

Konstitution und Farbe von Alizarin- und Purpurin-Farblacken

Christian-Heinrich Wunderlich und Günter Bergerhoff*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn, Germany

Eingegangen am 27. Dezember 1993

Key Words: Dyes / Colour and constitution / Halochromism / Alizarin / Purpurin

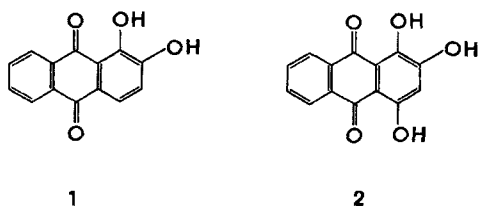
Constitution and Colour of Alizarin and Purpurin Dyes

The colour of madder dyes used as pigment in antiquity and in the last centuries is produced mainly by metal complexes of alizarin (**1**) and purpurin (**2**). Single crystals of aluminium calcium alizarinate and purpurinate are obtained by two-phase crystallization. X-ray structure determinations show tetranuclear complex molecules with four alizarins which are

different from formerly proposed structures. Solutions of 17 metal complexes of alizarin in DMF/Water exhibit UV-Vis spectra the maxima of absorption of which strongly depend on the electronegativity of the metals. A classical explanation for this is given.

Vor 125 Jahren veröffentlichten Graebe und Liebermann in dieser Zeitschrift^[1] ihre Vorstellungen über die Konstitution des Alizarins. Mit der darauf aufbauenden Alizarinsynthese^[3] legten sie den Grundstein zur deutschen Teerfarbenindustrie, obwohl sie von einer nicht ganz richtigen Strukturformel ausgegangen waren^[18,19].

Das synthetische Alizarin verdrängte in der Folgezeit den Anbau der Krapppflanze, seit der Antike unentbehrlicher Farbstofflieferant zur Erzeugung purpurner Textilfärbungen^[18] und bedeutender Grundstoff in der Türkischrotfärberei. Die leuchtend roten Töne dieser historischen Färbungen sind auf Metallkomplexe von Alizarin (**1**) und Purpurin (**2**) zurückzuführen.



Diese Farbstoffkomplexe waren auch der Hauptbestandteil des sogenannten „Krapplackes“, eines schon in der Antike bedeutenden roten Künstlerfarbepigmentes. Wie wir dem römischen Architekturtheoretiker Vitruvius entnehmen können, wurden purpurfarbene Pigmente durch Färben von weißem Ton mit einer Krappwurzelabkochung dargestellt^[2,18]. Die Untersuchung von römischen rosafarbenen Malerpigmenten aus dem Rheinischen Landesmuseum, Bonn, konnte die Angaben bei Vitruvius bestätigen^[18].

Entgegen verbreiteter Ansicht in der Literatur^[21,22,23] scheint Krapp dagegen im Mittelalter weder in der Textilfärberei von Bedeutung gewesen zu sein, noch ist Krapplack von mittelalterlichen Künstlern verwendet worden. Die Malertraktate des Mittelalters enthalten eine Vielzahl von Vorschriften zur Herstellung roter Farblacke aus Kermes oder Brasilholz, es läßt sich jedoch kein einziges Rezept zur Herstellung von Krapplack finden^[18]. Auch in den deutschsprachigen mittelalterlichen Färberhandbüchern ließ sich keine Vorschrift für die Tuchfärbung mit Krapp finden, Brasilholz ist hier der Hauptrohstoff für rote Textilfärbungen. Brauchbare Rezepturen zur Gewinnung von Krapplack werden erst gegen Ende des 18. Jahrhunderts entwickelt. Auch die in der Antike in großem

Umfang betriebene Textilfärbung mit Krapp scheint in Europa erst zu Beginn der Neuzeit wieder aufgegriffen worden zu sein. Große wirtschaftliche Bedeutung erlangte Krapp als Rohstoff in der Türkischrotfärberei des 18. Jahrhunderts^[18].

Alizarin, in freier Form nur von blaß orangegelber Farbe, zeigt erst in Form seiner Metallkomplexe intensive Farbtöne. Dabei kann der Ton der Färbung je nach Art der Metall-Ionen im Bereich zwischen Orange (Zinn) über Rot (Aluminium) bis hin zu blauviolett (Eisen) variiert werden. Diese Tatsache hatte man sich bereits in der antiken Textilfärberei zunutze gemacht^[18,20].

