

39. Zur Kenntnis des Mechanismus der Alizarinrotfärbung

von R. Haller.

(11. II. 38)

Das Färben in Alizarinrot wird heute nur für spezielle Zwecke ausgeführt; schon das alte Paranitranilinrot hatte die Stellung des Alizarinrotes geschwächt, die auf Grund von β -Oxynaphtoesäure und ihren Homologen aufgebauten Rottöne haben dieselbe zu einer heute kaum mehr haltbaren gemacht. Immerhin muss heute, wo man glaubt, den Gipfel der Echtheit erklimmen zu haben, mit Nachdruck darauf hingewiesen werden, dass ein sogenanntes „Altrot“, d. h. ein Alizarinrot, das nach den Grundsätzen und Verfahren des 18. Jahrhunderts in höchst komplizierter Weise hergestellt wurde, und das allein den Namen „Türkischrot“ verdient, trotz allem die Spitze der Echtheitspyramide noch besetzt hält.

Die Bildung von Alizarinrot war lange Jahre eifriges Objekt chemischer und koloristischer Forschungen, und es ist erfreulich, dass auch heute das Interesse am komplizierten Werdegang dieses Pigmentes nicht erloschen ist, wohl deswegen, weil sich die gegenwärtige koloristische Welt bewusst ist, noch nicht den Schleier über allen Geheimnissen der Genesis dieser interessanten Färbung gelüftet zu haben. Dass dem so ist, beweist eine Arbeit neuesten Datums von *Hoffmann*, „Über die Konstitution des Türkischrotlackes“¹⁾. Es wird darin versucht, auf Grund von chemischen Untersuchungen zu einem Bild von der chemischen Konstitution des Alizarinrotlackes zu gelangen.

In der vorliegenden Arbeit soll die Frage der Konstitution undiskutiert bleiben, wohl aber soll versucht werden, einen Beitrag zur Kenntnis des Mechanismus der Alizarinrotbildung zu liefern.

Das Verfahren, Alizarinrot zu färben, ist bekannt genug, um hier eingehend behandelt zu werden, wenn auch heute bedauerlicherweise selten mehr praktische Voraussetzungen gemacht werden dürfen. Wir wissen, dass die neuen Verfahren, und um diese handelt es sich, zwar immer noch mit den von alters her bekannten Komponenten arbeiten, dass sich aber inzwischen die Anzahl der Operationen von 17 auf 6 vermindert hat, dank der Möglichkeit, ein integrierendes Hilfsmittel, die Fettsäure, in wasserlöslicher, leicht anwendbarer Form, mit Hilfe von sogenanntem Türkischrotöl, einem Natrium- oder Ammoniumsalz des Schwefelsäure-esters der Ricinolsäure, zu verwenden. Im Gegensatz dazu stand früher das Tournantöl, ranziges Olivenöl dritter Pressung, welches als solches in Form von

¹⁾ Diss. Dresden 1937.

Emulsionen auf die Faser gebracht werden musste. So ist es jetzt möglich, durch Wechsel in der Konzentration der Lösung an Türkischrotöl beliebige und vor allen Dingen bekannte Mengen des Sulforicinatates auf die Faser zu bringen. Die ersten Versuche, Öle durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure löslich zu machen, stammen von *Runge* 1834; sein Ausgangsmaterial war damals Olivenöl. Später wurde vorwiegend das Ricinusöl verwendet, und heute sind unter dem Namen Türkischrotöl Substanzen im Handel, welche auf den verschiedensten Ölen als Basis aufgebaut sind, aber vorzugsweise ihrer Wasserlöslichkeit wegen den mannigfaltigen Zwecken der Textilveredlung dienen. Es hat sich übrigens gezeigt, dass es nicht unbedingt Ricinusöl sein muss, um ein gutes Alizarinrot zu erhalten, denn schliesslich waren gerade die alten, hervorragenden Rot auf Basis von Olivenöl hergestellt.

Wir wissen nun, dass die folgende Operationsfolge erforderlich ist, um zu einem guten Rot zu gelangen.

1. Ölen in einer 10-proz. Lösung von Türkischrotöl und darauffolgendes Trocknen. Vielfach blieb die Ware nun liegen, wurde verhängt oder
2. gedämpft im Schnelldämpfer, um das Verhängen zu umgehen oder abzukürzen.
3. Beizen mit Aluminiumsalzen, Acetat, Sulfat-acetat oder bas. Sulfat.
4. Fixieren der Beize in einer warmen Aufschwemmung von Kreide.
5. Färben in einer Suspension von Alizarin, oft unter Zusatz von Calciumacetat, oder bei hartem Wasser von etwas Essigsäure.
6. Nochmaliges Ölen in 5-proz. Lösung von Türkischrotöl.
7. Dämpfen 1—2 Stunden bei 0,5—0,75 Atü.
8. Avivieren in kochender Seifenlösung.
9. Rosieren, kochen in Seifenlösung unter Zusatz von Zinnsalz.

