

Neutralisation des Tellursalzes und bei einem bestimmten Grade der Sättigung stattfindet.

3) Phosphoralkohol bewirkt die Ausscheidung eines anfangs weissen, nach längerer Zeit sich schwärzenden Niederschlags; eine Wirkung, die von diesem Reagents immer bei denjenigen Metallsalzen stattfindet, welche vom Phosphor reducirt werden *).

VI. *Versuche über das Alizarin, oder den Farbstoff des Krapps; von Prof. Zenneck in Hohenheim.*

Die Untersuchungen, welche über den Krapp und sein rothfärbendes Princip in neuern Zeiten gemacht worden sind, stammen hauptsächlich von Bucholz, John, Kuhlmann und Robiquet in Verbindung mit Colin. Es ist aber dieser färbende Stoff von den drei ersten Chemikern nicht rein ausgeschieden worden. Vielmehr fand sich derselbe bei den von Bucholz **) erhaltenen Producten an mehreren Materien und zwar an Zucker, Gummi, Harz und Extractivstoff gebunden; eben so war auch der von John ***) erhaltene ponceaurothe Stoff wahrscheinlich noch mit Harz in Verbindung, und ohne Zweifel enthielten sein süßes Extract und sein rothbraunes wachsartiges Fett wohl noch viel von dem färbenden Princip; und was Kuhlmanns †) Analyse betrifft, so war der Niederschlag, den er durch Behandlung des Wasseraus-

*) Beim Abschreiben der Notiz über die Metalle, welche durch Phosphor aus ihren Auflösungen reducirt werden, s. a. a. O. S. 504., ist das Tellur übersehen worden.

**) Dingler, polyt. Journal, XXII. p. 61. Bucholz Taschenbuch für Scheidekünstler. 1811.

***) Dingler, XXII. p. 62. John, chemische Schriften. 1813.

†) Dingler, polyt. Journ. XIII. p. 232.

zugs mit Schwefelsäure, Alkohol und kohlensaurem Kali bekam, und den er, weil er sich ihm rothbraun krystallisirt hatte, für den eigentlichen Farbestoff hielt, durchaus nicht dieser, sondern höchst wahrscheinlich eine Verbindung von Extractivstoff mit etwas Farbestoff und Kali. Uebrigens bereitete seine Analyse, so falsch auch die Ansicht von dem durch Schwefelsäure erhaltenen Niederschlag war, doch die Auffindung des reinen färbenden Principis vor. Denn Robiquet und Colin *) benutzten die Anwendung der Schwefelsäure bei ihren Untersuchungen; nur schlugen sie nicht den Wasserauszug, sondern die Auflösung des Alkohols mit jener Säure nieder, und bemerkten ohne Zweifel bei einer starken Trocknung des erhaltenen Niederschlags, dafs sich auf dem getrockneten Pulver, rothgelbe nadelförmige Krystalle angesetzt hatten. Sie unterwarfen nun eben dieses Pulver einer weitem Sublimation, und erhielten dann wenigstens so viel Krystalle, dafs sie damit einige Versuche über ihr Verhalten zu verschiedenen Materien machen und vorläufig beweisen konnten, dafs der auf diese Art von ihnen ausgeschiedene Stoff das reine färbende Princip sey. Noch sind aber ihre Untersuchungen über diesen Stoff, den sie einstweilen *Alizarin* nennen, ihrer eignen Erklärung zufolge, nicht geschlossen **), und es steht also zu erwarten, was sie bei der weitem Verfolgung dieses für die Färbekunst so wichtigen Gegenstandes uns weiterhin darüber liefern werden.

Um indessen von der Richtigkeit der bisherigen Forschungen dieser beiden Chemiker überzeugt zu werden,

*) Dingler, polyt. Journal, XXII. p. 61. Journ. d. Pharmacie, 1826. Geiger, Magazin für Pharmacie, 1826, Oct. p. 61.

**) Ein weiteres ist in einem Aufsatz im *Bulletin de sc. math. phys. et chim.* 1827, Sept. p. 195., herausgekommen, und daraus im Auszuge mitgetheilt in Erdmann's Journal d. techn. und ökonomischen Chimie, 1827, Heft 1. p. 96., worüber ich am Ende ein Paar Bemerkungen beifügen werde. (Siehe H.)

und um die Natur dieses neuen vegetabilischen Stoffs durch eigene Untersuchungen kennen zu lernen, habe ich theils verschiedene Mittel seiner Darstellung *) angewandt, theils seine wichtigsten Verhältnisse zu verschiedenen Materien zu bestimmen gesucht, und ich fand folgendes.

A. Versuche über verschiedene Methoden der Ausscheidung.

1. Getrocknetes Krappmehl wurde in einer Retorte zu trockner Destillation **) mit mäfsig starkem Feuer behandelt; es zeigten sich aber keine Nadeln in dem Hals der Retorte, oder auf der Oberfläche des Mehls, wie es bei einer ähnlichen Behandlung des Gallusmehls zur Erhaltung von Gallussäure der Fall ist, sondern nur einiges empyreumatisches Oel, das Lackmuspapier röthete. Besser war der Erfolg, als ich zur unmittelbaren Sublimation von dem gleichen Krappmehl eine Portion noch feiner pulverisirte, beutelte und auf ein Uhrglas ***) brachte, über dem ein Trichter gesetzt war, und das mit einer Lampe nach und nach erhitzt wurde. Alsdann erschien auf der Oberfläche des Pulvers ein Anflug von kleinen gelbrothen Nadeln; aber die erhaltene Menge war sehr unbedeutend, und der schwarz gewordene Rückstand sehr viel.

*) In der Versammlung der Naturforscher und Aerzte in München zeigte ich letzten Herbst den aus dem Alkohol durch Schwefelsäure erhaltenen braunen Niederschlag und das sublimirte Alizarin.

**) Hierbei erhielt ich nur Kohlenoxyd mit Kohlenwasserstoff und Kohlensäure, einen Theer mit Essigsäure und einen kohligen Rückstand, dessen Asche mit Salzsäure aufbrauste, und bei der Digestion damit Kieselerde zurückliefs.