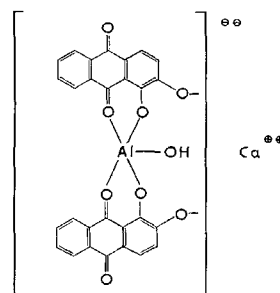


Abb. 1. Strukturvorschlag von Kiel und Heertjes^[10] für Calcium-Aluminium-Alizarinat

Seit den Zeiten von Graebe und Liebermann richtete sich das Forschungsinteresse auch auf die Konstitution der beim Färbeprozess wirksamen Alizarin-Metallkomplexe. Erste Theorien über die Konstitution der Alizarinkomplexe wurden bereits 1887 von Liebermann und v. Kostanecki^[4] entwickelt. Dabei war man vor allem an einer Konstitutionsermittlung des „Türkischrotes“ [Calcium-Aluminium-Alizarinat (**3**)] interessiert, um daraus eine „Allgemeine Theorie der Beizenfarbstoffe“^[5] ableiten zu können. Die Zahl der Arbeiten über diesen Gegenstand ist groß^[4–10]. Dennoch ist bisher die grundlegende Frage, an welcher Stelle Aluminium und Calcium koordiniert werden, nicht geklärt worden. Die meisten Arbeiten sind von der Ansicht Pfeiffers

aus dem Jahre 1913^[6] geleitet worden, wonach Aluminium ein Chelat zwischen der Carbonylgruppe und der benachbarten 1-Hydroxygruppe ausbilde. Die deprotonierte 2-Hydroxygruppe sei nur zu „salzartigen“ Bindungen mit Calcium befähigt. Auch der Strukturvorschlag von Kiel und Heertjes^[10], der von der heutigen Literatur^[11,12] übernommen worden ist, folgt diesem Pfeifferschen Postulat (Abb. 1).

Ergebnisse und Diskussion

Amorphe Alizarin-Farblacke lassen sich erhalten, indem alkalische Lösungen von Alizarin in wäßrigem Medium mit Metallchloriden umgesetzt werden.

Die so erhaltenen Farblacke sind in den meisten Fällen in DMF in geringer Konzentration mit intensiver Farbe löslich. Durch Verdunsten des Lösungsmittels läßt sich ein feinkristallines Material erhalten, das jedoch für Kristallstrukturanalysen nicht geeignet ist. Durch Zwei-Phasen-Kristallisation (s. Exp. Teil) lassen sich jedoch genügend große Einkristalle gewinnen.

Konstitution von Calcium-Aluminium-Alizarinat (3) („Türkischrot“)

Die Kristallstrukturanalyse^[13] von 3 ergibt ein mehrkerniges, verbrücktes Komplexmolekül, worin 2 Aluminiumatome und 2 Calciumatome chelatartig von 4 Alizarinmolekülen komplexiert werden. Die Metallatome sind außerdem untereinander durch Oxobrücken verbunden (Abb. 2).

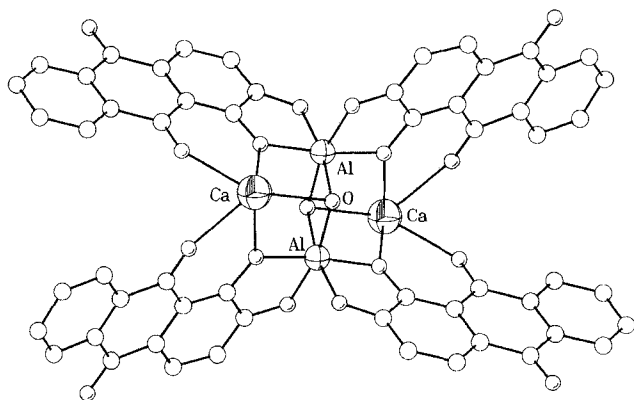


Abb. 2. Kristallstruktur von 3

Das Aluminium wird – entgegen der älteren Auffassung – durch die 1- und 2-Phenolat-Funktionen des Alizarins (1) chelatisiert, während das Calcium die Koordinationsstellen an Carbonyl- und 1-Phenolat-Funktion besetzt. Das Calcium wird zudem durch weitere Lösungsmittelmoleküle (1 Wasser, 2 DMF) koordinativ abgesättigt.

Konstitution von Calcium-Aluminium-Purpurinat (4)

Purpurin-Farblacke sind in keinem gängigen organischen Lösungsmittel löslich. Auch hier lassen sich Einkristalle durch 2-Phasen-Kristallisation erzeugen.

Die Kristallstrukturanalyse^[14] ergibt eine dem Calcium-Aluminium-Alizarinat analoge Struktur. Die zusätzliche

Koordinationsmöglichkeit zwischen der 4-Phenolat- und der 10-Carbonylfunktion ist nicht genutzt (Abb. 3).

