

Zur Kenntnis der Chromlacke der Monoazofarbstoffe

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

THEODOR GRAUER

dipl. ing. chem.

aus **Degersheim** (St. Gallen)

Referent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz-David

Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Blangey



Zürich 1945

Dissertationsdruckerei AG. Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64

Leer - Vide - Empty

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Leer - Vide - Empty

Die vorliegende Arbeit wurde im Organisch-Technischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich ausgeführt.

Für das mir stets entgegengebrachte wohlwollende Interesse, für die dabei gewährte lebenswürdige Unterstützung und die reiche Förderung bin ich meinen hochverehrten Lehrern Herrn Prof. Dr. H.-E. Fierz-David und Herrn Prof. Dr. L. Blangey zu bleibendem herzlichstem Danke verpflichtet.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsübersicht

	Seite
Einleitung	9
I. Allgemeiner Teil	16
1. Die Chromierungsverfahren	16
2. Die Verfahren zur Herstellung der Chromlacke von Azofarbstoffen	
a) Allgemeines.	18
b) Die chromabgebenden Mittel	19
c) Die Zusätze	23
d) Die Lösungsmittel	26
e) Zusammenfassung	29
3. Die Konstitutionsaufklärung der Chromlacke	29
II. Experimenteller Teil	41
1. Herstellung der Monoazofarbstoffe	42
2. Herstellung der Chromisalzlösungen	46
3. Die Verlackung der Azofarbstoffe	49
a) Die Chromierung in alkalischem Medium	49
b) Die neutrale Chromierung	58
c) Die Chromierung in saurem Medium	82
4. Die tertiären Chromkomplexe	91
5. Vergleich der Chromkomplexverbindungen mit der Chromierung auf der Faser	92
6. Zusammenfassung	94

Leer - Vide - Empty

Einleitung

Die Chromierfarbstoffe haben heute in der Wollfärberei einen bedeutenden Platz eingenommen und sind wegen ihrer außerordentlich günstigen Färbeeigenschaften kaum mehr wegzudenken.

Über den Reaktionsverlauf der Lackbildung, sowohl in Substanz, als auch auf der Faser, weiß man jedoch noch sehr wenig. Ebenso herrscht große Unsicherheit bezüglich der Konstitution der Metallkomplexe, entstanden durch Kondensation von Salzen des dreiwertigen Chroms mit Farbstoffen, welche mit Hydroxylgruppen substituiert und daher zur Chromierung befähigt sind.

Wie man zu diesen Metallverbindungen gelangt, darüber geben eine sehr große Zahl von Patenten Aufschluß. Dabei sei voraus festgestellt, daß die Chromierung in Substanz erst seit ca. 30 Jahren durchgeführt wird, während die Veredlung von geeigneten Färbungen durch Behandeln der Faser mit Metallsalzen vor oder nach der Farbaufnahme schon in frühester Zeit durchgeführt worden ist.

Im vorliegenden Allgemeinen Teil gibt uns der 1. Abschnitt einen kurzen Überblick über die verschiedenen allgemeinen Chromierungsverfahren. Als älteste Art der Beizenfärbung ist das Färben auf Vorbeize zu betrachten. Es beruht darauf, daß die Wolle in einem chromsalzhaltigen Bade vorchromiert wird. Das Chrom wird dabei im dreiwertigen Zustande von der Wollfaser aufgenommen und vermag in dieser Form mit chromierbaren Farbstoffen Färbungen zu erzeugen, welche an Echtheit die Ausfärbungen, hergestellt aus denselben Farbstoffen auf der chromfreien Faser, weit übertreffen. — Das zweite Verfahren ist das Nachchromieren: Die ausgefärbte Faser wird nachträglich mit einem chromsauren Bade behandelt. Dabei erfolgt bei Oxyzofarbstoffen eine starke Farbverschiebung gegen violett. Um diesen Nachteil zu beheben, ist das Monochrom- und Metachromverfahren entwickelt worden, bei wel-

chen die Färbung und Verlackung gleichzeitig auf der Faser vollzogen werden.