**) Zu diesen und den nachfolgenden Sublimirproben gebrauchte ich anfangs einen Tiegel nebst Trichter; es verbrannte aber dabei zu viel von dem Pulver. Besser ging der Procefs bei einem etwas concaven Eisenblech oder einem flachen Uhrglas, auf welches ein anderes durchbohrtes Uhrglas gesetzt wurde. Auch fand ich, dafs die Erwärmung nur nach und nach steigen darf.

2. Ein Pfund Krappmehl wurde mit kaltem Wasser eingeweicht und auf einem Sehtuch ausgedrückt, das durchgelaufene Wasser auf ein Filter gebracht, und das ausgedrückte Mehl mit Alkohol in der Sonne hingestellt. Das filtrirte bräunlichgelbe Wasser kam nach dem Abdampfen gleichfalls mit Alkohol in die Wärme, und es wurde dann die Tinctur mit verdünnter Schwefelsäure niedergeschlagen und der erhaltene Niederschlag zur Sublimiren gebracht; ich erhielt aber kein Alizarin; als ich nun den trocknen Rückstand im Filter unmittelbar nach seiner Trocknung auf dem Uhrglas erhitze, so erschien dieser Stoff zu meiner Verwunderung. Nach einigen Tagen sonderte ich die Masse des Krappmehls von dem Alkohol ab, dampfte diese rothbraune Tinctur bis auf $\frac{1}{4}$ ein, versetzte sie mit verdünnter Schwefelsäure *) und sublimirte den getrockneten Niederschlag; die Ausbeute dabei war verhältnißmäfsig die grösste. Endlich kochte ich den ausgedrückten Rest von Krappmehl mit Wasser und behandelte sowohl das erhaltene braune Wasser nach seiner Abdampfung, als den ausgedrückten Rückstand mit Alkohol und Schwefelsäure. Das Pulver von jenem lieferte mir nun bei der Sublimationsprobe nichts bemerkbares; hingegen das letztere eine ziemliche Menge, wenn schon weniger als das von der frühern Tinctur.

Bei diesen Versuchen untersuchte ich auch zugleich das schwefelsaure Wasser des Niederschlags von der Tinctur und den kohligen Rückstand des braunen Pulvers, aus dem sich das Alizarin sublimirt hatte. Jenes gelblichbraune Wasser wurde bei dem Abdampfen grün-

*) Ohne Niederschlag durch Schwefelsäure gelang die Sublimation mit der Tinctur nicht, wahrscheinlich, weil das Alizarin von den damit verbundenen Stoffen der Auflösung zurückgehalten wurde. Anders verhält sich eine reine Auflösung des Alizarin in Alkohol.

**) Dieses Pulver zog aus der Luft Feuchtigkeit an, und enthielt also Extractivstoff.

lich und zuletzt braun; Alkohol schied daraus einen süßen bitterlichen Saft, der mit Hefe gährte (Zucker), und der andere Theil (der Rückstand) eingetrocknet und zur Asche verbrannt, lieferte mit Wasser eine Auflösung, bei der Platinauflösung das Daseyn von Kali bewies, und mit Salzsäure eine Verbindung, welche Eisenoxyd enthielt. Der kohlige Rückstand aber löste sich als Asche meistens in Wasser auf und verrieth dann das Daseyn von Kalk. — Erscheinungen, aus denen sich schliesen läßt, daß das Alizarin an Zucker, Extractivstoff, Kali, Eisenoxyd und Kalk in dem Krapp gebunden seyn mag.

3. Um zu sehen, ob eine dem Gebrauch des Alkohols vorangegangene *Gährung* die Ausscheidung des Alizarin befördere, brachte ich $\frac{1}{2}$ Pfund Krappmehl zur Gährung, filtrirte und behandelte den Rückstand mit Alkohol und Schwefelsäure. Das Ergebnis der Sublimation sprach für jene Meinung. Noch behandelte ich 2 Unzen Mehl mit kaltem, und dann mit kochendem Wasser, filtrirte die letzte Auflösung und theilte sie in zwei Parthieen, wovon ich die eine ungegohren weiter auf Alizarin untersuchte, die andere aber vorher in Gährungszustand versetzt hatte, und dann auf gleiche Art prüfte. Bei jener Parthie erschien nur sehr wenig, bei dieser hingegen viel Alizarin, als ich das eine und das andere Pulver zum Sublimiren unmittelbar angesetzt hatte, so daß sich demnach das Obige bestätigte.

4. Da die Schwefelsäure (nach 2.) das Alizarin aus manchen Verbindungen reißt, so digerirte ich eine Portion feingepulvertes Krappmehl unmittelbar mit verdünnter Schwefelsäure, wusch den filtrirten Rückstand aus und sublimirte davon unmittelbar nach dem Trocknen. Ich erhielt zwar nicht sehr viel gefärbte Nadeln, aber doch mehr, als wenn ich ein solches Mehl ohne diese Vorbereitung behandelte.

5. Vorläufige Proben, die ich mit Aetzkalien und kohlelsauren Kalien in Bezug auf Krappmehl gemacht hatte,

und bei denen ich eine mehr oder weniger dunkelrothbraune oder violette Auflösung erhielt, veranlaßten mich mit Aetzammonik, kohlensaurem Ammoniak und Aetzkali theils kalte, theils heiße Auszüge zu machen, und dieselben theils unmittelbar, theils nach den Niederschlägen mit Schwefelsäure zum Sublimiren zu bringen. Ich erhielt aber schon an diesen Auszügen einen beim Eindampfen zu dunkelbraun gewordenen Syrup, und die Niederschläge zogen bei dem Trocknen zu leicht Feuchtigkeit an sich (wie es bei den Pflanzenextracten bekanntlich häufig der Fall ist), als daß ich mir ein gutes Resultat von dieser Methode versprach. Und ich hatte mich auch nicht getäuscht, denn ich bekam bei den Sublimationsversuchen der oft sehr hart gewordenen Pulver entweder gar nichts, oder höchst wenig, weil der größte Theil davon ein der Humussäure ganz ähnlicher Extractivstoff war.