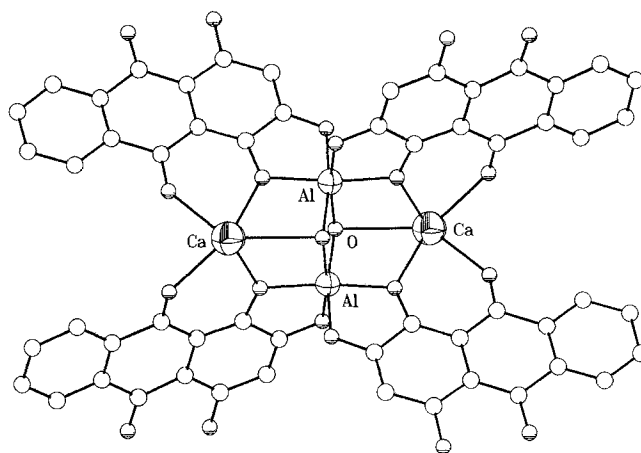


Abb. 3. Kristallstruktur von 4

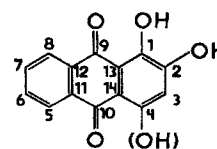
Konstitution von Calcium-Titan(IV)-Alizarinat (5)

Die Kristallstruktur dieser Verbindung konnte im wesentlichen bestimmt werden^[18], jedoch aufgrund von Fehlernur bis zu einem *R*-Wert von 0.14 verfeinert werden. Der grundsätzliche Aufbau der Struktur gleicht derjenigen von 3, indem das Aluminium durch Titan(IV) ersetzt ist.

Während Calcium-Titan-Alizarinat elektrisch neutral ist, müssen in den Calcium-Aluminium-Komplexen von Alizarin und Purpurin noch 2 Protonen pro Molekül zum Ladungsausgleich vorhanden sein. Ihre Lage konnte jedoch nicht ermittelt werden.

Bindungslängen in den Kristallstrukturen von 3 und 4

Die Aluminium-Sauerstoff-Bindungslängen um 1.9 Å und die Calcium-Sauerstoff-Bindungen zwischen 2.36 und 2.46 Å liegen im Normalbereich.



Die Bindungen im Ring C5–C6–C7–C8–C12–C11 liegen mit nur geringen Abweichungen im Bereich durchschnittlicher aromatischer C=C-Bindungen (1.38–1.39 Å). Die übrigen Bindungen sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Im Rahmen einer Standardabweichung von 0.02 Å sind die Bindungen C(1)–O und C(2)–O im Chelatring mit Aluminium gegenüber einer phenolischen C–O-Bindung deutlich verkürzt (Tab. 1). Sie weisen daher einen Doppelbindungs-Anteil auf (einen Vergleichswert bietet auch der C(4)–O-Abstand in 4). Andererseits sind die Bindungen C(1)–C(2) und C(13)–C(14) gegenüber aromatischen C–C-Bindungen deutlich zu Einfachbindungen aufgeweitet, während die Bindungen C(2)–C(3), C(3)–C(4) und C(4)–C(14) im aromatischen Bereich liegen.

Tab. 1. Charakteristische Bindungslängen in **3** und **4** [in Å]

Bindung	(3)	(4)	Literatur-Vergleichswerte [15]
C1-C2	143	146	1.46 sp ² - sp ² - Einfachbindung 1.384 sp ² - sp ² in Aromaten
C2-C3	138	139	
C3-C4	139	139	
C4-C14	138	140	
C13-C14	143	145	
C13-C1	141	139	
C11-C12	139	138	
C12-C9	148	149	
C13-C9	144	145	
C11-C10	148	147	
C14-C10	146	142	
C1-O	131	132	1.362 Phenolische C-OH-Bindung
C2-O	131	130	
C4-O	----	135	
C9=O	1.237	1.24	1.22 Chinoide C=O-Bindung
C10=O	1.23	1.27	

Die Bindungslängen können eine Erklärung mit den mesomeren Grenzstrukturen in Abb. 4 erhalten.

Die Al-O-Bindungen sind stark polarisiert (A-C). Die negativen Teilladungen am Alizarinsauerstoff werden auch über das „aromatische“ Gerüst des Alizarins delokalisiert (D-F). Dies führt zu den in der Kristallstruktur gefundenen verkürzten C-O-Bindungen der Phenolat-Funktionen und der Einfachbindung zwischen C1 und C2.

Eine Delokalisierung der negativen Ladung über die Sauerstoffe der Carbonylgruppen erfolgt offenbar nur in geringem Maße. Dies geht aus den typischen chinoiden Doppelbindungen hervor (vgl. Tab. 1).

Übertragbarkeit der Kristallstrukturen auf die Alizarin-Farblacke

Die IR-Spektren von amorphem Ca-Al-Alizarin-Farblack und Einkristallen von **3** weisen eine sehr große Ähn-

lichkeit auf. Das gleiche gilt auch für die UV-Vis-Spektren (Abb. 5), deren Absorptionsmaximum in beiden Fällen bei 520 nm liegt. Daraus darf geschlossen werden, daß die gefundene Kristallstruktur auch die chemischen Verhältnisse im amorphen Farblack hinreichend wiedergibt.

Wie aus der Kristallstrukturanalyse von **3** und **4** hervorgeht, konzentriert sich die negative Ladung im Alizarinat-Liganden in erster Linie auf die beiden Phenolat-Funktionen.