Mit der ständig wachsenden Entwicklung dieser Färbeverfahren sind auch Versuche unternommen worden zur direkten Herstellung des Metallfarbstoffkomplexes in Substanz. Besonders eingehend beschäftigen sich mit dem Chromierungsprozeß die Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel und die I. G. Farbenindustrie.

Im 2. Kapitel werden die Verfahren zur Herstellung dieser Metallkomplexe anhand der veröffentlichten Patente behandelt. Es ist aber unmöglich, dabei alle Farbstoffklassen, welche zur Chromierung geeignet sind, im Rahmen dieser Arbeit zu berücksichtigen. Wir beschränken uns nur auf die Azofarbstoffe, welchen auch in der Technik in dieser Richtung die größte Bedeutung zukommt.

Die Chromierung kann in alkalischer, neutraler oder saurer Lösung erfolgen. Als chromabgebende Mittel werden einfache Chromsalz verwendet, wie Chromchlorid, -sulfat, -fluorid, aber auch zahlreiche Chromkomplexverbindungen (Chromoxalatchlorid, -sulfat, -fluorid, Komplexe, entstanden aus Chromhydroxyd und mehrwertigen Alkoholen, Phenolen, Gerbstoffen, Zucker etc.; ferner Chromsalze aromatischer Sulfonsäuren, hochmolekularer Carbonsäuren). Alle diese Verbindungen verfolgen den Zweck, das Chrom in irgend einer löslichen Form zur Reaktion zu bringen. Ob die Art der Komplexbildung dabei einen Einfluß ausübt auf den Chromierungsprozeß, ist daraus nicht zu ersehen. Selbst das in Alkali fast unlösliche Chromhydroxyd vermag in frisch gefälltem Zustande eine teilweise Chromierung zu bewirken, obschon hier die Reaktionsdauer durch die sehr geringe Löslichkeit stark verlängert wird. Auch Zusätze vermögen in den seltensten Fällen einen großen Einfluß auf den Reaktionsverlauf auszuüben. Dasselbe gilt für die Lösungsmittel. Immer wieder ist die Frage der Löslichkeit der angewandten Substanzen im Vordergrund. Kommen beide Teile, Chromierungsmittel und Farbstoff, in leicht löslicher Form zur Reaktion, so geht die Chromierung bei genügender Konzentration verhältnismäßig rasch und quantitativ. Bei Abnahme der Löslichkeit der einzelnen Komponenten tritt Verlangsamung der Reaktion ein.

Der Chromierungsprozeß selbst verläuft in jedem Falle nicht einheitlich. Je nach dem Verhältnis von angewandtem Farbstoff zum Chromiermittel bilden sich mehr oder weniger lösliche Produkte, deren Zusammensetzung aber nirgends genau festgelegt worden ist. Der Hinweis, daß bei gewissen Bedingungen Verbindungen erhalten werden, welche auf 3 Moleküle Farbstoff ca. 2 Atome Chrom enthalten, zeigt die Wichtigkeit, diese Vorgänge im Detail zu studieren, um zu stichhaltigen Resultaten zu gelangen. Interessant ist auch die Feststellung, daß gewisse Chromlacke befähigt sind, chromierbare Azofarbstoffe zu binden, wenn dafür gesorgt wird, daß die Reaktion in einem geeigneten Kondensationsmittel stattfindet.

Bezeichnend ist, daß fast alle Patente nur Azofarbstoffe erwähnen, welche Sulfogruppen im Molekül enthalten und daher wasserlöslich sind. Die Erklärung dafür ergibt sich aus der Tatsache, daß eben nur saure Azofarbstoffe, welche in Wasser löslich sind, der technischen Chromierung zugänglich sind. Gerade diese wasserlöslichen Chromkomplexe sind es aber auch, die uns wegen ihren physikalischen Eigenschaften den Weg zur Konstitutionsermittlung sehr erschweren, indem sie alle stark hygroskopischen Charakter aufweisen und deshalb für die Analyse ungeeignet sind. Dies ist mehrmals in verschiedenen Publikationen beschrieben und während unseren eigenen Untersuchungen beobachtet worden (vgl. Tabellen II—IV, Seite 77—79). Um Einsicht in das Formelbild der Chromlacke zu gewinnen, muß also in anderer Art vorgegangen werden. Einmal ist es von Vorteil, möglichst einfache Farbstoffe anzuwenden, welche in Wasser unlöslich sind. Zweitens können die entstandenen Lacke, welche wasserlöslich sind, leicht von dem unverlackten Azofarbstoff getrennt werden.

