

**311. P. Bruno Guggiari:**  
**Über die Metallsalz-Fällungen hydroxyhaltiger Farbstoffe.**

(Eingegangen am 1. August 1912.)

Seit einigen Jahren hat sich die Kolloidchemie auch mit der Färberei eingehender beschäftigt<sup>1)</sup> und von ihrem Standpunkt aus Schlüsse auf den Färbereivorgang gezogen, die zum Teil berechtigt sind, zum Teil aber über das Ziel hinausschießen, indem sie die einfachsten chemischen Tatsachen leugnen. Zu letzteren gehören unzweifelhaft die Färbewirkungen hydroxylierter Farbstoffe auf die — möglicherweise zum Teil kolloidal auf der Faser niedergeschlagenen — Beizoxyde. Da es nicht wohl denkbar ist, daß die außerhalb der Faser zwischen zwei Substanzen eintretenden chemischen Reaktionen unter ähnlichen Bedingungen nicht auch auf der Faser vor sich gehen, so bedingt ein für später beabsichtigtes näheres Eingehen auf den Färbereivorgang gewisser hydroxyhaltiger Farbstoffe bei den sogenannten Scheurerschen Beizen, die vorherige Kenntnis des Verhaltens dieser Farbstoffe gegen die den Scheurerschen Beizen zugrunde liegenden Metalloxyde außerhalb der Faser.

In dieser Absicht, und da die diesbezüglichen Reaktionsverhältnisse fast ganz unbekannt sind, veranlaßte mich Hr. Geh. Rat Prof. C. Liebermann, an einer Anzahl Farbstoffe solche Fällungen mit einigen der betreffenden Beizoxyde vorzunehmen und deren Zusammensetzung quantitativ zu ermitteln<sup>2)</sup>.

Allerdings lassen sich diese Fällungen für die Analyse nicht in gleicher Weise vornehmen, wie sie auf dem Zeuge entstehen, wobei man das befestigte Hydroxyd mit der höchst verdünnten, heißen, wäßrigen Lösung bezw. Suspension des Farbstoffes lange Zeit kocht.

Es würde hierbei stets die Gefahr eintreten und der Einwand gegeben sein, daß ein Teil des Oxydes sich mechanisch der Reaktion des Farbstoffes entzogen, und daß dies die analytischen Resultate beeinflusst habe.

Die in Betracht kommenden Fällungen (»Farblacke«<sup>3)</sup>) wurden für die folgenden Analysen so ausgeführt:

Die angewandte Farbstoffmenge wurde in soviel 70—80-prozentigem Alkohol gelöst, daß aus der Lösung bei der Abkühlung auf

<sup>1)</sup> Siehe u. a. Biltz, B. **37**, 1766 [1904]; **38**, 4143 [1905].

<sup>2)</sup> Siehe Diss. P. Bruno Guggiari, Berlin, Techn. Hochschule [1912].

<sup>3)</sup> Den alten Ausdruck »Farblacke« für diese Fällungen sollte man, nachdem er in den letzten Jahren für die heterogensten Dinge angewendet worden ist, jetzt ganz fallen lassen.

50—60° noch nichts abgeschieden wurde, und je nach Bedarf (in wenigen Fällen) etwas Essigsäure hinzugesetzt<sup>1)</sup>. Dann wurde die stark verdünnte, wäßrige-alkoholische Lösung der betreffenden Metallsalze (von denen die essigsäuren oder die ameisensäuren Salze zur Verwendung kamen<sup>2)</sup>) hinzugegossen, tüchtig geschüttelt und  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde stehen gelassen. Die angewandten Mengen der Metallsalze waren um 50—100 % größer, als zur Bildung eines normalen Salzes mit dem Farbstoffe erforderlich sind.

Die fast durchweg sehr feinflockigen Niederschläge wurden nach dem Dekantieren auf glatte, gehärtete Filter abfiltriert. Zuerst wurde auf dem Filter mit warmem, 70 prozentigem Alkohol die Mutterlauge vollständig verdrängt; dann wurde mit 250—500 ccm Wasser von 50—60° in einen Kolben hineingeschlämmt und kräftig geschüttelt, um etwa mitgerissenes Fällungsmittel in Lösung zu bringen. Der von neuem auf glatte, gehärtete Filter filtrierte Niederschlag wurde dann weiter mit wäßrigem, hierauf mit absolutem Alkohol und zuletzt mit reinem Äther ausgewaschen, damit bei langsamem Verdunsten des letzteren bei gewöhnlicher Temperatur die Fällung völlig trocken und möglichst locker erhalten wurde.