Daher ist anzunehmen, daß die meisten anderen Metalle, wie schon bei Titan gezeigt, gleich dem Aluminium die Phenolat-Funktionen als Chelatisierungsstelle bevorzugen dürften. In gemischten Metallkomplexen vom Typ **3** wird die Koordinationsstelle zwischen den beiden Phenolat-Funktionen dann von dem Metall mit den stärksten Lewis-Säure-Eigenschaften eingenommen.

Die Farbe der Alizarin-Komplexe

Um den Einfluß der koordinierten Metalle auf die Farbe der Komplexe zu untersuchen, wurden die entsprechenden Verbindungen hergestellt und die UV-Vis-Spektren ihrer Lösungen (DMF/Wasser 9:1) gemessen. Da die Lösungsmittelgehalte der kristallisierten Proben stark schwanken, konnten nur die Extinktionskoeffizienten von Alizarin ($\epsilon = 5230 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), Alizarinat-Monoanion ($\epsilon = 12210 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und Ca-Al-Alizarinat ($\epsilon = 26330 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, bezogen auf Alizarinat-Liganden: $6575 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ermittelt werden (Tab. 2). Die Extinktionskoeffizienten der übrigen Komplexe liegen jedoch in der gleichen Größenordnung.

Die Messung des Spektrums des freien Alizarins erfolgt in saurer Lösung. Wird eine Lösung von Alizarin mit zwei Äquivalenten starker Basen (KOH) versetzt, so entsteht eine violette Lösung, die, wie spektrophotometrische Titrations zeigten, nicht das Dianion, sondern das Monoanion enthält. Das Dianion entsteht erst bei Zugabe eines großen Überschusses starker Basen^[18], in Lösung zeigt es eine azurblaue Farbe.

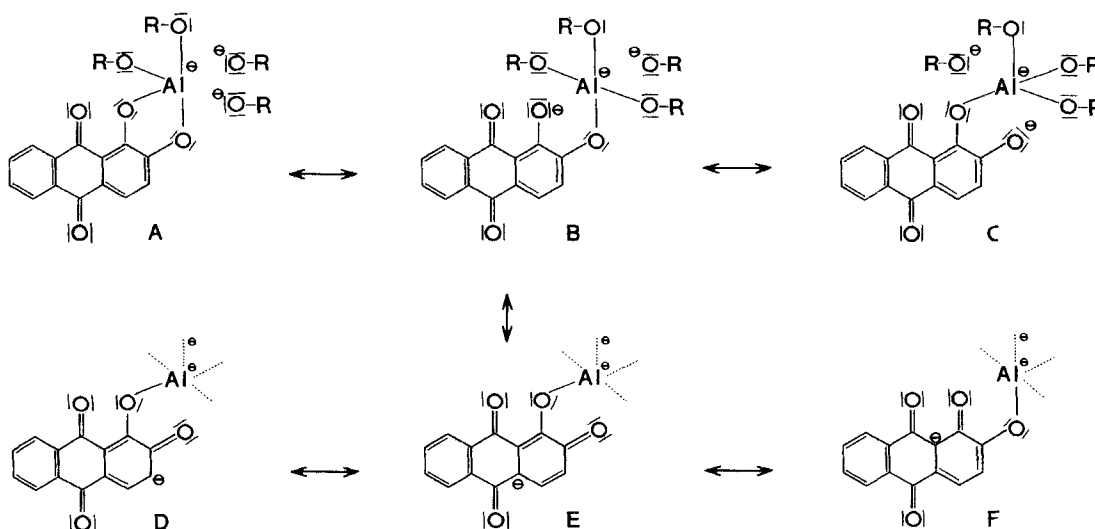


Abb. 4. Mögliche mesomere Grenzstrukturen für **3** und **4**. Calcium wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. RO steht sowohl für die Sauerstoffbrücken als auch für Alizarinliganden

