

107. H. Caro, C. Graebe und C. Liebermann: Ueber Fabrikation von künstlichem Alizarin.

(Englisches Patent, datirt den 25. Juni 1869.*)

Unsre Erfindung ist eine Verbesserung der von Carl Liebermann und Carl Gräbe unter dem 18. November 1868 (No. 3850) patentirten Erfindung, welche die Darstellung künstlichen Alizarins auf die Wirkung kaustischer Alkalien auf Bibrom- und Bichloranthrachinon gründet. Wir haben gefunden, dass man zu dem gleichen Resultat gelangt, wenn man in obigem Process Schwefelsäure an Stelle des Chlors oder Broms anwendet. Man erhält so Anthrachinonsulfosäuren, welche, mit kaustischen Alkalien erhitzt, Alizarin liefern.

Zwei verschiedene Prozesse sind in dem obenerwähnten Patent zur Gewinnung gebromter und gechlorter Anthrachinonderivate angegeben:

1) Unterwirft man Anthracen der Einwirkung oxydirender Mittel und behandelt das so gewonnene Anthrachinon mit Brom oder Chlor.

2) Behandelt man zunächst Anthracen mit Brom und Chlor und unterwirft das Product einem Oxydationsverfahren, bei dem man Bibrom- oder Bichloranthrachinon erhält.

In ähnlicher Weise erhält man die Anthrachinonsulfosäuren, deren specielle Darstellung folgende ist:

a) Ein Gewichtstheil Anthrachinon wird mit drei Gewichtstheilen Schwefelsäure (von 1,848 spec. Gew.) in einer Retorte auf ungefähr 260° C. erhitzt, bis die Mischung kein Anthrachinon mehr erhält, was man daran erkennt, dass eine Probe sich klar in Wasser löst. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, vom Gyps abfiltrirt und die Lösung mit kohlensaurem Kali versetzt, bis aller Kalk ausgefällt ist. Die klare Lösung wird zur Trockne abgedampft.

b) Ein Gewichtstheil Anthracen wird mit vier Theilen Schwefelsäure (von 1,848 spec. Gew.) während einiger Stunden auf ungefähr 100° erhitzt, dann steigert man die Temperatur auf 150° und erhält sie eine Stunde auf derselben. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit ungefähr dem dreifachen Gewicht Wasser und fügt auf einen Theil des angewandten Anthracens zwei bis drei Theile Braunstein hinzu. Das Ganze wird einige Zeit gekocht. Um den Process sicher zu vollenden, kann man die Mischung concentriren oder selbst bis zur Trockne abdampfen. Die Schwefelsäure wird mit Kalk neutralisirt, durch einen Ueberschuss das gelöste Mangan gefällt und zu dem Fil-

*) Perkin hat einen Tag nach uns (den 26. Juni 1869) die unter a beschriebene Methode zur Darstellung von künstlichem Alizarin in England gleichfalls patentirt.

trat kohlensaures Kali oder Soda gesetzt, bis aller Kalk ausgefällt ist. Die klare Lösung wird eingedampft. *)

Die so nach 1) oder 2) erhaltene Salzmasse wird mit ihrem doppelten bis dreifachen Gewicht festen Aetzkalis oder Natrons in wenig Wasser gelöst und auf 180 bis 260° C. während einer Stunde oder so lange erhitzt bis eine in Wasser gelöste Probe, mit Säure übersättigt, einen reichlichen Niederschlag von Alizarin giebt. Man löst alsdann die Gesamtmasse in Wasser, versetzt mit Säure, sammelt das ausgeschiedene Alizarin auf einem Filter und süsst mit Wasser aus. **)

An Stelle von Mangansuperoxyd können andere Oxydationsmittel, wie Bleisuperoxyd, Chromsäure, Salpetersäure, benutzt werden, wendet man Chromsäure an, so muss man den nicht reducirten Theil derselben vor dem Kalkzusatz durch schweflige Säure zu Chromoxyd verwandeln. Bei Anwendung von Salpetersäure dampft man das Oxydationsgemisch so weit ab, bis die Salpetersäure zum grössten Theil verjagt ist.

208. C. Rammelsberg: Ueber die Stellung des Thalliums in der Reihe der Elemente.

Es ist schwer, die Stelle des Thalliums in der Reihe der Elemente zu bestimmen. Ist es ein Alkalimetall oder reiht es sich naturgemässer dem Blei oder einem anderen zweiwerthigen Metalle an?

Trotzdem das Thallium selbst mehr dem Blei als dem Kalium gleicht, ist sein Hydroxyd doch ein wahres ätzendes Alkali und die Salze, welche dasselbe mit den Säuren bildet, sind nur den Salzen der übrigen Alkalien, vor allen aber den Kaliumsalzen vergleichbar. Zwar unterscheiden sie sich von denselben durch ein sehr grosses V.-G. und im Allgemeinen durch geringere Löslichkeit in Wasser, allein sie sind ihnen isomorph, und dies ist jedenfalls eine sehr wichtige Thatsache. Schon durch mehrfache Beobachtungen festgestellt, ist sie kürzlich durch die Arbeit von Lamy und Descloizeaux in grösserem Umfange bestätigt worden, und ich habe noch in der

*) Die wissenschaftliche Ausarbeitung der aus Anthracen und aus Anthrachinon entstehenden Sulfosäuren behalten wir uns für eine spätere ausführliche Publikation vor. G. & L.

**) Bei dem Schmelzen der Anthrachinonbisulfosäuren mit Kali nimmt die Masse zunächst eine schön blaue Farbe an, welche erst bei höherem Erhitzen in die violette Farbe des alizarinsauren Kalis übergeht. Diese blaue Färbung rührt von dem Kalisalz einer in Wasser löslichen Sulfosäure her, die wir in Uebereinstimmung mit Perkin als $C_{14}H_6 \begin{cases} O_2'' \\ SO_3H \\ OH \end{cases}$ zusammengesetzt ansehen. Wir behalten uns auch hierüber genauere Angaben vor.