Daß dieser Weg der beste ist, erläutert Kapitel 3. — Um die Entwicklung der Konstitutionsermittlung zu zeigen, sind auch die ersten Chromverbindungen, nämlich die Chromsalicylsäuren, erwähnt. Schon hier ergeben sich Schwierigkeiten mit der Formulierung des Kristallwassers. Verschiedene Verfasser haben sich in der Folge mit diesen Chromkomplexen befaßt. Dabei sind 3 verschiedene Konstitutionsbilder entstanden. Nach der ersten Auffassung beteiligen sich an der Lackbildung 2 Salicylsäurereste, in-

dem das Chromatom von diesen je die Hydroxylgruppe und durch eine weitere Hauptvalenz die Carboxylgruppe des einen Restes bindet. Die zweite Carboxylgruppe bleibt entweder unberührt, oder ist ebenfalls durch eine Nebervalenz an das Chrom gebunden (*Brass und Wittenberger*)¹⁾. In der 2. Formel (*Morgan und Smith*)²⁾ werden 3 Moleküle Farbstoff und 2 Atome Chrom am Aufbau beteiligt. Bei näherer Untersuchung hat sich ergeben, daß das Produkt ein Gemisch ist, von dem der eine Bestandteil der Formel von *Brass und Wittenberger* entspricht. Die dritte Formel von *Brass und Wittenberger*³⁾ für die Chromsalicylsäure ist für unsere späteren Versuche von Wichtigkeit: Es beteiligen sich am Aufbau wieder 2 Moleküle Salicylsäure und 1 Atom Chrom, wobei aber nur die Carboxylgruppen zur Bindung des Chroms benötigt werden. Der Beweis für die Formulierung ist eindeutig in der Literatur beschrieben⁴⁾. Am Chromatom bleibt also eine Hydroxylgruppe frei.

Über die Konstitution der Chromlacke der Monoazofarbstoffe ist sehr wenig bekannt. Die erste Annahme (*Morgan und Smith*)⁵⁾, wonach das Chromatom als koordinativ 6-wertiges Element, gebunden an 3 Farbstoffmoleküle, auftritt, muß unrichtig sein. Es ist bis heute nicht möglich gewesen, solche Verbindungen herzustellen. Erst Drew und seinen Mitarbeitern ist es gelungen, genauere Einsicht in das Formelbild dieser Chromlacke zu erhalten. Veranlaßt durch die gewonnenen Resultate bei den Kupferlacken der Monoazoverbindungen, untersuchen sie die verschiedensten Hydroxy- und Dihydroxyazoverbindungen auf Lackbildung. Dabei zeigt sich folgendes:

Während mit Kupfer die Hydroxyazoverbindungen Lacke erzeugen (am stabilsten sind die Verbindungen dann, wenn die Hydroxylgruppe in Orthostellung zur Azobrücke steht), bilden sich mit Chrom keine Metallkomplexe, sondern nur Salze mit der Bindung $\text{COO} - \text{Cr} =$ oder $\text{SO}_3 - \text{Cr} =$, je nachdem wie der Benzolkern

¹⁾ Vgl. Formel III und IV, Seite 31.

²⁾ Vgl. Formel V, Seite 32.

³⁾ Vgl. Formel VII, Seite 33.

⁴⁾ Ber. 68, 1905 (1935).

⁵⁾ Journ. Chem. Soc. (1924), 125, 1733.

substituiert ist. Erst durch die Gegenwart von einer zweiten ortho-ständigen Hydroxylgruppe tritt Lackbildung ein. Nach *Drew*⁶⁾ werden dabei entweder beide Hydroxylgruppen, oder eine Hydroxylgruppe und die NH-Gruppe (der Chinon-Hydrasonform des Azofarbstoffs) benötigt. Tritt ein zweites Farbstoffmolekül in den Komplex ein, so werden alle 4 Hydroxylgruppen an das Chromatom gebunden⁷⁾, sodaß 4 Hauptvalenzen und 2 Nebervalenzen des Chroms in chemische Bindung treten. Diese Formel erscheint sehr unwahrscheinlich. Die Nebervalenzbindung zum Azostickstoff ist nicht nachweisbar und 4 Hauptvalenzen beim Chrom nicht möglich.