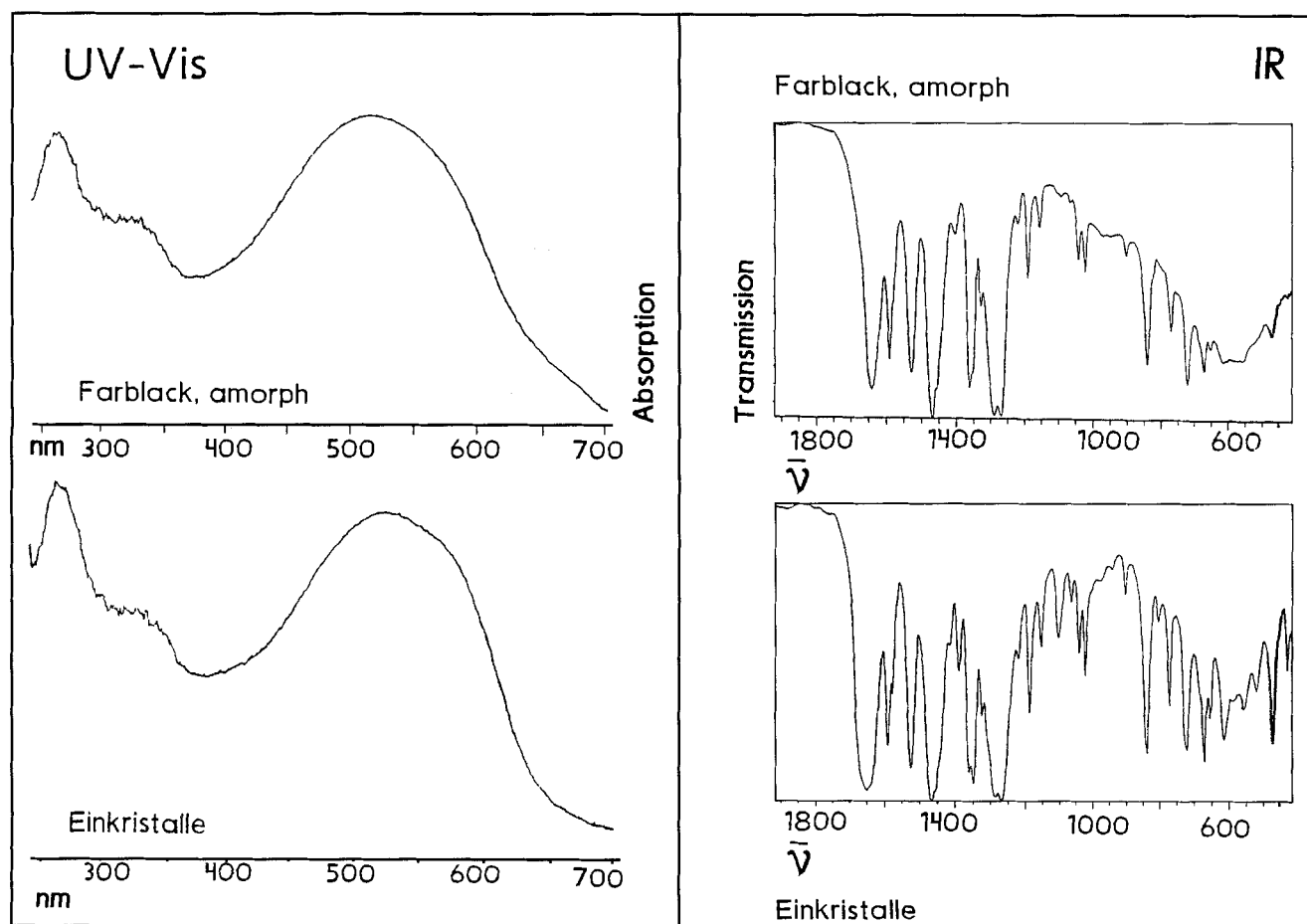


Abb. 5. IR- und UV-Vis-Spektren von amorphem Ca-Al-Alizarin-Farblack (oben) und kristallinem **3** (unten)

Tab. 2. Lichtabsorption von Alizarinkomplexen in DMF/Wasser (9:1)

Substanz	λ_1 [nm]	λ_2 [nm]	Bemerkungen	Farbe der Lösung
Alizarin	432	285(?)	λ_2 als Schulter	gelbbraun
Sn(IV)-Alizarinat	472	311		orange gelb
Sb(III)-Alizarinat	473	310(?)	λ_2 als Schulter	orange gelb
Ca-Sb(III)-Alizarinat	475	310(?)	λ_2 als Schulter	orange gelb
Ca-Sn(IV)-Alizarinat	484	320		orangerot
Ca-Ti(IV)-Alizarinat	505	325		purpurrot
Ti(IV)-Alizarinat	508	?		purpurrot
Ca-Al-Alizarinat	514	325		purpurrot
Ca-Ga(III)-Alizarinat	516	329		purpurrot
Al-Alizarinat	520	325		purpur
Ga(III)-Alizarinat	522	320		purpur
Be-Alizarinat 1:1	523	334	weitere schw. Bande 415 nm	purpur
Ca-Be-Alizarinat	528	310–320	λ_2 als Schulter	purpur
Ca-Cr(III)-Alizarinat	536	335		purpurviolett
Mg-Alizarinat	545	337		violett
Ca-Fe(III)-Alizarinat	557	325		blauschwarz
Alizarinat-Monoanion	567	348		blauviolett
Ca-Alizarinat (1:1)	575	355		blauviolett
	615 (λ_1)		λ_1 als Schulter	
Sr-Alizarinat (1:1)	579	345		blauviolett
	620 (λ_1)		λ_1 als Schulter	
Alizarinat-Dianion	592	–		azurblau
	636 (λ_1)			

Die Spektren von Alizarin und -Monoanion zeigen zwei Absorptionsmaxima, von denen eines im nahen UV und

eines im sichtbaren Bereich des Spektrums liegt. Das Spektrum des Dianions ist durch zwei dicht beieinanderliegende Absorptionsmaxima bei 592 und 636 nm gekennzeichnet.