6. Befriedigender war endlich für mich die Behandlung mit Schwefeläther. Ich digerirte damit eine Portion von dem früher mit Schwefelsäure digerirten Krappmehl (nach 4.), und setzte den abdestillirten und getrockneten hellbräunlichroth aussehenden und in der Wärme schmelzenden Auszug auf das Sublimirglas, ohne noch einmal Schwefelsäure zu einem Niederschlag angewandt zu haben. Bald erhoben sich bei untergebrachter Lampe aus der schwarzen schmelzenden Masse unter fast wachsartigem Geruch gelblichte Dämpfe, und es setzten sich sowohl am obern, als untern Glase schöne rothgelblichte Nadeln in weit kürzerer Zeit an, als es bei der Sublimation eines frühern alkaligen Niederschlags der Fall war. Außer diesem Versuch mit Krappmehl, das vorher mit Schwefelsäure behandelt worden war, machte ich noch aus *a*) pulverisirtem Holz und *b*) pulverisirter Rinde desselben atheniensischen Krapps, ohne vorangegangenes Auswaschen mit Wasser und Schwefelsäure, unmittelbare Auszüge mit Schwefeläther, und erhielt bei der nachherigen

unmittelbaren Sublimation des abdestillirten Rückstandes $\frac{1}{2}$ Proc. Alizarin.

Aus diesen ersuchen über die verschiedenen Ausscheidungsmethoden folgt nun, daß man das Alizarin zwar wohl unmittelbar durch Sublimation erhalten kann, daß aber der vorangehende Gebrauch des Alkohols, und noch mehr der von dem Aether besser zum Zweck führt, daß man auch bei dem Gebrauch von Alkohol (mit Nutzen die Gährung des Krappmehls vorausschicken kann, und daß bei dem Alkoholgebrauch die Schwefelsäure zum Niederschlag anzuwenden ist, während bei einem Auszug durch Aether jene entbehrt oder vorangeschickt werden kann.

Wendet man aber auch die vortheilhafteste Methode an, um das Alizarin rein auszuziehen, so darf man nach Schätzungen, die ich mit einigen Auszügen gemacht habe, wahrscheinlich auch bei dem Gebrauch des besten Krappmehls auf nicht mehr als $\frac{1}{2}$ bis 1 Proc. trocknen Mehles rechnen. Auch lieferten mir wirklich 60 Gran von dem holzigen Theil atheniensischen Krapps bei der Extraction durch Aether, bis dieser kaum noch gelb geworden war, und bei der Sublimation des Extrahirten, nicht mehr als 0,4 Gran Alizarin.

B. Physische Eigenschaften des Alizarin.

Das reine sublinirte Alizarin zeigt folgende Erscheinungen:

1. *Gesichterscheinungen.* Wird das bräunliche Pulver, das man entweder vermittelst Alkohol und Schwefelsäure erhalten hat, oder das rothbräunliche, welches der Aether lieferte, nach und nach auf der Sublimirfläche unter einem nahe aufliegenden durchbohrten Deckel erhitzt, so erscheinen gelbliche Dämpfe, und es setzen sich an beiden Flächen *rothgelbe*, stark glänzende und durchscheinende Fäden und Nadeln an. Ist aber der Sublimirdeckel ein hoher Trichter, an welchen man das

Alizarin durch verstärkte Hitze hinauftreiben will, so erscheint an diesem nur ein wenig *in's Orange gelbe* ziehendes Pulver, das keinen Glanz zeigt. Sammelt man übrigens dieses Pulver zu einem Haufen, so erhält dieser eine rothgelbe Farbe.

2. *Geruch*. Bei der Erwärmung des Alizarin, und noch mehr bei seiner Sublimirung aus dem Pulver erscheint ein eigenthümlicher, nicht unangenehmer Geruch, der sich dem aromatischen nähert, und bald an den Geruch des Benzoësäure-Dampfs, bald an den des Jods erinnert. Einen wachsartigen Geruch nahm ich nur bei seiner Sublimation des Aetherauszugs wahr, und einen fettartigen nur hie und da bei den Alkoholauszügen, was wahrscheinlich wohl von den damit aufgelösten entsprechenden Stoffen herkam.

3. *Geschmack*. Das reine Alizarin schmeckt deutlich bitterlichsauer, wiewohl nicht sehr stark.

4. *Gefühlserscheinungen*. Die Krystallnadeln sind 4seitig, meistens sehr fein und haar- oder wellenförmig gruppirt, weich, biegsam, leicht an andere Körper anhängend und glatt, sinken in dem Wasser nieder (sind also spec. schwerer als dieses), sintern bei Erwärmung zusammen, ohne jedoch einen liquiden Körper zu bilden, und flattern bei verstärkter Hitze in geschlossenem Raum in der Form eines Staubs oder Dampfs umher, während auf der Fläche des Glases schwärzliche Flecken zurückbleiben. Die Temperatur, bei der das Alizarin zusammensintert und sich dann sublimirt, übersteigt um etwas die Hitze von kochendem Rapsöl; denn als ich in solchem eine Glasröhre mit Alizarin behandelte, so erhoben sich kaum einige Nadeln vom Alizarin in der Glasröhre.

C. Verhalten zu verschiedenen, meistens organischen Flüssigkeiten.

1. *Wasser* löst kalt fast nichts *) vom Alizarin auf, und kochendes nur sehr wenig; denn, um nur 1 Gran davon nach und nach zur Auflösung zu bringen, mußte ich ungefähr 1 Pfund Wasser damit kochen. Bei diesem Versuch wurde dasselbe röthlich, in's Violette ziehend, liefs bei dem Erkalten den grössten Theil des Alizarins als schmutzig-röthliche Flocken fallen, späterhin sogar wieder einige Krystalle erscheinen, und behielt nach einigen Tagen nur noch eine schwache schmutzig-rosenrothe Farbe, welche nach mehreren Wochen endlich fast ganz verschwand. Die vom Wasser abgesonderten Flocken wurden bei dem Trocknen hellbräunlich, matt, leicht zerreiblich, und zogen nach ihrer vollkommenen Austrocknung keine Feuchtigkeit aus der Luft an. Kann man also auch nicht sagen, daß das Alizarin von dem Wasser aufgelöst werde, so geht es doch mit demselben eine ähnliche Verbindung ein, wie die meisten Metalloxyde, es kömmt durch dasselbe in *hydratischen* Zustand.