Tertiäre Verbindungen sind nicht gefunden worden.

Im Experimentellen Teil ist, gestützt auf die Publikationen von *Drew* und *Fairbairn*⁸⁾ der Chromierungsprozeß in allen seinen Einzelheiten untersucht worden. Wir haben uns dabei nur auf drei einfache Farbstoffe beschränkt, um dadurch den Überblick über den Reaktionsverlauf nicht zu verlieren. Es scheint nämlich, daß von den englischen Verfassern wohl eine große Zahl von Metallacken hergestellt worden ist, es aber nicht möglich war, die entstandenen Produkte weiter zu prüfen auf Eigenschaften, welche wichtige Aufschlüsse zu geben vermögen.

Die von uns verwendeten Farbstoffe sind die Kombinationen von 2-Naphthol mit den Diazoverbindungen von o-Aminophenol (Farbstoff H), 4-Chlor -2-Aminophenol (Farbstoff Cl) und o-Aminophenol-p-Sulfosäure (Farbstoff S). Farbstoff H und Cl sind wasserunlöslich und unterscheiden sich voneinander nur durch das Chloratom. Der Farbstoff S besitzt statt eines Cl-Atoms eine Sulfosäuregruppe und ist daher wasserlöslich.

Die alkalische Chromierung geht mit allen 3 Farbstoffen sehr langsam vor sich und kommt zu einem Stillstand, bevor aller Farbstoff in den Chromlack übergeführt ist. Ob ein Teil des Chroms dabei in eine komplexe Form umgewandelt wird, welche nicht mehr aktiv in die Reaktion eingreifen kann, ist nicht abgeklärt, aber sehr wahrscheinlich. Dafür spricht auch, daß während der Verlackung in der Hauptsache sekundäre Lacke (d. h. Verbin-

⁶⁾ Vgl. Formel 1 und 1a, Seite 36.

⁷⁾ Vgl. Formel 2, Seite 38.

⁸⁾ Journ. chem. Soc. 1939, I, 823.

dungen von 2 Molekülen Farbstoff mit 1 Chromatom) entstehen (Versuch 73). Primäre Lacke, enthaltend 1 Atom Chrom und 1 Farbstoffmolekül bilden sich nur in Spuren (auch bei Anwendung eines Überschusses an Chrom). Diese sekundären Verbindungen werden auch bei saurer Chromierung erhalten, wenn mit einem Überschuß an Farbstoff chromiert wird. Daneben entstehen auch primäre Lacke, besonders dann, wenn das Chromierungsverhältnis (= Verhältnis Farbstoffmolekül zu Chromatom) 1:1 wird (Versuch 50 und 52). Unter gewissen Bedingungen entstehen Lacke, bei welchen nicht nachgewiesen werden kann, ob sie primären oder sekundären Charakter besitzen, indem ihr Chromgehalt auf den Primärkomplex hinweist, die Eigenschaften aber sekundärer Natur sind (Versuch 74). Ihre Konstitution ist noch unbekannt.

In neutraler Lösung (Alkohol oder Wasser) werden primäre Lacke erhalten, welche in wasserlöslicher und -unlöslicher Form existieren. Wie die Hydratation oder Dehydratation verläuft, ist noch nicht restlos abgeklärt.