Die Lichtabsorption der meisten Alizarin-Metallkomplexe liegt zwischen derjenigen des freien Alizarins und der des Monoanions, Komplexe mit Kationen sehr geringer Elektronegativität (Sr, Ca) liegen hinsichtlich ihres Spektrums zwischen dem des Monoanions und des Dianions, wie der Schulter (λ_1) in den Spektren von Ca und Sr zu entnehmen ist.

Wie ein Vergleich der gemischten Calcium-Metall-Alizarinate mit den einfachen Metall-Alizarinaten zeigt, hat das Calcium in den gemischten Metallkomplexen nur einen sehr geringen Einfluß auf die Farbe.

Ursache der Farbe. Metallchelate als auxochrome Gruppe

Trägt man die Absorptionsmaxima von Alizarinkomplexen mit jeweils einem Hauptgruppenmetall gegen die Elektronegativität des Zentralatoms (nach Allred-Rochow) auf, so wird eine Abhängigkeit deutlich: Die Lage des Absorptionsmaximums verschiebt sich mit steigender Elektronegativität des Zentralatoms hin zu kürzeren Wellenlängen. Das reine Alizarin („H“ als Zentralatom) kann ebenfalls in diese Reihe eingeordnet werden (Abb. 6).

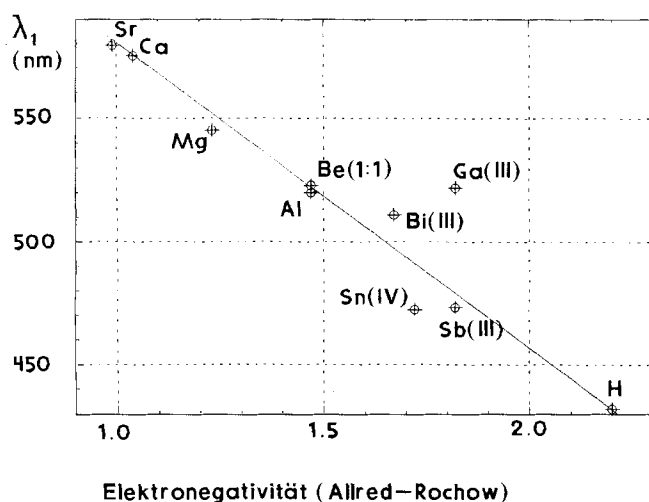


Abb. 6. Korrelation von Elektronegativität des Zentralatoms und Lichtabsorption der Alizarinkomplexe

Die Elektronegativität des Zentralatoms dürfte entscheidenden Einfluß darauf haben, wieviel negative Ladung das Alizaringerüst im Komplex trägt. In Komplexen mit Zentralatomen mittlerer Elektronegativität befindet sich das Alizarin hinsichtlich seiner Ladung in einem Zwischenzustand zwischen Monoanion und protoniertem Alizarinat; dies wird auch durch die Kristallstruktur anhand der Bindungslängen bestätigt. Metalle geringer Elektronegativität wie Ca oder Sr „schieben“ mehr Elektronendichte in das Alizaringerüst, Metalle hoher Elektronegativität wie Sn(IV) wirken entgegengesetzt.

Der Metallchelatrium kann nach der klassischen Farbtheorie als „auxochrome Gruppe“ angesehen werden, wobei die auxochrome Wirkung der Elektronegativität des Zentralatoms umgekehrt proportional ist. Die auxochrome Wirkung dieser „Metallchelatgruppe“ erzeugt dabei eine langwellige Verschiebung des Absorptionsmaximums, so wie es bereits für organisch substituierte Anthrachinonfarbstoffe empirisch belegt worden ist^[16].

Ein Sonderfall ist der intensiv blauschwarze Eisen(III)-Komplex. Die Farbe dieser Verbindung dürfte in erster Linie auf reinen Charge-Transfer-Übergängen beruhen. Derartige Charge-Transfer-Farben sind für Eisen(III)-Catecholate typisch, als Beispiel von historischer Bedeutung sei die Eisengallustinte angeführt^[24].

Rechnungen an einfacheren Strukturmodellen von Alizarin-Metallkomplexen lassen sich nach dem Konfigurations-Wechselwirkungsmodell durchführen^[17]. Die Rechnungen ergeben, daß die Farbe im Falle des reinen Alizarins wie auch der Komplexe mit Zinn(IV) und Antimon(III) auf einfachen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen beruht. In den Aluminium- und Magnesiumkomplexen weist der für die Farbe verantwortliche Übergang einen deutlichen Charge-Transfer-Charakter auf, indem der Übergang in ein MO mit starkem Metallorbitalanteil erfolgt.

Wir danken der Friedrich-Ebert-Stiftung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

UV/Vis: Lösungsmittel DMF/Wasser (90:10), Contron Uvicon 860. – UV/Vis-Remissionspektroskopie: Varian Cary 2400. – Elementaranalysen: Analytisches Labor Pascher, D-53424 Remagen.