2. Leichter verbindet es sich mit *Zuckerwasser*, besonders wenn es damit gekocht wird. Jenes nimmt alsdann eine röthlichellbraune Farbe an, behält diese Farbe, und läßt bei dem Erkalten nur wenige Flocken fallen, welche dunkler aussehen.

3. In Alkohol löst es sich gut auf; es fordert bei 8—10° R. von einem Alcoh. zu 32° Beck 210 Theile, und wird darin rothgelb **); Wasser, in das man einige

*) Diese Behauptung steht in keinem Widerspruch mit der Erscheinung von einem zur alizarinhaltigen Gallerte gerinnenden Auszug, den man bei dem Ausdrücken von Krapppulver *mit Wasser* erhält, da in dem Krapp das Alizarin mit Zucker und andern schleimartigen Stoffen in Verbindung steht, welche das Alizarin leicht durch das Leintuch mit sich fortreißen.

**) Dampft man diese Auflösung ab, so bleiben rothgelbe Flocken zurück, die bei weiterer Erhitzung storaxartig riechen und sich leicht in Nadeln verwandeln.

Tropfen davon bringt, wird nach und nach röthlichviolett, und Papiere, die damit tingirt werden, erhalten an der Luft eine Lillafarbe, die durch Kalien violett, und durch Säuren gelb wird.

4. In *Aether* geschieht seine Auflösung gleichfalls leicht, und es fordert das Alizarin bei obiger Temperatur von einem Aether zu 0,73 spec. Gew. 160 Theile. Eine solche Auflösung sieht auch rothgelb aus, und läßt nach dem Eintrocknen das Alizarin besser, als aus der Alkoholauflösung sich sublimiren. Aether, der nicht davon gesättigt wird, erhält eine gelbröthliche Farbe, und Wasser, das mit einer gesättigten Auflösung geschüttelt wird, schlägt das Alizarin in schmutzig röthlichen Flokken nieder.

5. Auch in *Schwefelkohlenstoff*, *Terpenthinöl*, *Steinöl* und *fettem Oel* löst sich das Alizarin unter röthlichgelber Färbung des Lösungsmittels.

6. Aufguß von *blauem Kohl*, *Veilchensaft* und *Lackmus* wird durch eine Auflösung des Alizarin in Alkohol oder Aether roth gefärbt.

7. *Chlorwasser*, in welches das krystallisirte Alizarin gebracht wird, verändert seine Farbe nur sehr langsam (wahrscheinlich erst nach Verwandlung des Chlors in Salzsäure) in ein lichter Gelbroth; auch mit Krapp gefärbtes Baumwollen-Garn wird nur dann dadurch vollkommen gebleicht (reducirt), wenn der größte Theil der Farbe auf irgend andere Art vorher davon entfernt worden ist.

8. *Jod* (in fester Gestalt) erweicht sich mit den Alizarinnadeln zu einer grauen Materie, welche aber bei der Erwärmung zuerst das Jod, und dann das Alizarin sich sublimiren läßt.

Aus diesen Verhältnissen begreift sich, warum der Krapp, da er Zucker enthält, in seinen Wasserauszügen einiges Alizarin absetzt, und warum Alkohol, so wie Aether zu den besten Abscheidungsmitteln gehören.

D.

D. Verhalten zu einigen Säuren, Oxyden und Salzen, so wie bei der Verbrennung mit Kupferoxyd.

1. Wird in concentrirte *Schwefelsäure* krystallisirtes Alizarin gebracht, so löst es sich darin unter blutrother Farbe auf, die nach und nach in's Braune übergeht, und schlägt sich daraus bei Zugufs von Wasser wieder nieder. Ist die Säure mit Wasser verdünnt, so bringt sie in den verschiedenen Auflösungen das Alizarin zum Niederschlag in hellbräunlichen Flocken, unter gelblicher Färbung der rückständigen Flüssigkeit.

2. Concentrirte *Salpetersäure* und *Salzsäure* lösen das Alizarin gleichfalls, wiewohl mit einiger Zersetzung, auf, und es wird jene gelblichroth und diese röthlichgelb. — Auch schlagen sie es aus den Auflösungen gelbbräunlich und folglich verändert nieder.

3. Die *eigentlichen Kalien* verbinden sich leicht mit dem Alizarin zu einer violetten Auflösung, die nach Verhältniß der Menge von jenem und der Dichtigkeit der Auflösung mehr oder weniger dunkel ist, und mehr oder weniger in's Rothe oder Blaue sticht. Am schönsten ist die Auflösung mit Ammoniak, weniger die mit Kali und Natron. Werden diese Auflösungen eingetrocknet, so entstehen keine Krystalle, sondern nur hautartige Blättchen von violettbräunlicher Farbe, und erhitzt man diese nach und nach stärker, so sublimirt sich das Alizarin aus der Ammoniakverbindung, aber nicht aus der mit den zwei andern Kalien.

Werden statt der Aetzkalien die kohlensauren Kalien genommen, so färben sie sich gleichfalls violett durch das Alizarin; aber die Kohlensäure dieser Salze wird dadurch nicht ausgetrieben. Nimmt man zum Versuch eine Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron, so bleibt das Alizarin unaufgelöst, und jenes wird kaum etwas gefärbt, woraus erhellt, dafs das Alizarin schwächer als die Kohlensäure ist, und sich mit den Kalien in diesen Salzen

nur, wenn sie mit Kohlensäure nicht neutralisirt sind, verbinden kann. Erhitzt man jene Lösung des kohlen-sauren Natrons mit dem Alizarin in offenem Gefäß, so erscheint nach und nach die violette Farbe, weil jetzt ein Theil der Kohlensäure ausgetrieben worden ist.

