

147. Die Zusammensetzung und Konstitution des Türkischrotes¹⁾

von H. E. Fierz-David und Max Rutishauser.

(16. IX. 40.)

Über die Zusammensetzung und die Konstitution des unter dem Namen „Türkischrot“ bekannten Alizarin-Aluminium-Calciumlackes gibt es eine grosse Reihe von Arbeiten. Die Ersten, welche versuchten, alle drei Komponenten quantitativ zu erfassen, sind wohl *Suida* und *Liechti*²⁾ gewesen. Sie stellten fest, dass das Verhältnis von Alizarin zu Aluminium und zu Calcium das folgende ist:

1 Alizarin, 1 Aluminium, 3 Calcium.

*Saget*³⁾ behauptet dagegen, dass dieses Verhältnis

5 Alizarin, 1 Aluminium, 2 Calcium

sei. Schon früher hatte *Rosenstiel*⁴⁾ angegeben, dass sich das Aluminium zum Calcium wie 2:3 verhalte, ohne dass er das Alizarin in Betracht gezogen hätte. Unter den zahlreichen andern Publikationen erwähnen wir die Studien von *R. Haller*⁵⁾, welcher die geäusserten Ansichten darlegt, ohne dass er sich jedoch in bezug auf eine Formulierung des Lackes äussert.

Das grösste Verdienst gebührt unserer Meinung nach *Hoffmann*⁶⁾, welcher beobachtet hat, dass sich aus den Acetylacetonaten des Calciums und des Aluminiums in wässrigem Pyridin mit Alizarin ein wohlkristallisierter roter Lack herstellen lässt, dessen Zusammensetzung er ermittelt hat. *Hoffmann* kommt in seiner Studie zum Schluss, dass in diesem kristallisierten Lacke eine Verbindung vorliege, welche wie folgt zusammengesetzt ist:

4 Alizarin, 2 Aluminium (als Oxyd), 3 Calcium (als Oxyd), 2 Pyridin, 7 Wasser.

Auf Grund der geltenden Ansichten über die koordinativen Komplexverbindungen schlägt er folgende Formel für diesen Pyridin-Komplex vor (s. S. 1299).

Ohne auf die Richtigkeit dieser interessanten Formulierung an dieser Stelle einzugehen, darf gesagt werden, dass sie nichts über die tatsächliche Zusammensetzung und die Konstitution des auf der Faser erzeugten Türkischrotes aussagt. Auch muss erwähnt werden, dass *Hoffmann* die erhaltenen wohl ausgebildeten Krystalle, die er aus wässrigem Pyridin erhielt, nicht gewaschen hat, weil er befürchtete

¹⁾ Auszug aus der Diss. von Dr. *Max Rutishauser*, Zürich, E.T.H. 1940.

²⁾ Mitteilungen des technol. Gewerbemuseums, Wien 1885.

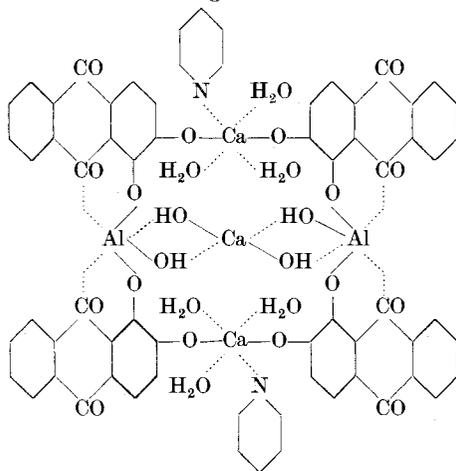
³⁾ Mon. sc. 1883, 1086.

⁴⁾ Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1885, 56; s. a. *Schützenberger*, „Lehrbuch der Farbenchemie“ 1868.

⁵⁾ *Melliand*, 19, 448 ff. (1938); *Helv.* 21, 302, 844 (1938); 23, 466 (1940) etc.

⁶⁾ Diss. T. H. Dresden 1937.

tete, dass sie dabei verändert werden könnten. Wenn man sich aber vor Augen hält, dass sich der Alizarinlack durch ungemeine Beständigkeit auszeichnet, so muss das Verfahren *Hoffmann's* als unstatthaft bezeichnet werden. Wenn er trotzdem bei der Analyse seiner Verbindung Werte erhielt, die mit den von uns gefundenen weitgehend übereinstimmen, so ist das ein glücklicher Zufall.



Unsere Untersuchung ging von der Überlegung aus, dass der unter dem Namen Türkischrot bekannte Alizarinlack eine wohldefinierte chemische Verbindung sein müsse, schon deswegen, weil der Farbton bei richtig hergestellten Färbungen immer der gleiche ist.

Es war demnach gegeben, von einer recht energischen Reinigung der erhaltenen Lacke nicht zurückzuschrecken, weil man nur auf diese Weise zu einer einheitlichen Verbindung gelangen kann. Unsere Arbeitsweise lehnte sich daher an die bei den Schwefelfarbstoffen erfolgreich angewandte Methode an, welche darin besteht, dass man, da die Farblacke sozusagen unlöslich sind, einfach alle Verunreinigungen durch Extraktion entfernt.