Feinkristalline Alizarinkomplexe (Allgemeine Arbeitsvorschrift): 2.4 g (10 mmol) **1** werden in 50 ml DMF gelöst und 5 ml einer wäßrigen KOH- oder Ammoniaklösung zugesetzt. Die Menge an Base ist abhängig von der Ladung der zu komplexierenden Metall-Ionen: M^{2+} 10, M^{3+} 15, M^{4+} 20 mmol. Die Mischung wird auf 100°C erwärmt. Unter Rühren werden 50 mmol des Metallchlorids, gelöst in 50 ml DMF, zugesetzt. Sodann läßt man 1 h bei 100°C nachrühren. Die Reaktionslösungen werden bei Raumtemp. 2–3 d stehengelassen. Sollte in dieser Zeit keine Kristallisation erfolgen, werden zur Einleitung der Kristallisation schrittweise bis zu 30% Wasser zugesetzt. Die Kristalle werden sodann abgesaugt. Auf die gleiche Weise lassen sich calciumhaltige Alizarinkomplexe darstellen. Dabei wird Calciumhydroxid als Base eingesetzt. Die Bemessung des Calciumhydroxids hängt ebenfalls von der Art des zu komplexierenden zweiten Metalles ab: Metall/Ca(OH)₂ [mmol] $M^{2+}/5$, $M^{3+}/7.5$, $M^{4+}/10$. In den meisten Fällen lassen sich die erhaltenen Produkte zur Erzielung größerer Reinheit aus DMF/Wasser umkristallisieren.

Einkristalle von Calcium-Aluminium-Alizarinat (3): 1.3 g (10 mmol) AlCl₃ werden gemeinsam mit 5.0 g (20 mmol) **1** in 90 ml DMF und 5 ml Wasser bei 70°C gelöst. Sodann wird auf 3–7°C abgekühlt. Die Lösung wird 15–20 cm hoch über einen Bodensatz aus reinem, trockenem Calciumhydroxid geschichtet, wobei der Bodensatz nicht aufgewirbelt werden darf. Das Gefäß wird sodann verschlossen. Im Verlauf von 2–4 Wochen entstehen glasklare, rote, rhomboedrische Kristalle in Größen zwischen 0.2 × 0.3 × 0.3 und 0.5 × 0.8 × 0.8 mm. Die Rhomboeder liegen vereinzelt in dem Bodensatz aus Calciumhydroxid.

Kristallstrukturuntersuchung: Lit.^[13] (Col. Nr. 320308, FIZ Karlsruhe). – Ca₂Al₂O₂H₂(C₁₄H₆O₄)₄(H₂O)₅(C₃H₇NO)₇ = C₇₇H₈₃Al₂Ca₂N₇O₃₀ (1720.7); ber. C 53.7, H 4.97, Al 3.13, Ca 4.65, N 5.69, O 27.85; gef. C 53.6, H 4.71, Al 3.17, Ca 4.83, N 5.79, O 28.5.

Einkristalle von Calcium-Aluminium-Purpurinat (4): 1.3 g (10 mmol) AlCl₃ werden zusammen mit 5.2 g (20 mmol) **2** in 90 ml DMF gelöst. Die Lösung wird auf 3–5°C abgekühlt und über eine 1:2:5-Mischung von Calciumoxid, Calciumhydroxid und Calciumcarbonat geschichtet, wobei der Bodensatz nicht aufgewirbelt werden darf. Das Gefäß wird sodann verschlossen. In 1–3 d erstarrt die Lösung über dem Bodenkörper zu einem scharlachrot leuchtenden, steifen Gel. Im Verlauf von 4–6 Wochen wachsen in dem Gel große rhomboedrische Kristalle heran. Gleichzeitig löst sich das Gel auf, und die Kristalle fallen auf den Gefäßboden herab. Nach etwa 6–8 Wochen ist das Gel vollkommen aufgelöst, und die Kristalle können vom Bodensatz aufgelesen werden. Es handelt sich um regelmäßige Rhomboeder mit einer durchschnittlichen Größe von 0.5 × 0.7 × 0.3 mm.

Kristallstrukturuntersuchung: Lit.^[14] (Col. Nr. 320507, FIZ Karlsruhe). – Ca₂Al₂O₂H₂(C₁₄H₆O₅)₄(H₂O)₃(C₃H₇NO)_{8.74} = C₅₆H₃₂Al₂Ca₂O₂₅ · (C₃H₇NO)_{8.74} (1885.7); ber. C 52.51, H 4.99, Al 2.87, Ca 4.26, N 6.51, O 28.71; gef. C 52.1, H 5.03, Al 2.87, Ca 4.31, N 6.51, O 28.8.