Das Verhängen bzw. Dämpfen der mit Türkischrotöl imprägnierten Ware bewirkt, je nach der Dauer desselben, eine mehr oder weniger vollständige Spaltung des Öls auf der Faser. Man kann sich davon überzeugen, wenn man so behandelte Gewebe mit Wasser extrahiert; man wird bloss einen Teil des unveränderten Öles zurück-erhalten, der andere, das Spaltungsprodukt, lässt sich nurmehr mit Methylalkohol abziehen, und dieses Extrakt erstarrt, im Gegensatz zum wässrigen Auszug, sehr rasch zu einer festen, seifenartigen Masse von verhältnismässig hohem Schmelzpunkt. Wir haben also nach dem Verhängen bzw. nach dem Dämpfen immer ein Gemisch von unzersetztem Öl, sowie bestimmte Anteile der Spaltungsprodukte des Öls auf der Faser. Derartige Feststellungen wurden seinerzeit schon von *v. Niederhäusern*¹⁾ gemacht; über den Charakter dieser Spaltungsprodukte ist leider nichts bekannt geworden. Für den Fall, dass Ricinusöl als Basis für das angewandte Türkischrotöl gedient hat, dürften wohl polymerisierte Fettsäuren, vielleicht auch Lactone der Ricinolsäure vorhanden sein, wahrscheinlicher ist der erstere Fall.

¹⁾ Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1922, 289.

Auf das Ölen folgt die Behandlung mit den Beizen, deren Hauptkomponente ein Aluminiumsalz ist. Man weiss, dass besonders basische Aluminiumsalze, Sulfat-acetate und vor allen Dingen das Acetat für den Zweck besonders geeignet sind. Das Acetat spaltet sich beim Trocknen in Aluminiumhydroxyd und Essigsäure, wobei das Aluminiumhydroxyd sich als Gel auf der Ware ablagert, eine Beobachtung, die schon sehr früh *Walter Crum*¹⁾ gemacht hatte. Neue, vom Verfasser²⁾ ausgeführte Untersuchungen haben ergeben, dass derartige kolloide Tonerde mit Alizarin schon bei gewöhnlicher Temperatur Alizarate bildet³⁾. Für den Fall der Anwendung von Aluminiumacetat erübrigt sich das sonst nach der Beizoperation eingeschaltete Kreiden, da die Abspaltung der Säure ohnedies schon durch das Trocknen, noch vollständiger durch nachfolgendes Dämpfen, bewirkt wird. Sulfat-acetate und basische Sulfate aber erfordern zur völligen Spaltung die Behandlung mit Kreide, wobei wohl auch schon ein Teil des für die Färbung unentbehrlichen Calciumhydroxyds auf der Faser deponiert wird.

Wir wissen also, dass wir beim Beizprozess bestimmte Mengen unveränderten Sulforicinatates auf der Faser haben, das naturgemäss mit den Aluminiumsalzen zu Aluminiumricinoleaten umgesetzt wird. Ob die Polyracinate ebenfalls mit Aluminiumhydroxyd im ähnlichen Sinne reagieren, ist nicht festgestellt worden. Der Gehalt an Aluminiumricinoleat kann, je nach der Vorbehandlung der Ware, sehr erheblich sein.

Es fragt sich nun, wie im Färbebade diese Aluminiumricinoleate mit dem Alizarin reagieren und ob sie überhaupt zur Alizarotbildung befähigt sind⁴⁾. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse wurden Versuche „in vitro“ vorgenommen.

Schon *Fischli*⁵⁾ hat seinerzeit festgestellt, dass die Anwendung von Ricinusölseife, an Stelle von Türkischrotöl, zu denselben Ergebnissen beim Färben führt. Das beim Beizen mit Tonerde entstehende Aluminiumricinoleat färbt sich beim Färben mit Alizarin schon bei 40° C und schmilzt bei 105° C, welche Temperatur während des Dämpfprozesses besteht, zu einer roten, durchaus seifenbeständigen Masse zusammen.