Dass man dabei nur solche Lösungsmittel verwenden darf, welche den Lack nicht zerstören, ist selbstverständlich. Als geeignete Lösungsmittel wandten wir Alkohol, Äther, verdünnte Natronlauge und verdünnte Essigsäure an. Durch systematische Reinigung gelingt es ohne Schwierigkeit zu Produkten zu gelangen, welche eine konstante Zusammensetzung haben und in denen sich Alizarin zu Aluminium und zu Calcium verhalten wie:



Dieses Verhältnis ist vollkommen unabhängig von der speziellen Darstellungsart. Das heisst, ob man nach der von *Hoffmann* gewählten Methode mittels der Acetonyl-acetate, oder in blosser Gegenwart von Wasser, oder nach den allgemein bekannten Färbemethoden verfährt, spielt keine Rolle. Wichtig ist jedoch, dass die

beiden Metalle in ionisiertem Zustande vorliegen, auch ist die Gegenwart von Wasser unerlässlich. Wenn man, wie im Versuchsteil angegeben ist, verfährt, dann erhält man immer Produkte, welche die oben angegebenen Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten aufweisen. Ebenso kann man von türkischrot gefärbten Cellulosematerialien, wie schon *Hoffmann* gefunden hat, den Lack mit Pyridin quantitativ extrahieren, und diese Lacke weisen die analoge Zusammensetzung auf.

Wie erwähnt, stellt die komplexe Pyridinverbindung, welche *Hoffmann* beschrieben hat, nicht das wirkliche Türkischrot dar. Dagegen haben wir gefunden, dass es möglich ist, aus diesem krystallisierten Produkte auf einfache Art den wirklichen Türkischrotlack herzustellen.

Wenn man die Pyridinverbindung im Hochvakuum auf 130° erhitzt, dann verliert sie die beiden Pyridinmolekeln und gleichzeitig 5 Molekeln Wasser. Dabei verändert sich die rotbraune Farbe der Verbindung in schwarz. Sie hat nach dieser Behandlung die Zusammensetzung:

4 Alizarin, 2 Aluminium, 3 Calcium (beide Metalle als Oxyde verstanden) und ferner enthält sie noch zwei Molekeln Wasser.

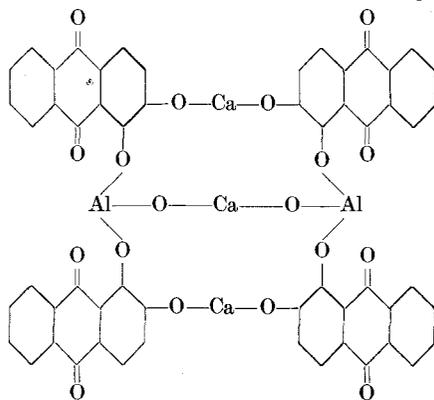
Diesen schwarzen, oder rotschwarzen Lack kann man im Hochvakuum bis auf 600° (!) erhitzen, ohne dass er zerstört würde, wobei scheinbar kleine Mengen unzersetzt sublimieren.

Wird nun dieser schwarze Lack der Luft ausgesetzt, dann nimmt er in kurzer Zeit genau drei weitere Molekeln Wasser auf, wobei die dunkle Nüance in ein schönes und lebhaftes Rot übergeht, welches sich durch nichts von der bekannten Nüance des klassischen Türkischrot unterscheidet. Zerreibt man die Substanz, welche jetzt 5 Molekeln Wasser enthält, im Achatmörser aufs feinste, dann erhält man ein Pigment, welches beim Vergleich mit einer Türkischrotfärbung auf Baumwolle identisch ist. Da dieser Farbstoff weder Pyridin noch irgendwelche andern Beimengungen enthält (z. B. Fettsäuren etc.), darf man daraus schliessen, dass der wahre Türkischrotlack einfach eine Verbindung von Alizarin, Aluminiumoxyd und Calciumoxyd darstellt. Die leuchtende Farbe des Türkischrotes ist demnach als Dispersitätserscheinung aufzufassen. Falls diese Ansicht richtig ist, dann muss der von uns erhaltene Alizarin-Aluminium-Calciumlack ebenfalls höchst dispers sein. Dies ist tatsächlich der Fall, indem beim Versuche, ein *Debye-Scherrer*-Diagramm aufzunehmen, gefunden wurde, dass kein Röntgendiagramm erhalten werden kann, sodass festgestellt ist, dass Kolloidteilchen kleinster Dimensionen vorliegen, wodurch gerade die schöne rote Nüance bedingt ist.

