden. Beide Proben sahen sich noch sehr ähnlich, aber b hatte bei dieser Operation einen sehr grossen Theil ihres Thonerdegehaltes eingebüsst und dafür allerdings eine kleine Menge Zinn, die aber in gar keinem auch nur an-

1) Mittheilungen d. Technol. Gewerbemuseums Wien 1885, 1 u. 1886, 1.

2) Bezügl. der Lacke s. a. C. O. Weber, Dingl. polyt. Journ. 289, 160 und G. Ulrich, Mittheilungen d. Technol. Gewerbemuseums 1881, 200, woselbst auch Literatur.

3) z. B. beruht die für das Violet angenommene Formel nur auf Aschenbestimmung.

nähernd äquivalenten Verhältniss zur verlorenen Thonerde stand, aufgenommen, derart, dass das Atomverhältniss der Aschenbestandtheile gänzlich verschoben worden war.

Auch bezüglich der Alizarinviolets und Bordeaux' haben bisher unsere Analysen noch zu keinem brauchbaren Resultate geführt, und wir führen sie hier mehr an, um das negative Bild zu vollenden und Fingerzeige für spätere Versuche zu geben.

2000 qcm Stoff.

	Helles Violet			Tiefdunkles Violet			Bordeaux	
	Voll-analyse	Ungef. Mol.-Verh.	Aschen-analyse	Voll-analyse ₁₎	Ungef. Mol.-Verh.		Voll-analyse ₂₎	Ungef. Mol.-Verh.
Fette und Fett-(Oel-)säuren ³⁾	0.0073 g	—	—	0.0737 g	—	Fette und Fett-(Oel-)säuren ³⁾	0.0635 g	—
Farbstoff	0.1146 g	10	—	0.7517 g (4 Th. Alizarin auf 1 Th. Purpur)	10	Farbstoff (4 Th. Alizarin auf 1 Th. Purpur)	0.3674 g	10
Fe ₂ O ₃ ⁴⁾	0.0235 g	3.2	0.0208 g	0.1942 g	4	Cr ₂ O ₃	0.3519 g	14.7
CaO	0.0910 g	34	0.0836 g	0.0930 g	5.3	CaO	0.0635 g	4
						Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	0.0167 g	0.4

Bei dem hellen Violet ist die grosse Menge Kalk kaum anders als durch theilweise Aufnahme durch den Stoff auch ohne Zusammenhang mit der Färbung zu erklären. — Aus den Zahlen für Dunkelviolett liesse sich, beiläufig bemerkt, leicht eine Formel berechnen, wenn nicht die früheren Erfahrungen vorlägen. Im Bordeaux ist das Chromoxyd in derartigem Ueberschuss vorhanden (ganz im Gegensatz zu den Erfahrungen über den Thonerdegehalt des Roths und den Eisengehalt des Violets), dass weit mehr als ein Molekül Chromoxyd auf ein Farbstoffmolekül vorhanden ist. Diese Menge Chromoxyd lediglich als Bestandtheil des Farbmoleküls wäre selbst dann noch unwahrscheinlich, wenn man annehmen wollte, dass das Chromoxyd etwa in der Form einer Chromidkalkverbindung vorhanden wäre und dadurch

1) 0.006 g Asche, die in dem Stoff zurückgeblieben waren, sind nicht in Rechnung gebracht.

2) Ausserdem enthielt die extrahirte Probe noch 0.0148 g Asche.

3) Ungeölter Stoff; die kleine Menge Fette resp. Fettsäuren rührt nur vom Seifen resp. dem Stoff anhaftenden Fetten her.

4) Spur thonerdehaltig.

einen Theil seiner Hydroxylvalenzen gegen Kalk abgesättigt hätte. Hier konnten wir indessen den Grund des so auffällig hohen Chromgehalts zum Theil auffinden. Als die analysirte Bordeauxprobe nämlich noch einmal in Alizarin ausgefärbt wurde, nahm sie noch sehr viel Farbstoff auf und wurde sehr beträchtlich dunkelfarbiger. Hier liegt also der Fall vor, wo der Färber die Beize nicht vollständig ausfärbt, sei es, weil er den gewünschten Ton schon vorher erreicht hat oder weil ihn die Farbe des noch unveränderten Oxyds nicht stört. Im Falle des Chromoxyds wäre es sogar nicht undenkbar, dass der Färber, bewusst oder unbewusst, die grünliche Farbe noch unveränderten Chromoxyds mit zur Nuancirung benutzt. Hier liegt also ein sehr deutlicher Fingerzeig für künftige derartige Analysen vor: So lange noch unausgefärbte Beiztheile auf dem Zeuge sind, kann die Analyse nicht zum Ziel führen. Die Proben müssen daher immer bis zur grösstmöglichen Tiefe ausgefärbt sein. Diese Forderung erscheint allerdings sehr einfach und durch Färben mit stark überschüssigen Farbstoffen leicht erfüllbar, praktisch hat auch sie gewisse Schwierigkeiten wegen der dadurch leicht verminderten Farbenschönheit, Nothwendigkeit nachfolgenden Seifens, Avivirens u. a., die die Untersuchung von Neuem compliciren.

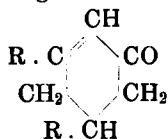
Immerhin glauben wir in dem bisherigen negativen Verlaufe unserer Arbeit manche Erfahrungen gesammelt zu haben, welche uns zu der Hoffnung berechtigen, bei weiterer Fortsetzung der Arbeit künftig vielleicht positivere Resultate vorlegen zu können.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

549. A. Klages und E. Knoevenagel: Synthese von *m*-Chlor-*o*-toluol und *s*-Chlorxylool mittels Acetessigester.

(Eingegangen am 1. November.)

Wie der Eine ¹⁾ von uns vor Kurzem mittheilte, lassen sich durch Condensation von Aldehyden mit Acetessigester ziemlich allgemein Δ_2 -Keto-R-hexene von der allgemeinen Formel:



darstellen.

Auf diese Δ_2 -Keto-R-hexene wirkt Phosphorpentachlorid äusserst energisch ein unter stürmischer Salzsäureentwicklung. Um die

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 281, 25.