Zum Schluß wurde der vorsichtig in der Achatschale fein zerriebene Niederschlag in eine aus gehärtetem Filtrierpapier hergestellte Hülse gebracht und im Soxhletschen Apparat mit Äther extrahiert. Auf diese Weise wird der Niederschlag von noch vorhandenem freiem Farbstoff befreit.

Bei der Analyse wurden die Metalle teils als Oxyde, teils als Sulfate — das Thallium als Jodür — bestimmt. Für die Elementaranalyse wurden die Substanzen stets mit Bleichromat gemischt verbrannt.

Das Trocknen der Proben für die Analyse bis zur Gewichtskonstanz erforderte etwa 20—40 Stunden. Die Hygroskopizität der dargestellten Fällungen machte besondere Vorsichtsmaßregeln beim Abwägen der Substanzen nötig.

Zur Kontrolle der Zuverlässigkeit der Resultate und damit Zufälligkeiten möglichst vermieden blieben, wurde stets eine zweite Fällung unter gleichen Be-

<sup>1)</sup> Die Fällung des Lanthancarminats wurde aus sehr verdünntem Alkohol (ca. 30 %), diejenige des Cercarminats aus wäßriger Lösung vorgenommen. Dagegen sind die Thalliumverbindungen aus Lösungen in 95-prozentigem Alkohol ausgefällt.

<sup>2)</sup> Mit den Salzen starker organischer Säuren bekommt man vielfach keine Fällung. Selbst zwischen der Essigsäure und Ameisensäure sind graduelle Unterschiede bezüglich der Leichtigkeit der Fällung wahrzunehmen. Die Salze der stärkeren Ameisensäure reagieren etwas schwerer.

dingungen ausgeführt und für sich analysiert. Eine dritte Fällung habe ich in einzelnen Fällen gemacht, aber unter anderen Bedingungen, um darzutun, daß eine größere oder geringere Konzentration der Lösungen, sowie etwas wechselnde Mengenverhältnisse — innerhalb der angegebenen Grenzen — von untergeordnetem Einfluß auf die Zusammensetzung der Fällungen sind.

Metallsalz-Fällungen mit größeren Abweichungen von der normalen Zusammensetzung, die vielleicht als saure oder basische Salze, vielleicht aber auch als die normalen Verbindungen mit größeren Mengen hartnäckig zurückgehaltenen hygroskopischen Wassers oder Fällungsmittels anzusehen sind, sind mit \* bezeichnet.

Der Kürze halber ist nur je eine Analyse angegeben, da die Kontrollanalysen, sowie diejenigen der parallel hergestellten 2. und 3. Fällungen meist nur verhältnismäßig geringe Abweichungen von den in der Tabelle angeführten zeigen.