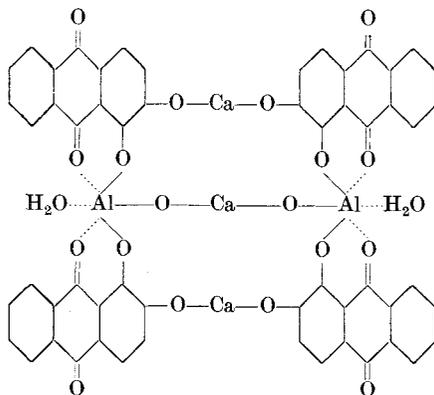
Dieser Befund ist wichtig, weil die Röntgendiagramme *Hoffmann's* als Beweis der wahren Konstitution des Türkischrotlackes aufgefasst wurden. Nach einer Privatmitteilung Prof. *Paul Scherrer's*

ist es aber überhaupt unmöglich, bei derart komplexen und hochmolekularen Gebilden aus dem Röntgendiagramm auf die Feinstruktur einer Verbindung zu schliessen.

Auf Grund unserer Versuche sind wir nun in der Lage, einfache Formeln für die erhaltenen Verbindungen vorzuschlagen. Dabei möchten wir ausdrücklich betonen, dass wir bewusst die einfachsten Formulierungen gewählt haben und die Frage offen lassen, ob sich die Pyridinmolekel und die Wassermolekel nicht auch an anderer Stelle des Komplexes befinden können. Mit andern Worten, wir halten es für durchaus möglich, dass z. B. das Pyridin nicht mit dem Aluminium, sondern mit dem Calcium komplex verbunden ist, und dass die Wassermolekeln sich auch an anderer Stelle des Komplexes befinden können. Unser Vorschlag ist aber der einfachste für eine Formulierung, wobei wir immer von der Annahme ausgehen, dass die Substitutionen möglichst symmetrisch erfolgen.



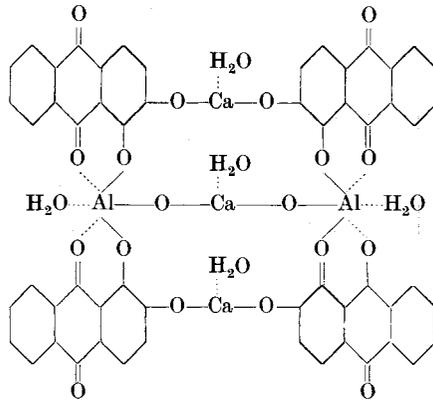
I. Grundform der Alizarin-Aluminium-Calciumverbindung. Unbekannt!



II. Schwarzer komplexer Alizarin-Aluminium-Calciumlack.

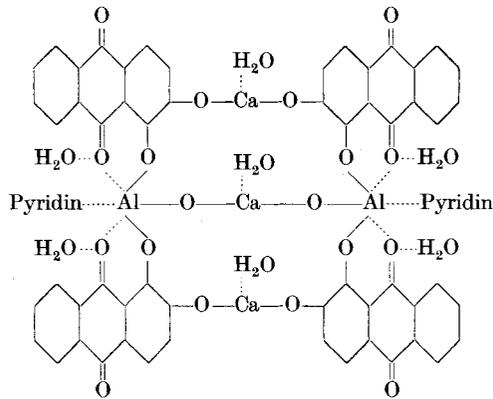
4 Alizarin, 2 Aluminium, 3 Calcium, 2 Wasser (Molekulardispers).

Wird beim Erhitzen auf 600° nicht zerstört.



III. Wahrer Türkischrotlack.

4 Alizarin, 2 Aluminium, 3 Calcium, 5 Wasser.
Molekulardispers — ultrafeinkrystallin.



IV. Komplexe Alizarin-Aluminium-Calcium-Pyridin-Molekel.

4 Alizarin, 2 Aluminium, 3 Calcium, 2 Pyridin, 7 Wasser.

Mit diesen Feststellungen dürfte eine Frage, welche die Chemiker und Koloristen jahrelang beschäftigt hat, zu einem gewissen Abschluss gekommen sein. Es scheint festzustehen, dass ausser Alizarin, Aluminiumoxyd und Calciumoxyd keine andern Bestandteile an der Bildung des Türkischrot beteiligt sind, und dass die bei der Färbung verwendeten Fettstoffe lediglich dazu dienen, um den eigentlichen Lack in feinste Verteilung zu bringen.

Wir haben auch gefunden, dass eine Alizarinrotfärbung, welche erschöpfend mit Alkohol, Äther und Aceton, sowie mit Seife gewaschen wird, ihre Nüance kaum verändert, obschon grosse Mengen von Begleitstoffen von dem gefärbten Material entfernt werden.

Ferner finden wir, dass eine Türkischrotfärbung, welche im Hochvakuum auf 135° erhitzt wird, sehr stark nachdunkelt und schliesslich braun-schwarz wird. Die ursprüngliche lebhaft rote Farbe kehrt aber alsbald beim Liegenlassen an der Luft zurück. Dieser Vorgang entspricht durchaus dem Verhalten des reinen Lackes und ist reversibel. Derartige Farbänderungen sind wohl bekannt. Wir erinnern daran, dass z. B. das bekannte Litholrot R von *Julius* beim Erhitzen im Vakuum ebenfalls stark nachdunkelt, und ferner zeigt der von *Frey*¹⁾ im hiesigen Laboratorium hergestellte Carminlack die gleiche Erscheinung. Dass im übrigen die Nuance eines Produktes sehr stark von dessen physikalischer Beschaffenheit abhängig ist, ist eine bekannte Erscheinung. In dieser Hinsicht verweisen wir auf die verschiedenen Eisenoxydmarken der *I. G. Farbenindustrie A.-G.*, welche unter den Namen: Eisenoxydgelb, Eisenoxydbraun, Eisenoxydrot und Eisenoxydschwarz (viele Marken) Mineralfarben in den Handel bringt, die alle aus Eisenoxyden bestehen, deren Farben von Citronengelb bis Schwarz variieren.