Fischli hat aber einen Umstand unbeachtet gelassen, dass nämlich bei dieser Rotfärbung des Aluminiumricinoleates in Alizarin eine eigentümliche Spaltung des Ricinoleates insofern stattfindet, als sich sofort, beim Versetzen einer Natriumricinoleatlösung mit Alizarin, violettes Natriumalizarat bildet, dass aber aus dieser violetten Lösung durch Extraktion mit Äther eine der angewandten Menge Ricinusölseife entsprechende Menge Fettsäure erhalten werden kann, neben

¹⁾ Vgl. *Schützenberger*, Farbstoffe, 188 (1870).

²⁾ *Lehne'sche Färberzeitung* 1912, 489.

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1888, 730.

⁵⁾ loc. cit.

kleinen Mengen überschüssigen Alizarins. Lässt man den Äther verdunsten, so krystallisiert der Überschuss des Alizarins inmitten eines öligen Anteiles aus, welcher letzterer durch Extraktion mit Benzin vom Alizarinanteil getrennt werden und als Ricinolsäure identifiziert werden kann.

Verwendet man an Stelle von Natriumricinoleat Aluminiumricinoleat in festem Zustand, versetzt es mit einer methylalkoholischen Lösung von Alizarin und erhält eine Zeitlang im Kochen, so färbt sich das in Methylalkohol schwer lösliche Aluminiumricinoleat langsam rot, und in der Lösung befindet sich ebenfalls Fettsäure, die durch Verdampfen des Methylalkohols und Extraktion mit Benzin von geringen Mengen Aluminiumalizarates getrennt werden kann. Das am Boden des Gefäßes verbleibende, vordem honiggelbe Aluminiumricinoleat ist in eine dunkelrote Masse verwandelt worden, welche, getrocknet, sich im Mörser zu einem roten Pulver ohne jede Plastizität zerteilen lässt.

Weiter wurden Calciumsalze der Ricinolsäure einerseits und der Ricinolschwefelsäure andererseits hergestellt, durch Umsetzung der jeweiligen Metallsalze mit Natriumricinoleat, beziehungsweise mit Natriumsulfuricinat, letzteres unter dem Namen Türkischrotöl bekannt. Man erhält diese Produkte in Form von weisslichen, in Methylalkohol löslichen amorphen Körnern.

Löst man diese Substanzen in Methylalkohol und versetzt mit einer methylalkoholischen Lösung von Alizarin, so färbt sich die Mischung violett. Lässt man die Lösungen eindunsten, so erhält man ein homogenes Gemisch einer öligen Flüssigkeit mit einer dunkelgefärbten festen Substanz. Extraktion mit Benzin gibt im Extrakt reine Fettsäure, zurück bleibt ein schwarzviolett Pulver aus Calciumalizarat bestehend. Das Alizarin hat also das Ricinoleat bzw. Sulfuricinoleat des Calciums gespalten, Alizarat gebildet und die Fettsäure frei gemacht.

Im Färbebad wird sich also derselbe Vorgang abspielen; nach dem Färbeprozess wird man Aluminiumalizarat, Calciumalizarat und freie Ricinolsäure als solche, nicht in chemischer Vereinigung, auf der Faser haben. Wie bekannt, hat das Material nach dem Färbeprozess in Alizarin eine trübe, braunrote Farbe, ohne jede Lebhaftigkeit, genau so gefärbt, wie wenn man in einem Mörser ein Gemisch von gleichen Teilen „in vitro“ hergestellter Aluminium- und Calciumalizarate zu einem feinen Pulver zusammenreibt.

Dass diese Voraussetzungen richtig sind, geht aus folgenden Versuchen hervor: Von einer in 20-proz. Lösung von Türkischrotöl imprägnierten und 1 Stunde bei $\frac{1}{2}$ Atü. gedämpften Ware wurden jeweils Proben in Lösungen von Aluminiumsulfat, Calciumacetat und in einer Lösung, enthaltend ein Gemisch von 2 Teilen Aluminiumsulfat und 1 Teil Calciumacetat, einige Stunden in der Kälte eingelegt.

Man wäscht daraufhin aus und färbt in einer Dispersion von Alizarin erst kalt, dann langsam bis zum Kochen. Man erhält mit reinem Aluminiumsulfat eine gelbrote Färbung, mit Calciumacetat eine rotviolette und im Gemisch von Aluminiumsulfat und Calciumacetat eine solche, welche, was Farbton anbelangt, in der Mitte zwischen denjenigen der vorgenannten steht.