4. Bringt man mit den *kalischen Erden* in ihrer wässrigen Auflösung (Kalk-, Baryt-Bittererdelösung) mit einer Auflösung des Alizarin in Alkohol zusammen, so wird die Flüssigkeit nach und nach lillafarbig, und setzt nach 1 bis 2 Tagen eine violette Verbindung des Alizarins mit den entsprechenden Erden nieder, aus der es sich nicht sublimiren läßt. Wird zu Lösungen des salz-sauren Kalks, essigsäuren Kalks und phosphorsauren Kalks, der in Salzsäure aufgelöst ist, eine Lösung des Alizarin in Ammoniak gebracht, so sind die Niederschläge bei den zwei ersten hellviolett, bei letzterem aber schmutziggelblich. Wird eine Lösung von salzsaurer Bittererde genommen, so stellt sich erst nach ein Paar Tagen ein schöner dunkelvioletter Niederschlag ein.

5. Eine Auflösung des Alizarin in Ammoniak schlägt sich mit einer *Alaunlösung* rothbräunlich nieder, und dieser Niederschlag wird durch Aetzkali wieder aufgelöst. Auch erhält man bei Zusammengiessung von einer Auflösung des Alizarin in Alkohol mit *Kieselkalilösung* einen hellvioletten Niederschlag, der bei dem Auswaschen mit Wasser bleibend erscheint.

6. Digerirt man *rothes Eisenoxyd* mit Wasser und Alizarin, so erhält man bei dem Filtriren eine rothbraune Auflösung, und mit dieser Farbe schlägt sich auch die Ammoniakverbindung des Alizarin mit *Eisenvitriol* nieder. *Zinn-, Kupfer-, Quecksilber-* und *Gold-Auflösungen* liefern mit derselben Flüssigkeit nur einen schmutziggelblichen Niederschlag; essigsäures *Bleioxyd* hingegen einen schönen mehr oder weniger hellvioletten und eben so auch *Silbersolution*. *Saures weinsteinsaures Kali* giebt mit ihr nur einen braungelblichen Niederschlag.

7. Um die Wirkung des Alizarin bei *leicht oxydirbaren Metallen* zu erproben, kochte ich *Zinkspäne* mit Wasser und Alizarin; es entwickelte sich bald eine meßbare Menge von Wasserstoffgas, die Flüssigkeit wurde röthlichviolett, verlor aber nach dem Erkalten fast ganz seine Farbe, und liefs nebst unangegriffenen Zinktheilen rothbraune Flocken zurück, aus denen Salzsäure das Alizarin niederschlug, und welche das aufgenommene Zinkoxyd bei kohlensaurer Kalilösung wieder gab. Es wurde also das Zinkmetall oxydirt, und hatte sich mit dem Alizarin als Oxyd verbunden.

8. Alizarin (2 Gran), das mit 7 Gran Bleioxyd verbunden ward, wurde mit 60 Gran Kupferoxyd gemischt und mit 20 Gran weitem Kupferoxyd, das auf die vorhergehende Mischung kam, in einer Zersetzungsröhre von Platin verbrannt. Es entstand nur etwas Wasser und 2,5 rhein. Cubikzoll Kohlensäure, aber kein Stickgas. 100 Gran Alizarin würden demzufolge aus 18,0 Kohlenstoff, und da der Verlust der vor- und nachher mit dem Inhalt gewogenen Platinröhre = 5,0 Gran war, aus 20,0 Wasserstoff und 62,0 Sauerstoff bestehen, wie bei dem Versuch die Verbindung des Alizarins mit dem Bleioxyd ganz frei von Wasser war. Da man aber hiedurch auf eine Capacität (=15,2) kömmt, welche der bei dem nachherigen Versuch (9.) berechneten widerspricht, so dient jeder Versuch nur zum Beweis, daß das Alizarin stickstofffrei ist.

9. Noch machte ich einen Versuch, um die Sättigungscapacität des Alizarin bei Oxyden zu bestimmen, mit 2 Gran desselben, die ich mit Aetzammoniak auflöste, und dessen Auflösung nachher mit essigsauerm Blei niedergeschlagen wurde. Das zur gänzlichen Auflösung des Alizarin gebrauchte Ammoniak von 6,2 Gehalt (nach Dalton) betrug 100 Gran; da die Auflösung noch nach Ammoniak roch, so liefs ich sie so lange in flachem

Gefäfs stehen, bis sie geruchlos geworden war. Alsdann wurde eine verdünnte Auflösung von essigsauerm Bleioxyd zugegossen, bis kein weiterer Niederschlag entstand, und ich erhielt nach dem Trocknen des Filtrirten auf dem Ofen ein Gewicht von 9 Gran für die entstandene Verbindung der 2 Gran Alizarin mit dem Bleioxyd, die violetttröthlich aussah. Bei dieser Verbindung waren also 22,22 Alizarin mit 77,78 Bleioxyd vereinigt, wenn sie kein Wasser enthielt, oder 100 Gran von jenen hatten 350 Gran von diesen aufgenommen, und die Sättigungscapacität des Alizarin wäre demnach, da 100 Gran Bleioxyd 7,171 Gran Sauerstoff enthält, $=25,09$, wenn die Verbindung eine neutrale und frei von Wasser war, folglich stärker als die der Kleesäure, bei der sie $=22,13$ ist. Aber weit entfernt, diesen Versuch für entscheidend *) anzusehen, sehe ich ihn nur als ein vorläufiges Experiment an, das noch durch weitere Versuche mit andern Oxyden seine Berichtigung erhalten muß.

E. Gewinnungsarten des Alizarin.

1. Da (nach *A. 1.*) durch eine unmittelbare Sublimation des selbst gebeutelten Krappmehls entweder kein Alizarin oder nur höchst wenig gewonnen wird, da ferner (nach *A. 5.*) die Behandlung des Krappmehls mit Kalien und nachheriger Schwefelsäure kein günstiges Resultat giebt, da endlich ein bloßer Auszug mit Alkohol (nach *A. 2. c* Anmerk.) ohne nachherigen Gebrauch von Schwefelsäure bei der Sublimation eben so wenig gut zum Zweck führt, als eine bloße Behandlung des ausgewaschenen Mehls mit verdünnter Schwefelsäure unter nachheriger Sublimation (nach *A. 4.*), so bleiben, meinen Versuchen zufolge, nur diejenigen zwei Methoden als brauchbar übrig, welche im Gebrauch von *Alkohol* und *Schwefelsäure* nach

*) Essigsaueres Bleioxyd enthält gegen 14 Proc. Wasser, es kann also jene Verbindung des Alizarin wohl auch Wasser enthalten haben.

vorangegangener Gährung, oder im Gebrauch von *Aether* mit oder ohne vorangegangene Schwefelsäure bestehen.