Im Laufe unserer Untersuchung haben wir auch den Mechanismus der sogenannten Avivage (Rosieren) des Türkischrotes studiert. Hier finden wir, dass beim Behandeln der fertigen Rotfärbung mit Zinn(II)-salz bei ca. 125° einfach ein Teil des Calciums durch zweiwertiges Zinn ersetzt wird, wodurch der Farbton etwas gelber und lebhafter wird. Wahrscheinlich bewirkt diese Nachbehandlung eine noch feinere Verteilung des Lackes unter gleichzeitigem Eintritt einer gewissen Menge von Zinn, an Stelle des Calciums. Es gelingt auch an Stelle des zweiwertigen Zinns andere zweiwertige Metalle in den Komplex einzuführen, nicht aber dreiwertige. Dabei zeigt es sich, dass der Farbton des fertigen Lackes weitgehend von dem dreiwertigen Metall bedingt ist und dass das zweiwertige Metall keinen sehr grossen Einfluss auf die Nuance hat. Im Versuchsteil wird darüber einiges berichtet.

Es wurde auch der Alizarin-Eisen(III)-Calciumlack studiert. Dieser hat die ganz analoge Zusammensetzung wie der Aluminium-Calciumlack und kann ebenfalls leicht in schön krystallisierter Form als Pyridinkomplex erhalten werden. Er verhält sich so gleich wie der Aluminiumlack, dass wir auf eine Formulierung verzichten können.

Dagegen gelang es uns merkwürdigerweise nicht, einen analogen Chrom(III)-lack herzustellen, oder vielmehr, trotzdem es ohne weiteres gelang, eine krystallisierte Pyridinverbindung zu gewinnen, zeigten die Analysen, dass dieser Lack eine ganz andere Zusammensetzung aufweist (siehe im Versuchsteil). Warum das Chromion sich abnorm verhält, konnten wir nicht feststellen.

¹⁾ Diss. E. T. H. 1932.

Versuchsteil¹⁾.

Das zur Verwendung kommende Alizarin war ein reines Produkt vom Smp. 289,5° (korr.).

Als Lackbildner wurden chemisch reine Salze verwandt und zwar wurden verwendet die Acetate, Chloride, Nitrate, Sulfate des Aluminiums und des Calciums, sowie Aluminium-Kalium-Alaun. Ein wesentlicher Unterschied konnte bei der Lackbildung nicht beobachtet werden.

Versuch 7.

2,4 g Alizarin
1,3 g Calciumacetat
1,12 g Aluminiumacetat

wurden wie folgt gemischt. Das Alizarin wurde in 15 cm³ 20-proz. Natronlauge gelöst, filtriert und mit den in 100 cm³ Wasser gelösten Calciumacetat und Aluminiumacetat heiss gemischt. Das Aluminiumhydroxyd fällt aus, und man versetzt mit überschüssiger Essigsäure (lackmussauer!) und kocht unter Rückfluss 30 Minuten. Es bildet sich rasch ein schön roter Niederschlag. Dieser wird abfiltriert (eventuell, wenn er zu fein dispers ist, wird er zentrifugiert). Darauf wurde der Niederschlag mit Alkohol, dann mit verdünnter Essigsäure und schliesslich mit Wasser gründlich ausgewaschen. Es gehen dabei weder Alizarin noch Metalloxyde in Lösung.

Über die Analyse dieses Lackes wird weiter hinten berichtet.

Versuch 12.

Dieser Versuch wurde analog ausgeführt, nur wurde an Stelle des Aluminiumacetates, das von der *I. G. Farbenindustrie A.-G.* empfohlene „Beizsalz TR“ verwendet. Dieses ist ein hochbasisches Aluminiumsalz von hohem Gehalt an wirksamer Tonerde²⁾. Auch hier war die Lackbildung nach 30 Minuten beendet.

Um die Lackbildung zu beschleunigen, wurden auch zahlreiche Versuche ausgeführt, bei denen an Stelle von reinem Wasser Mischungen von Alkohol, Äther und Aceton verwendet wurden. Tatsächlich ist bei diesem Vorgehen die Lackbildung meist in 10 Minuten beendet, d. h. man kann aus dem fertig gebildeten Lacke weder mit Wasser noch mit Alkohol einen der Bestandteile extrahieren. Der erhaltene Lack gibt mit Bariumsulfat fein verrieben zuerst einen unansehnlichen Farbstoff, aber beim langen Verreiben in der Kugelmühle entsteht schliesslich ein lebhaft rotes Pulver, dessen Farbton sich stark der klassischen Türkischrotfärbung nähert, ohne diese jedoch ganz zu erreichen. Setzt man jedoch ein Dispergiermittel und etwas Wasser

¹⁾ Die hier wiedergegebenen Daten sind ein kleiner Auszug aus der Diss. von Dr. *Max Rutishauser*, Zürich, E.T.H. 1940.