Wäscht man, wohlbemerkt ohne nach dem Färben zu dämpfen, gut aus und erwärmt nun mit Methylalkohol, so löst sich von der Aluminiumsulfatfärbung kaum etwas ab, da Aluminiumalizarat kaum löslich ist. Von der Calciumacetat-Färbung lässt sich mit Methylalkohol, infolge der Löslichkeit des Calciumalizarates in diesem Lösungsmittel, nahezu der gesamte Lack mit violetter Farbe abziehen. Die Aluminium-Calcium-Färbung mit Methylalkohol behandelt, ergibt eine violette Lösung, die infolge der geringen Mengen gelösten Aluminiumalizarates etwas röter ist als das Extrakt der Calciumfärbung, aber unverkennbar blauer als die von Aluminiumalizarat allein. Damit ist der Beweis erbracht, dass die beiden Alizarate nicht eine chemische Verbindung auf der Faser eingegangen sind, sondern in Juxtaposition auf der Faser abgelagert werden. Aluminium-Calcium-Alizarat ist in Methylalkohol unlöslich.

Es standen mir ausserdem Muster aus der Grossfabrikation zur Verfügung, von denen ein Teil nur gefärbt und nicht gedämpft, andere vollständig fertig gestellt waren. Erstere Probe mit Methylalkohol extrahiert gab ein tief gefärbtes, rotviolettes Extrakt, während die zweite, gedämpfte Probe nur eine blass-rosa gefärbte Lösung ergab. Man erkennt schon daraus erstens die Richtigkeit meiner oben geäußerten Anschauung und zweitens, dass der Dämpfprozess in den vor dieser Operation bestehenden Verhältnissen eine tiefgreifende Veränderung veranlasst.

Es wäre nun aber denkbar, dass durch den Dämpfprozess auch die einzelnen Komponenten des Lackes als solche in ihren Eigenschaften verändert würden. Um diese Möglichkeit zu untersuchen, wurde eine Probe wie oben gekennzeichnet geölter Ware in Calciumacetat von 15° Bé. eingelegt, abgepresst und dann getrocknet. Die trockene Probe wurde nun, zur gründlichen Fixierung des Calciumhydroxydes, in eine warme Suspension von Kreide, wie sie für die Fixierung der Beizen üblich ist, eingelegt, gewaschen und in Alizarin gefärbt. Man erhält eine schmutzig rotviolette Färbung, welche an Methylalkohol eine sehr beträchtliche Menge violett gefärbten Calciumalizarates abgibt; die Probe entfärbt sich durch diese Behandlung nahezu. Eine weitere Probe derselben Färbung wurde 2 Stunden bei $\frac{1}{2}$ Atü. gedämpft, davon neuerdings ein Abschnitt mit Methylalkohol behandelt; sie zeigt mit der ersten Probe vollkommen übereinstimmende Löslichkeit, woraus geschlossen werden kann, dass

vor und nach dem Dämpfen unverändertes Calciumalizarat auf der Faser ist.

Es ist damit der Nachweis erbracht, dass die Komponenten des Lackes einzeln im Dampf unverändert bleiben, dass sie dagegen in Juxtaposition, unter gleichen Bedingungen, eine tiefgreifende Veränderung erfahren.

Da wir nun aus diesen orientierenden Versuchen erkannt haben, dass offenbar während des Dämpfprozesses diejenigen Veränderungen der durch die bisherigen Operationen auf der Ware nebeneinander abgelagerten Körper vor sich gehen, welche zu dem ausserordentlich widerstandsfähigen, unlöslichen Lacke führen, so möge vorerst an die Versuche erinnert sein, welche ich seinerzeit durchführte, um die Beziehung von Fettsäure und Alizaraten im Türkischrotprozess zu erkennen¹⁾.

Ich hatte damals gefunden, dass Alizarate sich in den modifizierten Fettsäuren, welche durch den Ölungsprozess und durch die darauffolgenden Operationen auf dem Substrat gebildet wurden, in der Wärme weitgehend dispergiert werden, und dass insbesondere das Aluminium-Calcium-Alizarat durch eine solche Dispergierung den feurigen Ton des Alizarinrotes erst erlangt. Diese Dispergierung konnte unter dem Ultramikroskop verfolgt werden.