2. Nach der *ersten* von diesen beiden Methoden fängt man also mit Aufweichung des Krappmehls in kaltem Wasser und Durchseihen auf Leinwand an, bringt dann den Rückstand mit etwas Hefe und Wasser zur Gährung, seiht wieder durch, filtrirt und digerirt den ausgepressten und filtrirten Rückstand mit Alkohol, bis dieser bei seiner Erneuerung nach vorangegangener Abgießung der bereits erhaltenen Tinctur nicht mehr stark gefärbt wird. Die gesammelten Tincturen (auch die durch Auspressen des alkoholigen Rückstands erhaltene) werden nun bis $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ des Ganzen abdestillirt, der dunkelrothgelbe Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, der flockige, rothbraune Niederschlag gesammelt, getrocknet, pulverisirt und auf eine Sublimirfläche unterhalb eines sehr flachen Trichters oder durchbohrten Dekkels von Glas gebracht, um das Alizarin bei mäßiger steigender Hitze als gelbe oder gelbrothe Nadeln herauszutreiben.

3. Wendet man nach der *zweiten* Methode Schwefeläther an, so kann man *a*) entweder unmittelbar das feine Pulver des Krapps damit behandeln, sey es durch bloße Digestion in einer gut mit Kork und Blase verschlossenen Flasche, oder sey es durch Destillation in einer Retorte mit gut verkitteter Vorlage und Cohobation des übergegangenen Aethers, oder *b*) kann man vorher das Krapppulver mit kaltem Wasser, und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure *) (die wieder gut ausgedrückt werden muß) behandeln, ehe man das wieder getrock-

*) Dafs durch vorangegangene Schwefelsäure der Aetherauszug befördert werde, erwies sich mir bei einer Probe mit gekrapptem Garn, wovon ich eine Portion unmittelbar mit Aether behandelte, die andere aber erst nach vorangegangener Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure; dort konnte ich dem Garn seine Farbe nicht entziehen, aber hier erhielt ich unter Entfärbung des Garns bald einen Auszug von Alizarin.

nete Pulver mit dem Aether zusammenbringt. Auf welche Art man aber die Aethertinctur erhält, so wird diese in einer Retorte destillirt, und der bis zum Syrup eingekochte Rückstand nach seiner Herausnahme in einer Schale, oder auf dem Sublimirgefäße selbst bei der Temperatur des Zimmers abgedunstet, und dann erst zum Sublimiren durch eine untergestellte Lampe oder in einem Sandbad, gebracht. Dieses Mittel, und insbesondere der unmittelbare Gebrauch von Schwefeläther, von dem man zu 20 Loth feinem Krapppulver 8 Loth in eine gut verschlossene und mit einer Blase umbundene Flasche zur Erwärmung bringt, um die erhaltene Auflösung zum Sublimiren anzusetzen, möchte für jetzt auch noch *das einfachste Prüfungsmittel* eines Krapps seyn.

4. Zum *Sublimirapparat* taugt (wie bei *A. 1.* bemerkt worden ist) nicht sowohl ein Tiegel oder eine Glasröhre, sondern vielmehr ein Uhrglas oder ein concaves Eisenblech, auf welches man das zu sublimirende Pulver ausbreitet, weil dasselbe das Alizarin um so leichter aus sich heraustreten lassen kann, je dünner seine Schicht ist, und je mehr Fläche dem Heraustretenden dargeboten wird. Und da sich die Alizarinnadeln nicht sehr hoch erheben, so muß der mit einem kleinen Loch versehene Sublimirdeckel oder Trichter nur sehr flach seyn; auch ist, damit durch diese Oeffnung nur die Feuchtigkeitsdämpfe und nicht zugleich die Alizarindämpfe austreten, in diese Oeffnung ein Stückchen Baumwolle oder Fließpapier einzustecken; endlich darf man dem Sublimirapparat keine sehr starke Hitze, sondern nur eine, besonders anfangs mäßige und erst späterhin steigende Wärme ertheilen, damit das Alizarin sich nach und nach aus den tieferen Stellen des Pulvers herausziehen und bei dem Ankommen an der Oberfläche sich krystallisiren oder auch an den Sublimirdeckel anfliegen kann, dessen Abkühlung mit feuchtem Tuch den Proceß beschleunigt.

F. Schlüsse aus den im Vorhergehenden untersuchten Verhältnissen des Alizarin.

I. *Auf die Natur des Alizarin.* Das Alizarin ist ein vegetabilischer, stickstoffloser Stoff, der alle Kennzeichen einer Säure an sich trägt, da er säuerlich schmeckt, blaue Pigmente röthet, sich leicht mit verschiedenen Oxyden zu theils auflöslichen, theils unauflöslichen Salzen verbindet, aus diesen Salzen sich durch stärkere Säuren niederschlägt, und als Salztheil sich bei galvanischer Einwirkung zum positiven Pol hinzieht, und also wie andere Säuren negativ sich verhält. Man kann daher das als rothgelbe Nadeln sich krystallisirende Alizarin *Krappsäure* heißen.

II. *Auf seine Anwendung zum Reagens.* Da Papiere, die in einer Auflösung der Krappsäure in Alkohol oder Aether getaucht und schnell getrocknet in verschlossenem Gefäß aufbewahrt werden, an der Luft des Zimmers (durch die Ammoniakdünste) eine Lillafarbe, bei den Kalien überhaupt eine violette, und durch Säuren eine gelbe Farbe annehmen, auch bei jenen die gelbe Farbe wieder verlieren, so können solche Papiere sehr gut zu Reagentien gebraucht werden. Und da doppelt-saure Kalien (sonst auch neutrale genannt) durch das Alizarin nicht gefärbt werden, so kann dieses zur Prüfung von jenen dienen.