²⁾ Siehe *Melliand's Textilber.* 20, 216 (1939), *J. Hees*.

hinzu, dann entstehen Färbungen, die sich fast nicht vom Türkischrot unterscheiden lassen. Als geeignete Dispergiermittel fanden wir z. B. Seife, Nekal BX, Peregal, Türkischrotöl, Leinöl u. a. m. Man darf aus diesen Ergebnissen schliessen, dass die feine Verteilung des einheitlichen Calcium-Aluminium-Alizarinlackes für die lebhaft Nuance der Türkischrotfärbung verantwortlich ist.

Krystallisierte Lacke. Wie schon *Hoffmann* (loc. cit.) angegeben hat, löst sich der Türkischrotlack verhältnismässig leicht in Pyridin oder Chinolin auf. Dabei krystallisiert der Lack nach und nach in schön ausgebildeten rhombischen Krystallen aus. Am besten verwendet man ein Pyridin, welches 10% Wasser enthält. Zur Umkrystallisation verwendeten wir die von *Fierz*, *Brassel* und *Probst*¹⁾ beschriebene kleine Extraktionsapparatur, welche es erlaubt, mit wenig Lösungsmittel eine grosse Menge von Substanz umzukrystallisieren. Der Lack löst sich nach und nach ganz auf, wobei in der Lösung die Krystalle gebildet werden. Diese Krystalle haben metallischen Glanz und lassen sich leicht abfiltrieren. Nach dem gründlichen Auswaschen mit Wasser, Alkohol und eventuell mit verdünntem Ammoniak erhält man nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator ein Krystallpulver, welches beim Verreiben im Achatmörser ein hellrotes Produkt ergibt, welches nach der Analyse identisch ist mit dem von *Hoffmann* erhaltenen Komplexlack.

Die Krystalle sind nach der optischen Untersuchung rhombisch und zweiachsig anisotrop. Im polarisierten Lichte erscheinen sie gelb.

Beim Trocknen bei 130° unter einem Drucke von 0,001 mm Quecksilber wird die Substanz zuerst infolge des Entweichens von Wasser und Krystallpyridin herumgewirbelt, und die rote Farbe verändert sich nach und nach in Schwarz.

0,0675 g kryst. Lack wurde bei 130° wie oben angegeben erhitzt. Es wurde festgestellt, dass er dabei 20,38% an Gewicht verloren hatte. Lässt man nun diesen schwarzen vollkommen amorphen Lack an der Luft stehen, dann nimmt er 0,0093 g Wasser auf, das sind 4,5%. Dabei verwandelt er sich in ein hellrotes Pulver, dessen Nuance nach dem Verreiben im Achatmörser nicht von einer Türkischrotfärbung unterschieden werden kann.

Die Elementaranalyse dieser Lacke bereitete zuerst einige Schwierigkeiten, die dadurch behoben wurden, dass der Lack mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd und konz. Salpetersäure aufgeschlossen wurde. Dabei verbrennt das Alizarin vollständig. Die Bestimmung des Stickstoffes, herrührend aus dem Krystallpyridin, bereitete keinerlei Schwierigkeiten. Calciumion und Aluminiumion wurden nach bekannten Methoden bestimmt. Das Aluminiumion als Aluminiumoxyd²⁾ oder als 8-Oxychinolinverbindung³⁾. Das Calciumion wurde als Oxalat gefällt und mit Permanganat titriert.

¹⁾ Helv. **22**, 1350 (1939).

²⁾ *Treadwell*, Analytische Chemie II.

³⁾ Siehe dort.

Folgendes sind die Resultate, die für einen bei 130° unter 0,001 mm getrockneten Lack gefunden wurden.

C 53,64 H 3,15 N — Al 3,80; 3,64; 3,58 Mittel 3,67%
Ca 9,65; 9,71 Mittel 9,68 Asche 22,56%

Auf Grund dieser Resultate und der Trocknungsverluste, resp. der Wasseraufnahme des schwarzen Lackes stellen wir folgende Bruttoformel für den roten Lack auf:

$\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)_4(\text{OH})_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ Ber. C 53,80 H 2,75 N — Al 3,70 Ca 9,61%
Gef. „ 53,64 „ 3,15 „ — „ 3,67 „ 9,68%

Für den aus Pyridin mit 10% Wasser erhaltenen Lack fanden wir folgende Zahlen.