Ich habe weiter oben erwähnt, dass es gelingt, aus geölter Ware nach dem Dämpfen mit Methylalkohol ein Fett zu extrahieren, das sich aus dem Türkischrotöl auf der Faser gebildet hat. Auf Grund meiner früheren Arbeiten ist es zweifelsohne vorzugsweise dieses Produkt, welches die Dispersion der Alizarate während des Dämpfprozesses bewirkt. Ich habe mich daher dieses Produktes bedient, um die untenstehend beschriebenen Dispersionsversuche mit den Alizaraten vorzunehmen. Sowohl Aluminiumalizarat als auch Calciumalizarat wurden nach den Vorschriften von *Liechti* und *Suida*²⁾ durch doppelte Umsetzung der jeweiligen Metallsalze mit einer ammoniakalischen Lösung von Alizarin erhalten.

Versetzt man nun eine Probe von Calciumalizarat mit einer gewissen Menge des festen Extraktes aus der gedämpften Ware und erwärmt, bis die Mischung schmilzt, so erfolgt rasche Dispersion des Alizarates. Löst man die erkaltete Mischung in Methylalkohol, so resultiert eine intensiv blauviolette Lösung. Aluminiumalizarat, in derselben Weise behandelt, ergibt eine zwar nur blassrote Lösung. Behandelt man aber eine Mischung von Aluminiumalizarat und Calciumalizarat in der geschilderten Weise, so erhält man mit Methylalkohol eine rein rote, nicht allzu intensiv gefärbte Lösung. Würde es sich um eine Lösung eines mechanischen Gemisches beider Alizarate handeln, so wäre der violette Ton des Calciumalizarates bei der

¹⁾ Koll. Z. 1913, 255.

²⁾ Mitt. Technol. Gewerbemuseums Wien 1885, II.

geringen Löslichkeit des Aluminiumalizarates in Methylalkohol vorherrschend. So zeigt sich aber, dass eine tiefgreifende Veränderung beider Komponenten stattgefunden hat, welche ihre Ursache nur in einer chemischen Reaktion zwischen beiden haben kann. Ein Lösungsversuch mit einem mechanischen Gemenge der beiden Alizarate in Methylalkohol zeigt folgerichtig eine intensive rotviolette Färbung, in welcher der Beitrag des reichlicher in Lösung gegangenen Calciumalizarates sofort als vorherrschend erkannt wird.

Mit dem Resultat dieser Versuche erscheint mir eines der Geschehnisse der Türkischrotfärberei aufgeklärt zu sein. Wir haben aus denselben erkannt, dass die eigentliche Bildung des Lackes, dessen Basis das Aluminium-Calcium-Alizarat darstellt, während des Dämpfprozesses vor sich gehen muss. Alle Operationen, selbst das Färben, welche dem Dämpfen vorausgehen, bezwecken nichts anderes, als auf der Faser alle diejenigen Körper niederzuschlagen, die für das richtige Ineinandergreifen der Vorgänge bei der Bildung des Aluminium-Calcium-Alizarates erforderlich sind. Das zum Entwickeln des Rot unumgängliche Dämpfen bei $\frac{1}{2}$ Atü. schafft diejenigen Bedingungen, bei denen die Vereinigung der beiden Alizarate zum Doppelsalz erfolgt. Sicherlich schmilzt dann die polymerisierte Fettsäure, dispergiert langsam das sich bildende komplexe Alizarat und überzieht damit das Äussere der Faser. Wenn von anderer Seite diese Färbung gewissermassen als „Lackierung“ bezeichnet wird, so ist dieser Vergleich zweifellos nicht so ganz unzutreffend¹⁾. Mikroskopische Untersuchungen, besonders an Altrot, das bekanntlich unter Anwendung ungleich grösserer Ölmengen hergestellt wird, bestätigen diese Auffassung weitgehendst.

Wir haben also den Überzug auf der Faser als feste Lösung von Aluminium-Calcium-Alizarat in den modifizierten Fettsäuren zu betrachten, eine Auffassung, die ohne weiteres einleuchtet, wenn man dieses System „*in vitro*“ darstellt und die geschmolzene Masse auf Glas erstarren lässt. Bei Dunkelfeldbeleuchtung ist die Inhomogenität dieses Pseudofilms mit dem Mikroskop ohne weiteres festzustellen.

Wie der Zusammentritt des Aluminiumalizarates mit dem Calciumalizarat zum Aluminium-Calcium-Alizarat erfolgt, dürfte die nächstliegende Frage sein; ist dieses Problem gelöst, so hat der Türkischrotprozess keine Unbekannten mehr.

Riehen bei Basel, 9. II. 1938.

¹⁾ *Stork*, Praktisches Handbuch des Zeugdruckes, herausgegeben von Dr. *Eduard Lauber*. Leipzig (1902), II, 7—23.