### Zusammenstellung der Resultate.

#### Alizarin-Fällungen.

Co-Verb. $C_{14}H_6O_4Co$ .	Ber. Co 19.75, C 56.64, H 2.03. Gef. » 19.61, » 56.10, » 3.10.
Mn-Verb. $C_{14}H_6O_4Mn$ .	Ber. Mn 18.76, C 57.33, H 2.05. Gef. » 18.77, » 56.50, » 2.36.
Pb-Verb. $C_{14}H_6O_4Pb$ .	Ber. Pb 46.44, C 37.78, H 1.35. Gef. » 46.19, » 37.45, » 1.63.
Zn-Verb. $C_{14}H_6O_4Zn$ .	Ber. Zn 21.55, C 55.30, H 1.97. Gef. » 21.78, » 54.05, » 2.59.
Ne-Verb. $(C_{14}H_6O_4)_3Ne_2$ .	Ber. Ne 28.78, C 50.26, H 1.79. Gef. » 28.93, » 48.73, » 2.26.
La-Verb. $(C_{14}H_6O_4)_3La_2$ .	Ber. La 27.91, C 50.80, H 1.81. Gef. » 27.67, » 48.77, » 2.43.
Ce-Verb. $(C_{14}H_6O_4)_3Ce_2$ .	Ber. Ce 28.17, C 50.70, H 1.81. Gef. » 28.82, » 48.31, » 1.98.
Tl-Verb. $C_{14}H_7O_4Tl$ .	Ber. Tl 46.05. Gef. Tl 45.66.
Y-Verb. $Y_2(C_{14}H_6O_4)_3$ .	Ber. Y 19.95, C 56.50, H 2.01.
» » $2[Y_2(C_{14}H_6O_4)_3].[Y(C_2H_3O_2)]?*$	» » 21.70, » 52.68, » 2.19. Gef. » 21.25, » 52.40, » 2.47.
Cd-Verb. $C_{14}H_6O_4Cd$ .	Ber. Cd 32.00, C 47.93, H 1.71.
» » $5(C_{14}H_6O_4Cd) +$ beigemischtes $Cd(C_2H_3O_2)_2$ .*	Ber. Cd 34.00, C 44.76, H 1.81.
» » $10(C_{14}H_6O_4Cd) +$ beigemischtes $Cd(OH)_2$ .*	Ber. Cd 33.86, C 46.01, H 1.69. Gef. » 33.74, » 44.65, » 2.12.
Cu-Verb. $C_{14}H_6O_4Cu$ .	Ber. Cu 21.06, C 55.72, H 1.99.
» » $3(C_{14}H_6O_4Cu).[Cu(OH)_2]?*$	» » 25.37, » 50.27, » 1.99.
» » $2(C_{14}H_6O_4Cu).[Cu(C_2H_3O_2)_2]?*$	» » 24.31, » 48.92, » 2.29. Gef. » 25.88, » 48.81, » 2.45.

$\beta$ -Nitroalizarin-Fällungen.

Mn-Verb. $C_{14}H_5(NO_2)O_4Mn$ .	Ber. Mn 16.27, C 49.70, H 1.48.
	Gef. » 15.85, » 48.55, » 2.21.
Pb-Verb. $C_{14}H_5(NO_2)O_4Pb$ .	Ber. Pb 42.24, C 34.30, H 1.00.
	Gef. » 41.64, » 34.14, » 1.48.
Ce-Verb. $[C_{14}H_5(NO_2)O_4]_3Ce_2$ .	Ber. Ce 24.81, C 44.59, H 1.59.
	Gef. » 25.05, » 43.50, » 2.49.

Tl-Verb. Ber. Tl 41.71. Gef. Tl 41.32.

Y-Verb. $[C_{14}H_5(NO_2)O_4]_3Y_2$ .	Ber. Y 17.33, C 49.07, H 1.46.
» » $2[C_{14}H_5(NO_2)O_4]_3Y_2 \cdot [Y(C_2H_2O_2)_3]^*$	» » 19.18, » 46.55, » 1.68.
	Gef. » 18.73, » 45.35, » 2.51.

## Chinizarin-Fällungen.

Co-Verb. $C_{14}H_6O_4Co$ .	Ber. Co 19.75, C 56.56, H 2.03.
	Gef. » 18.89, » 55.88, » 2.25.
Cu-Verb. $C_{14}H_6O_4Cu$ .	Ber. Cu 21.06, C 53.70, H 1.95.
	Gef. » 22.34, » 53.61, » 1.95.
UO <sub>2</sub> -Verb. $C_{14}H_6O_4(UO_2)$ .	Ber. UO <sub>2</sub> 53.28, C 32.97, H 1.18.
	Gef. » 52.03, » 32.40, » 1.83.
Ce-Verb. $(C_{14}H_6O_4)_3Ce_2$ .	Ber. Ce 28.17, C 50.70, H 1.81.
» » $[(C_{14}H_6O_4)_3Ce_2] \cdot (C_{14}H_8O_4)^*$	» » 22.69, » 54.45, » 2.10.
	Gef. » 22.93, » 54.07, » 2.57.
La-Verb. $(C_{14}H_6O_4)_3La_2$ .	Ber. La 27.91, C 50.80, H 1.81.
» » $[(C_{14}H_6O_4)_3La_2] \cdot (C_{14}H_8O_4)^*$	» » 22.60, » 54.50, » 2.11.
	Gef. » 23.31, » 53.20, » 2.40.
Y-Verb. $(C_{14}H_6O_4)_3Y_2$ .	Ber. Y 19.95, C 56.50, H 2.01.
» » $2[(C_{14}H_6O_4)_3Y_2] \cdot Y(C_2H_2O_2)_3^*$	» » 21.70, » 52.68, » 2.19.
	Gef. » 21.30, » 52.00, » 2.50.