$\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)_4(\text{OH})_4 + 7 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Pyridin}$ Ber. C 54,80 H 3,35 N 1,90 Al 3,48 Ca 8,11%
Gef. „ 55,64 „ 3,18 „ 2,1 „ 3,45 „ 7,89%

Es wurden nun noch Lacke analysiert, die nicht aus Pyridin umkrystallisiert wurden, sondern nur durch sorgfältige Extraktion mit Wasser, verdünnter Essigsäure (0,5-n.), verdünnter Natronlauge (0,5-n.) und darauf mit Wasser und Alkohol und Äther gereinigt wurden. Die Analyse ergab, dass hier ein Lack vorliegt, der gleich zusammengesetzt ist wie jener, der durch Erhitzen des Pyridin-komplexes und Wiederaufnahme von 3 Mol Wasser entsteht.

Gef. C 53,03 H 3,12 N — Al 3,70 Ca 9,46%

Eisen- und Chrom-Calciumlacke des Alizarins.

Die Herstellung des Eisenlackes erfolgte ganz analog zu jener des Aluminiumlackes, nur bildet sich der Eisenlack etwas langsamer. An Stelle des Aluminiumsalzes wurde eine äquivalente Menge eines Eisen(III)-salzes verwendet (Fe(III)-Alaun, Eisen(III)-chlorid, Eisen(III)-acetat u. a. m.).

Der gebildete Eisen-Calciumlack löst sich wie der Türkischrotlack in Pyridin auf. Die erhaltenen rhombischen Krystalle, welche Krystallpyridin enthalten, wurden gewaschen und bei 130° unter 0,001 mm Druck getrocknet. Der violette Lack ging in ein schwarzes Pulver über, welches genau wie der schwarze Aluminium-Calciumlack an der Luft 3 Mol Wasser aufnahm.

$\text{Fe}_2\text{Ca}_3(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)_4(\text{OH})_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ Ber. C 50,66 H 2,82 N — Fe 8,45 Ca 9,24%
Gef. „ 49,14 „ 2,82 „ — „ 8,54 „ 9,19%

Wie man sieht, ist der Wert für Kohlenstoff etwas zu niedrig, was sehr wahrscheinlich der Bildung von Eisencarbid bei der Verbrennung zuzuschreiben ist.

Aus den erhaltenen analytischen Zahlen darf man ohne weiteres schliessen, dass die Konstitution des Eisenlackes ganz gleich ist wie jene des Aluminiumlackes.

Beim Versuche, einen Chromlack herzustellen, fanden wir, dass es nicht gelingt, einen Lack zu gewinnen, der eine analoge Zusammensetzung besitzt, obschon es leicht ist, schöne Krystalle zu erhalten.

Ob dies an der ungenügenden Analysenmethode liegt, können wir nicht entscheiden.

Wir fanden z. B.

Krystallisierter Chrom-Calciumlack: auf 130° unter 0,001 mm Druck erhitzt.

Gef. C 30,48 H 3,52 N — Cr 18,48 Ca 11,48%

Ein roher Lack ergab ganz ähnliche Zahlen, aus denen man keinen Schluss auf die Konstitution und Zusammensetzung des Lackes ziehen darf. Die Zahlen für Kohlenstoff sind viel zu niedrig, jene für Chrom und Calcium zu hoch (Carbidbildung? ?).

Die sogenannte *Avivage*, oder wie der technische Ausdruck heisst, das „Rosieren“ wurde in der Einleitung erwähnt. Im Gegensatz zu der Meinung *Schützenberger's*¹⁾, wonach bei dieser Operation ein Teil des Aluminiumoxyds durch Zinn(II)-oxyd ersetzt werde, finden wir, dass ein Teil des Calciumoxyds durch Zinn(II)-oxyd verdrängt wird.

Versuch: 2,4 g analysereiner Türkischrotlack wurde in feinverteiltem Zustande während einer Stunde mit 25 cm³ destilliertem Wasser und 1,7 g SnCl₂ + 2 H₂O im Bombenrohr auf 160° erhitzt. Die Farbe des Lackes wurde durch diese Behandlung lebhaft gelbrot. Im Filtrate konnte, neben überschüssigem Zinnion, Calciumion qualitativ nachgewiesen werden, dagegen keine Spur von Aluminiumionen. Es ist also durch diese Operation Zinn in den Lack eingetreten unter Verdrängung von Calcium. Damit ist das sogenannte „Rosieren“ chemisch erklärt.

Kochte man dagegen den Türkischrotlack unter Rückfluss unter den sonst gleichen Bedingungen, wie oben angegeben, so wird kein Calcium durch Zinn verdrängt.

Ferner wurde folgender Versuch gemacht.

2,4 g Alizarin
1,12 g Aluminiumacetat
1,70 g SnCl₂ + 2 H₂O

wurden mit 25 cm³ Wasser während 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Der ausgefallene Lack wurde abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen. Es war kein freies Alizarin nachzuweisen. Der erhaltene Lack ist schön gelbrot. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass man im Türkischrot alles, oder einen Teil des Calciumions durch Zinn(II)-ion ersetzen kann. Über die technische Ausführung dieses wichtigen Verfahrens verweisen wir auf die Lehrbücher der Färberei.