III. *Auf die Theorie des Rothfärbens.* Da die Krappsäure in dem Krapp mit verschiedenen Oxyden und andern Stoffen verbunden ist, und da sie den Zeugen nicht für sich, sondern nur in Verbindung mit andern Materien (als Salz) denselben eine schöne rothe Farbe ertheilt, so besteht die Hauptaufgabe des Rothfärbens mit Krapp einerseits in der Entfernung der für den Zweck im Krapp vorhandenen schädlichen Stoffe, und andererseits in der vorthellhaftesten Verbindungsweise der Krappsäure des Krapps mit einem die schönste Farbe gebenden Stoff. Weit entfernt, in der Hinsicht einen Rath ertheilen zu wollen, gebe ich im Folgenden nur einige

Versuche an, welche sich auf die Theorie der bisher üblichen Weise des Färbens beziehen.

G. Versuche, die Theorie des Rothfärbens der Baumwolle mit Krapp betreffend.

1. In den meisten Färbereien wird die Baumwolle bekanntlich auf folgende Art behandelt. Sie wird zuerst mit Lauge von 3 Grad, und hierauf mit *Oel*, *Lauge* und Schaafbollen 5—6 Mal gekocht, ausgewunden und getrocknet. Dann folgt die *Beitzung* mit einer Alaunbrühe, und nachher mit einer Lauge von Gallus und Sumach, wodurch die Baumwolle eine grünlichgelbe Farbe erhält. Nach dieser Vorbereitung der Baumwolle wird das Krappmehl mit lauem Wasser abgewaschen, und dann mit Wasser (hie und da auch mit Blut) in einem Kupferkessel zum Kochen gebracht. Nun wird die gebeitzte Baumwolle (1 Pfund auf $1\frac{1}{2}$ Pfund Krappmehl) in das heisse *Krappwasser* so lange getaucht, bis das helle Wasser abläuft. Ist dieses geschehen, so wird die gekrappte und rothbraungefärbte Baumwolle mit *Lauge* von 4° und mit *Seife* ($\frac{1}{10}$ Gewicht von der gebrauchten Baumwolle) sehr stark im Dampfkessel gekocht, ausgewunden und getrocknet; das rückständige Wasser sieht alsdann gelbbraunlich aus und die Baumwolle hat von ihrer bräunlichen Farbe verloren. Endlich wird die auf diese Art geseifte Baumwolle in ein mit etwas *Scheidewasser* ($\frac{1}{2}$ Schoppen auf 2 Eimer) angesäuertes Wasser, oder auch in eine Zinnauflösung getaucht, ausgewunden und getrocknet, so daß sie jetzt die verlangte Farbe und Glanz hat und verschickt werden kann.

2. Mit den Producten dieser verschiedenen Processe, denen die Baumwolle bei dem Färben unterworfen wird, habe ich nun folgende Versuche gemacht.

a) Von der gleich anfangs *geseiften und wieder abgewaschenen Baumwolle* digerirte ich eine Portion mit verdünnter Salzsäure; die Flüssigkeit wurde trübe, setzte

bräunliche Flocken ab, die bei dem Trocknen und Erhitzen fettig rochen, und liefs die Baumwolle mit gelblichweisser Farbe zurück. Eine andere Portion derselben Baumwolle wurde mit Aetzkalkilauge erwärmt; die Auflösung roch fettig, trübte sich stark bei Zugufs von Salzsäure, und setzte auf der Oberfläche Fett an. — Bei diesem ersten Procefs wird also Seife, d. h. ölsaures Kali (oder Natron), mit der Baumwolle verbunden.

b) Zu einer Portion von *gebeitzter* und grünlichgelber Baumwolle kam eine Aetzkalkilösung. Die bräunlich gewordene trübe Flüssigkeit setzte bei Zusatz von überschüssiger Salzsäure schmutzig-weiße Flocken ab, welche sich theils in Aetzkali fast wieder ganz auflösten, theils aber auch bei dem Brennen nach Fett rochen und einen grauen Rückstand hinterliessen; die rückständige Baumwolle aber sah nach diesem Versuch wieder ziemlich weifs aus. — Durch die Beitzung kömmt also an die Baumwolle unter Zersetzung des ölsauren Kali's ölsäure Alaunerde nebst etwas Eisenoxyd und Gerbesäure (des Gallus und des Sumachs).

c) *Gekrappte Baumwolle* wurde, als eine Portion davon mit verdünnter Schwefelsäure gekocht ward, schmutzighellbräunlich, und das abgewaschene trübe Wasser liefs theils Flocken von Alizarin fallen, theils, nach dem Filtriren mit Kali gekocht, einen schwarzbraunen Stoff niederschlagen, der mit blausaurem Eisenkali blaugrün wurde, und wahrscheinlich gerbesaures und gallussaures Eisenoxyd mit Alaunerde war. — Als ich nachher noch eine andere Portion derselben Baumwolle mit Alkohol und Aetzkali digerirte, so wurde das Garn gänzlich weifs, der violettrothe Auszug aber gab bei dem Filtriren eine Flüssigkeit, die, mit Schwefelsäure niedergeschlagen, eine schmelzbare, nach Oel riechende Materie lieferte, und einen weifslichten Rückstand, der nach seiner Auflösung in Schwefelsäure mit kohlen-saurem Ammoniak einen schmutzig-weißen Niederschlag zur Folge hatte. Durch

das Krappen der gebeitzten Baumwolle entsteht also vorzüglich krappsäure Alaunerde, die sich dem Stoff einverleibt, nebst krappsäurem Eisenoxyd und gallussäuren, so wie gerbsäuren Salzen; auch hängt ihm noch etwas ölsäure Alaunerde an.

d) *Gekrappte und dann geseifte* Baumwolle lieferte, unter Veränderung der rothen Farbe in Rothbraun, mit verdünnter Schwefelsäure eine Flüssigkeit, welche nach dem Filtriren Eisenoxyd und Alaunerde enthielt.

e) Mit einer zuletzt noch *in angesäuertem Wasser* behandelten Baumwolle, oder mit einer in Zinnauflösung eingetauchten, machte ich noch keine Versuche; indessen ist nicht unwahrscheinlich, daß der Stoff durch jenes Wasser von seinem anhängenden Eisenoxyd verliert, und bei dieser Auflösung sich krappsäures Zinnoxid an ihn anhängt.