## Naphthazarin-Fällungen.

Ce-Verb. $(C_{10}H_4O_4)_3Ce_2$ .	Ber. Ce 33.18, C 42.65, H 1.42.
	Gef. » 31.78, » 42.87, » 1.59.
La-Verb. $(C_{10}H_4O_4)_3La_2$ .	Ber. La 33.00, C 42.75, H 1.43.
	Gef. » 31.03, » 43.55, » 2.38.
Cu-Verb. $C_{10}H_4O_4Cu$ .	Ber. Cu 25.27, C 47.69, H 1.59.
	Gef. » 24.75, » 45.95, » 1.94.
Co-Verb. $C_{10}H_4O_4Co$ .	Ber. Co 23.70, C 48.20, H 1.62.
» » $(C_{10}H_4O_4Co)$ noch etwa $(2H_2O)$ enthält. *	» » 20.84, » 42.40, » 2.83.
	Gef. » 21.00, » 42.34, » 3.09.

## Carminsäure-Fällungen.

La-Verb. $C_{22}H_{19}O_{13}La$ (Formel von C. u. H. Liebermann).	Ber. La 22.05, C 41.90, H 3.01.
La-Verb. $C_{24}H_{19}O_{14}La$ (Formel von v. Miller u. Rhode).	Ber. La 20.74, C 42.98, H 2.83.
	Gef. » 21.65, » 41.62, » 3.10.

Ce-Verb.  $C_{22}H_{19}O_{13}Ce$  (Formel von C. u. H. Liebermann).

Ber. Ce 22.18, C 41.83, H 3.01.

Ce-Verb.  $C_{24}H_{19}O_{14}Ce$  (Formel von v. Miller u. Rhode).

Ber. Ce 20.86, C 42.92, H 2.83.

Gef. » 23.39, » 40.35, » 3.43.

Tl-Verb.  $C_{22}H_{20}O_{13}Tl_2$  (Formel von C. u. H. Liebermann).

Ber. Tl 45.30. Gef. Tl 44.60.

Tl-Verb.  $C_{24}H_{20}O_{14}Tl_2$  (Formel von v. Miller u. Rhode).

Ber. Tl 43.40. Gef. Tl 44.60.

#### Anthragallol-Fällungen.

Pb-Verb.  $C_{14}H_6O_5Pb$ . Ber. Pb 44.90, C 36.44, H 1.30.

Gef. • 45.48, » 35.17, » 1.76.

Tl-Verb.  $C_{14}H_7O_5Tl$ . Ber. Tl. 44.44. Gef. 43.81.

Ne-Verb.  $C_{14}H_5O_5Ne$ .

Ber. Ne 36.32, C 42.28, H 1.26.

» »  $(C_{14}H_5O_5Ne)$  noch etwa  $(2H_2O)$  enth.\*

» » 33.30, » 38.77, » 2.07.

Gef. » 32.87, » 39.01, » 2.35.

La-Verb.  $C_{14}H_5O_5La$ .

Ber. La 35.46, C 42.85, H 1.27.

» »  $(C_{14}H_5O_5La)$  noch etwa  $(2H_2O)$  enth.\*

» » 32.47, » 39.25, » 2.10.

Gef. » 31.10, » 38.51, » 2.20.

Ce-Verb.  $C_{14}H_5O_5Ce$ .

Ber. Ce 35.62, C 42.74, H 1.27.

» »  $(C_{14}H_5O_5Ce)$  noch etwa  $(2H_2O)$  enth.\*

» » 32.63, » 39.16, » 2.09.

Gef. » 31.61, » 38.60, » 2.11.

Co-Verb.  $(C_{14}H_5O_5)_2Co_3$ .