Es wurden noch einige Versuche gemacht, um festzustellen, ob man an Stelle der verwendeten zweiwertigen Metalle (Calcium und Zinn), auch andere zweiwertige Metalle bei der Lackbildung verwenden könne. Es wurde nach der gleichen Methode, wie sie bei der Darstellung des Calcium-Aluminiumlackes angewandt wurde, der Beryllium-Aluminiumlack des Alizarins hergestellt. Er konnte aus

¹⁾ Loc. cit.

Pyridin ebenfalls schön krystallisiert erhalten werden (siehe Figur 5). Er ist in der Nuance sehr ähnlich dem Türkischrotlack und krystallisiert aus wässrigem Pyridin oft in der Form von Krystallzwillingen (siehe Figur 6).

Es seien noch folgende komplexe Lacke erwähnt, welche hergestellt wurden:

Al-Ba-Lack	rot-bordeaux
Al-Co-Lack	id.
Al-Cu-Lack	id.
Al-Mn-Lack	id.
Al-Ni-Lack	id.

Die entsprechenden Eisenlacke sind alle violett bis braunviolett, ebenso die Chromlacke, die mehr nach Braun gehen.

Röntgenaufnahmen. Die Röntgenaufnahmen wurden im physikalischen Institute von Prof. *Paul Scherrer* gemacht, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unsern besten Dank aussprechen.

Strahlung	Cu-K, Wellenlänge: 1,539 Å
Belichtungsdauer	2 Stunden
Präparatdicke	0,8 mm
Kammerradius	29 mm (Filmdicke 0,3 mm)

1. Al-Ca-Lack: Breite Interferenzringverbreiterung, wohl wegen der ausserordentlich feinen Verteilung des Pulvers.

2. Fe-Ca-Lack. Viel stärkeres Streulicht als bei 1. Neben einem stärkeren Interferenzring bei 12,40 sind noch einige schwächere Interferenzringe zu sehen.

3. Cr-Ca-Lack: Starkes Streulicht, das den Film gleichmässig schwärzt. Keinerlei Interferenzringe.

Herr Prof. *P. Scherrer* schreibt uns zu diesem Befunde wie folgt: „Diese Lacke sind alle amorph bis sehr fein krystallin, wobei die Krystalle von der Dimension von Kolloidteilchen sein müssen.“ Auffallend ist es, dass sich hier der Chrom-Calciumlack ebenfalls anders verhält als der Aluminium-Calcium- und der Eisen-Calciumlack.

Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse.

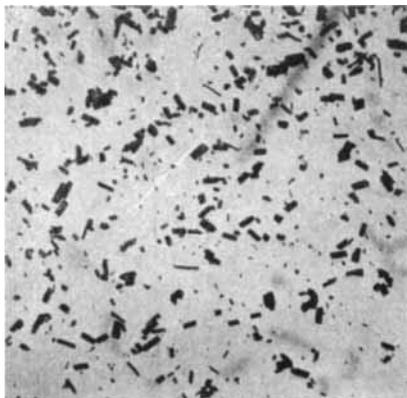
1. Das sogenannte Türkischrot ist ein Komplex, welcher Alizarin, Aluminium und Calcium im Verhältnis von 4:2:3 enthält. Andere Stoffe scheinen darin nicht vorhanden zu sein.

2. Man kann diesen Komplex einfach dadurch erhalten, dass man die drei Komponenten (die Metalle in ionisierter Form) in wässriger Lösung längere Zeit kocht. Dabei verschwinden alle drei Komponenten.

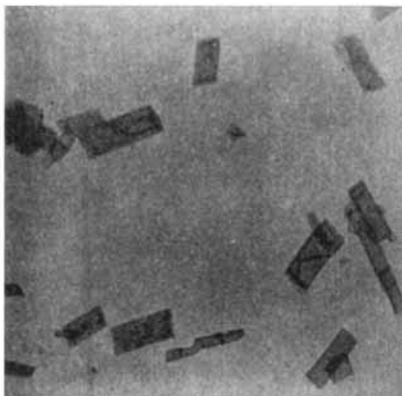
3. Man kann diese Komplexe (Aluminium-, Eisen-, Chrom-Komplex) leicht aus wässrigem Pyridin krystallisieren, wobei ein Pyridinkomplex entsteht.

4. Durch Erhitzen dieses Pyridinkomplexes im Hochvakuum auf 130° entweicht das Pyridin und alles Wasser bis auf zwei Molekeln, welches so fest gebunden ist, dass es auch bei 600° nicht ausgetrieben

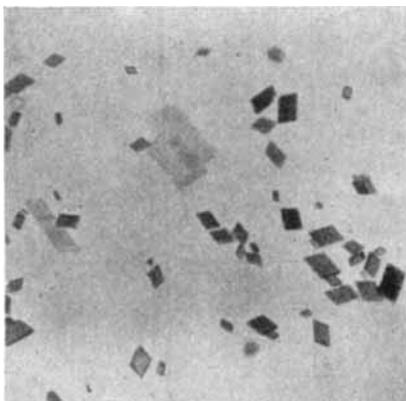
Mikrophographien.