3. Aus den gemachten Versuchen und ihren einzelnen Resultaten ergibt sich im Wesentlichen folgende *Theorie* des Rothfärbens mit Krapp: zuerst wird der weissen Baumwolle ölsäures Kali ertheilt, dann dieses in ölsäure Alaunerde verwandelt, hierauf diese ölsäure Alaunerde zu krappsäurer Alaunerde gemacht, und endlich noch das von dem Krapp selbst herkommende Eisenoxyd durch sehr verdünntes Scheidewasser so viel als möglich weggeschafft, so daß die mit Baumwolle verbundene Farbe als *krappsäure Alaunerde mit etwas wenigen unhängenden ölsäuren, gallussäuren und gerbsäuren Salzen* anzusehen ist.

H. Bemerkungen über Colin's, Robiquet's und Köchlin's neue Untersuchungen von dem Färbestoff des Krapps *).

1. Wenn man nach Colin und Robiquet den mit Wasser ausgedrückten *Rückstand des Krappmehls* *wegwirft*, und bloß den galleriartig gewordenen Auszug

*) Siehe Journal d. techn. und ökonom. Ch., Heft 1. p. 96.

weiter behandelt, so verliert man sehr viel von der Krappsäure, indem das Wasser nicht im Stande ist, alle Verbindungen der Krappsäure mit andern Stoffen in dem Krapp auszuziehen; noch mehr aber geht davon zu Grunde, wenn man nach ihrer späterhin angegebenen Methode das Krapppulver mit *Schwefelsäure verkohlt*, da (wie Köchlin richtig bemerkt hat) die Krappsäure von der Schwefelsäure theils aufgelöst, theils zerstört wird.

2. Das Alizarin *neutral* zu nennen, da es sich doch so leicht mit verschiedenen Oxyden verbindet, möchte, wenn es auch in seiner Elementarzusammensetzung keinen überschüssigen Sauerstoff enthalten sollte (wie es bei Holzfaser, Zucker etc. der Fall ist), nicht wohl erlaubt seyn, und, wenn es sich auch in der größten Menge von *Alkohol* auflöst und denselben noch färbt, so kann es selbst doch nur durch eine *bestimmte* Menge Alkohol von bestimmter Stärke aufgelöst werden. Und eben so ist auch sein Verhältniß zum *Aether* beschaffen.

3. Das sogenannte *Purpurin*, welches man aus dem Krapp mittelst Alaunwassers erhält, und das allerdings bei Zusatz von etwas Säure schöner ausfällt, weil dadurch andere Oxyde weggeschafft werden, scheint nicht bloß Alaunerde zu enthalten, sondern *ist wirklich* eine Zusammensetzung aus Alizarin und Alaunerde.

4) H. Köchlin scheint (p. 99. und 100.) aus seinen Versuchen schliessen zu wollen, daß das aus der Alkohollösung unmittelbare sublimirte *Alizarin* nicht der reine Färbestoff, sondern *eine Verbindung des rothen Färbestoffs mit Harz* sey. Allein bei einem Wasserauszug gehen zugleich andere Stoffe mit (als: Extractivstoff, Zucker, Schleim etc.), welche der Sublimation entgegenstehen; werden also diese nicht durch Alkohol abgetrennt, so sublimirt sich das Alizarin entweder gar nicht oder sehr wenig. Ferner entziehen Wasser, Alaun und Säure dem Krapp nicht alles Alizarin; es kann also (wie ich selbst schon gefunden habe) Alkohol noch aus dem

Rückstand Färbestoff ziehen. Endlich war eben deswegen das hellgelbliche Sublimat, das H. Köchlin bei diesem letzten Alkoholauszug bekam, höchst wahrscheinlich kein Harz, sondern wahres Alizarin, was mit ein Paar Tropfen Salmiakgeist sich leicht entschieden hätte.

VII. Darstellung des Stickstoffgases.

In den *Ann de chim. et de phys.* T. 17. p. 351. hatte Hr. Grouvelle angegeben, daß man durch Erhitzung eines Gemenges von salpetersaurem Kali und chlorwasserstoffsäurem Ammoniak Stickstoffoxydulgas bekomme. Hr. Soubeiran hat diese Angabe geprüft (*Journ. de Pharm. Ann. XIII. p. 321.*) und sie unrichtig befunden. Nach ihm bekommt man bei Erhitzung eines solchen Gemenges keine Spur von Stickstoffoxydul, vielmehr ein Gas, das, außer geringen Spuren von sogenannten *acide nitreux*, nur Chlorgas und Stickgas enthält. Da man die beiden ersten Stoffe leicht mit Wasser und ein wenig Aetzkali fortzuschaffen kann, so empfiehlt er dieß Verfahren zur Darstellung des Stickgases, und rath dazu, als das beste Verhältniß, 2 Th. Salpeter auf 1 Th. Salmiak zu nehmen *). Der Rückstand der Destillation besteht aus Chlorkalium. Bei Erhitzung eines Gemenges von 3 Th. Salpeter und 1 Th. Salmiak erhielt Hr. S. außer den angegebenen Gasen, noch eine Flüssigkeit, bestehend aus Chlorwasserstoffsäure, sogenannte *acide nitreux*, und Salmiak.

*) Man sollte glauben das beste Verhältniß wäre ungefähr = 12:10, denn ein Gemenge von $(\text{K}\ddot{\text{N}}) = 1266,952$ und $1\frac{1}{2} (\text{NH}^3 + \text{ClH}) = 1004,404$ enthält den Sauerstoff und Wasserstoff gerade in dem zur Wasserbildung nöthigen Verhältniß.