Ber. Co 25.91, C 48.97, H 1.45.

» »  $(C_{14}H_5O_5)_2Co_3$  noch etwa  $(3H_2O)$  enth.\*

» » 24.00, C 45.50, H 2.16.

Gef. » 23.29, » 45.19, » 2.24.

Aus den Zahlen ist zu ersehen, daß ein Streben nach Bildung der normalen Salze, d. h. derjenigen, die durch vollständiges Absättigen der sauren Gruppen des Farbstoffs durch die basischen des Metallhydroxyds entstehen, vorhanden ist. Wenn man die feinflockige Beschaffenheit der meisten hergestellten Fällungen berücksichtigt, ergibt sich allerdings von selbst, daß Fremdstoffe, wie Wasser, Metallsalze bezw. Metallhydroxyd, Farbstoff durch Adsorption sehr hartnäckig zurückgehalten werden können.

Man hat es also in diesen Fällungen offenbar mit Verbindungen von stöchiometrischen Verhältnissen als Grundlagen zu tun, die aber bisweilen, von anhaftenden geringen Beimischungen vollständig nicht zu befreien sind.

Bemerkenswert ist das Verhalten des Chinizarins bei diesen Reaktionen. Die aus ihm dargestellten Fällungen sind trotz der Verschiedenheit der Stellung der Hydroxyle den des isomeren Alizarins ähnlich und mit ihnen gleich zusammengesetzt. Sie unterscheiden sich aber von den Alizarin-Metallfällungen durch große hydrolytische

Empfindlichkeit, selbst gegenüber schwachen Säuren, wie Essigsäure. Bei wenigen Tropfen überschüssiger Essigsäure treten hier die Fällungen meist schon nicht mehr ein.

Dies Verhalten stimmt zu dem Hinweis Liebermanns auf die große Beständigkeit der Salze und der Färbungen der *ortho*-Dioxyfarbstoffe gegenüber anderen Hydroxylstellungen.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

### 312. Emil Fischer und Annibale Moreschi: Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung. VIII. <sup>1)</sup> Verwandlungen der *d*-Glutaminsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

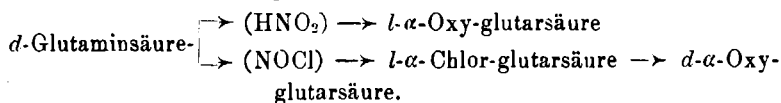
(Eingegangen am 23. Juli 1912.)

Im Gegensatz zur Asparaginsäure, welche bei den Studien über Waldensche Umkehrung eine Rolle gespielt hat, ist die Glutaminsäure für diesen Zweck bisher nicht benutzt worden. Wir glaubten, diese Lücke ausfüllen zu müssen, und haben deshalb die Verwandlung der Glutaminsäure einerseits in  $\alpha$ -Oxy-glutarsäure und andererseits in die  $\alpha$ -Chlor-glutarsäure von neuem untersucht.

Die erste Reaktion ist von dem Entdecker der Glutaminsäure H. Ritthausen <sup>2)</sup> studiert worden. Er bezeichnete die resultierende Oxysäure als Glutansäure und stellte fest, daß sie optisch aktiv ist.

Die Umwandlung der Glutaminsäure in  $\alpha$ -Chlor-glutarsäure ist von E. Jochem <sup>3)</sup> ausgeführt worden. Er hat auch die Rückverwandlung in die Oxysäure durch Wirkung von warmem Wasser beobachtet, aber das optische Verhalten aller dieser Produkte nicht geprüft.

Wir haben nun gefunden, daß die natürliche *d*-Glutaminsäure einerseits durch salpetrige Säure in linksdrehende Oxy-glutarsäure und andererseits durch Nitrosylchlorid bzw. Salzsäure und salpetrige Säure in linksdrehende Chlor-glutarsäure verwandelt wird, daß letztere aber eine rechtsdrehende Oxy-glutarsäure liefert. Das entspricht folgendem Schema:



<sup>1)</sup> Vergl. frühere Mitteilungen diese B. 44, 2684 [1911].

<sup>2)</sup> J. pr. [1] 103, 239 [1868] und [2] 5, 354 [1872].

<sup>3)</sup> H. 31, 124 [1900].