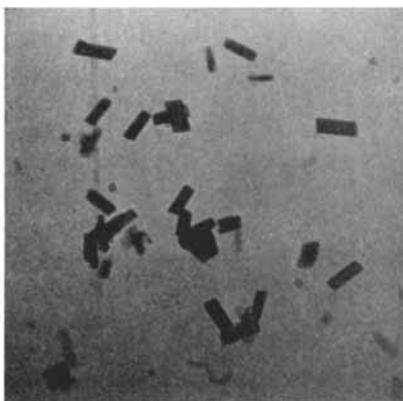
1. Al-Ca-Lack aus trockenem Pyridin, 150fach
(Film: Agfa Chroma Isolar).



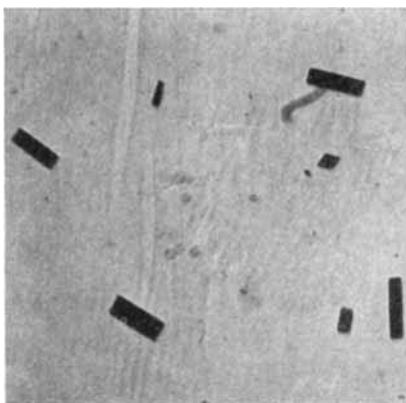
2. Al-Ca-Lack aus Pyridin mit 10% H₂O, 450fach
(Film: Agfa Isopan F).



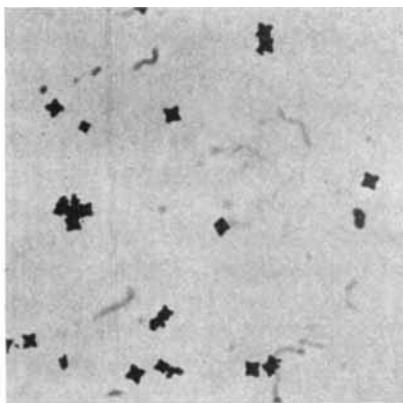
3. Fe-Ca-Lack aus trockenem Pyridin, 450fach
(Film: Agfa Isopan F).



4. Cr-Ca-Lack aus trockenem Pyridin, 450fach
(Film: Agfa Isopan F).



5. Al-Be-Lack aus trockenem Pyridin, 450fach
(Film: Agfa Chromo Isolar).



6. Al-Be-Lack aus Pyridin mit 20% H₂O, 150fach,
Zwillingbildung! (Film: Agfa Chromo Isolar).

wird. Die so erhaltenen Komplexe sind schwarz. Beim Liegen an der Luft nehmen sie genau drei Molekeln Wasser auf und geben den eigentlichen Farblack, der auch auf der Faser sehr wahrscheinlich diese Zusammensetzung hat.

5. Die bei der Türkischrotfärberei verwendeten Fettsubstanzen haben sehr wahrscheinlich lediglich die Aufgabe, zuerst die Metalloxyde als Seifen auf der Faser zu fixieren und nachher den Lack in feinste Dispersion zu bringen. Nachher scheiden sie aus dem Komplex aus, der nur aus Alizarin, Aluminiumoxyd, Calciumoxyd und Wasser besteht, und zwar in dem unter 1 angegebenen Verhältnisse.

6. Man kann in diesen Lacken das Calcium durch andere zweiwertige Metalle ersetzen, wobei sich die Farbe nur unwesentlich ändert. Ausschlaggebend für den Farbton ist das dreiwertige Metall (Al, Fe, Cr).

7. Bei der Avivage des Türkischrotes mit Zinn(II)-chlorid wird ein Teil des Calciums, aber nicht des Aluminiums, durch Zinn(II)-oxyd verdrängt.

Zürich, Chem.-Techn. Laboratorium der E.T.H.

148. Zur Kenntnis der Triterpene.

(54. Mitteilung¹).

Über Lupenal und Lupenalol, sowie deren weitere Umwandlungen

von L. Ruzicka und G. Rosenkranz.

(16. IX. 40.)

Vor einiger Zeit²) beschrieben wir die Oxydation von Lupeolacetat bzw. Benzoat mit Selendioxyd in Benzollösung, wobei unter Ersatz zweier Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom Ester der von uns „Keto-lupeol“ genannten Verbindung entstanden. Die Anwesenheit der Ketogruppe konnte durch Oximbildung nachgewiesen werden. Ferner enthielt das Absorptionsspektrum im Ultraviolett die für eine Ketogruppe charakteristische Bande, sowie den ansteigenden, bis ungefähr 2300 Å reichenden Ast des wohl einer α,β -ungesättigten Ketogruppe zukommenden Maximums. Das Keto-lupeolacetat konnten wir jetzt in besserer Ausbeute und in wesentlich kürzerer Reaktionsdauer nach Ersatz des Benzols durch Eisessig als Lösungsmittel bei der Oxydation erhalten. Das nochmals unter sorgfältigen Bedingungen in alkoholischer Lösung aufgenom-

¹) 53. Mitt. Helv. **23**, 144 (1940).

²) Helv. **22**, 778 (1939).