Einkristalle von Calcium-Titan(IV)-Alizarinat (5): 4.7 g (25 mmol) TiCl₄ werden gemeinsam mit 12 g (50 mmol) **1** in 90 ml DMF und 1 ml Wasser bei 70°C gelöst. Sodann wird auf 3–7°C abgekühlt. Man schichtet die Lösung 15–20 cm hoch über einen Bodensatz aus reinem, trockenem Calciumoxid, sodann wird das

Gefäß verschlossen. Der Bodensatz darf nicht aufgewirbelt werden. Nach 2–6 Wochen wachsen, ausgehend vom CaO-Bodensatz, große Büschel von Einkristallen in die Lösung hinein. Bei den Kristallen, die sich aus den Büscheln heraustrennen lassen, handelt es sich um tiefrote, gedrungene Stangen rechteckigen Querschnitts. Die Länge kann in Einzelfällen bis zu 2 cm betragen bei einer Dicke von 2–3 mm. Die durchschnittliche Länge beträgt jedoch 3–4 mm bei Dicken um 1 mm. Viele der größeren Kristalle sind innen hohl. – $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_5 = \text{C}_{71}\text{H}_{69}\text{Ca}_2\text{N}_5\text{O}_{28}\text{Ti}_2$ (1616.3): ber. C 52.75, H 4.27, Ca 4.96, N 4.33, O 27.75, Ti 5.92; gef. C 52.92, H 4.04, Ca 5.01, N 4.34, O 27.9, Ti 5.98.

Kristallstrukturuntersuchung von 5: Kristallsystem orthorhombisch; Raumgruppe $Pca2_1$ (29), $a = 22.71(2)$, $b = 14.48(6)$, $c = 26.87(9)$, $V = 8843.1 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$; Restelektronendichte $1.09 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, $R_{\text{gew}} = 0.14$, $R = 0.14$.

- [1] C. Graebe, C. Liebermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1868**, 49–51.
 [2] Vitruvius, *Vitruvii De Architectura Libri Decem*, (Ed.: C. Fensterbusch), Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt, **1981**, Bd. VII, Cap. XIV.
 [3] C. Graebe, C. Liebermann, *Ann. Chem. Pharm.*, Suppl. VII, Heft 3, **1869**, 257–327.
 [4] C. Liebermann, St. v. Kostanecki, *Liebigs Ann. Chem.* **1887**, 240, 245–277.
 [5] A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, 41, 1062–1071.
 [6] P. Pfeiffer, *Liebigs Ann. Chem.* **1913**, 398, 137–161.
 [7] R. Haller, *Melliand Textilberichte* **1938**, 19, 450ff.

- [8] M. Rutishauser, H. E. Fierz-David, *Helv. Chim. Acta* **1940**, 1298–1311.
 [9] S. Hoffmann, *Über die Konstitution des Türkischrotes*, Dissertation, Dresden, **1937**.
 [10] E. G. Kiel, P. M. Heertjes, *J. Soc. Dyers Color* **1963**, 79, 21–27.
 [11] H. Zollinger, *Color Chemistry*, VCH, Weinheim, **1987**, S. 149.
 [12] W. Herbst, K. Hunger, *Industrielle Organische Pigmente*, VCH, Weinheim, **1987**, S. 501.
 [13] C.-H. Wunderlich, G. Bergerhoff, *Z. Kristallogr.* **1993**, 207, 185–188.
 [14] G. Bergerhoff, C.-H. Wunderlich, *Z. Kristallogr.* **1993**, 207, 189–192.
 [15] *International Tables for Crystallography*, Bd. C, Dordrecht Boston, London, **1992**.
 [16] Lit. [11], S. 168.
 [17] B. Hess, S. Grimme, C. H. Wunderlich, in Vorbereitung.
 [18] C.-H. Wunderlich, *Krapplack und Türkischrot. Ein Beitrag zur Chemie und Geschichte der Farblacke und Beizenfärbungen*, Dissertation, Universität Bonn, **1993**.
 [19] E. Vaupel, *Carl Graebe (1841–1927) – Leben, Werk und Wirken im Spiegel seines brieflichen Nachlasses*, Dissertation, Universität München, **1987**.
 [20] Plinius Secundus, Gaius, *G. Plinii Secundi Naturalis Historiae Libri XXXVII*, (Ed.: C. Mayhoff), Leipzig, **1892–1902**, Bd. XXXV, Cap. XLII.
 [21] E. Ploss, *Ein Buch von alten Farben*, Impuls-Verlag Moos, Heidelberg, Berlin, **1962**, S. 30.
 [22] K. Wehlte, *Werkstoffe und Techniken der Malerei*, Otto-Maier-Verlag, Ravensburg, **1985**, S. 170.
 [23] H. Kühn, *Farbmittel, Buchmalerei, Tafel- und Leinwandmalerei. Reclams Handbuch der Künstlerischen Techniken I*, Stuttgart, **1984**, S. 23.
 [24] C.-H. Wunderlich, R. Weber, G. Bergerhoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 598/599, 371–376.

[420/93]