Die Kondensation des primären Lacks mit freiem Azofarbstoff zum sekundären Komplex erfolgt in einem wasserfreien Säuregemisch (z. B. Eisessig + etwas Essigsäureanhydrid) quantitativ. Diese Verbindungen sind identisch mit den sekundären Lacken der alkalischen und sauren Chromierung. Sie sind im Gegensatz zu den primären Verbindungen nicht sehr reaktionsfähig; sie vermögen sich nicht mehr mit einem Farbstoffmolekül zu kondensieren (zu tertiären Verbindungen). Auch sind sie nicht hygroskopisch in lufttrockenem Zustande, wie ihre primären Analogen. Man kann sie mittels Ammoniak in Alkohol lösen und mit sehr verdünnter Mineralsäure wieder quantitativ ausfällen. — Die primären Lacke dagegen fallen durch verdünntes Ammoniak quantitativ aus neutraler Lösung aus. Dabei wird das ionogen ans Chrom gebundene Chloratom durch eine Hydroxylgruppe ersetzt (Formel XIV und XV⁹⁾.

Daraus ergibt sich eine wichtige Feststellung: Von den 3 Hauptvalenzen des Chroms bindet sich eine sehr leicht mit einem Hydroxyl eines Azofarbstoffes unter Bildung der primären Lacke.

⁹⁾ Vergleiche Seite 65.

Die beiden übrigen Valenzen verhalten sich nach der Verlackung verschieden bezüglich ihrer Reaktionsfähigkeit. Die eine, durch eine Hydroxylgruppe abgesättigt, ist inaktiv, während die andere durch irgend einen Säurerest oder durch ein zweites Farbstoffmolekül substituiert werden kann (Sekundäre Lacke, Formel XVIII—XX¹⁰).

Ob die Hydroxylgruppe wirklich als solche vorhanden ist oder ob nicht irgend eine zweite Bindung des Chromatoms mit dem Farbstoffmolekül besteht, kann nicht festgestellt werden. Auf alle Fälle läßt sich die Bildung der sekundären Lacke sehr schön mit der inaktiven Hydroxylgruppe erläutern, während bei nur einer freien Hauptvalenz (im Sinne von *Drew* gemäß Formel 1 oder 1a¹¹) die Konstitution der Sekundärkomplexe nicht restlos abgeklärt ist.

In einem kleinen Vergleich wird zum Schluß noch gezeigt, daß die Chromierung auf der Faser in anderer, unbekannter Weise verläuft. Die Nuancen der Färbungen (Vorchromieren, Nachchromieren und Chromlack in Substanz) sind verschieden.

Wie weit die vorliegende Arbeit zur Lösung der vielen Fragen beiträgt, mag eine spätere Zeit entscheiden. Eine vollständige Lösung scheint vorläufig noch nicht möglich, angesichts der Tatsache, daß über die Beziehungen der Wolle zu den Chromsalzverbindungen kaum etwas bekannt ist. Auch ist es bisher in keinem Fall gelungen, Chromlacke in Substanz herzustellen, die mit den auf der Faser entstehenden bezüglich Nuance und Echtheitseigenschaften völlig identisch waren.

¹⁰) Vergleiche Seiten 89 und 90.

¹¹) Vergleiche Seite 36.

I. Allgemeiner Teil

1. Die Chromierungsverfahren

Die älteste Art der Beizenfärbung ist bekanntlich das Färben auf Vorbeize, das schon im Altertum in primitiver Form üblich war. An der Stelle der Chromisalze, wie Chromalaun, verwendet der Färber in der Regel das Kaliumbichromat, weil dieses langsamer reagiert, indem es von der Wolle zuerst reduziert werden muß. Im Interesse der Egalität ist diese langsame Beize erwünscht. Um jedoch doch etwas zu beschleunigen, macht man meist Zusätze, welche Reduktionswirkung haben, wie Milchsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Weinsäure etc. Die Reaktionsdauer beträgt aber mindestens drei Stunden.

Einen Fortschritt bedeutet nun das sog. Nachchromierverfahren. Der Farbstoff wird in saurem Bade ausgefärbt und sodann durch nachträgliche Behandlung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in den viel echteren Chromlack übergeführt. Dieses Verfahren kann jedoch nur angewendet werden, wenn der Farbstoff sauren Charakter besitzt, z. B. mit Sulfogruppen substituiert ist und damit Affinität zur Wolle hat. Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß durch die nachträgliche Einführung des Chroms eine viel bessere Egalität erreicht wird. Dazu kommt noch eine wesentlich kürzere Färbedauer. Einen Nachteil bedeutet hingegen die große Nuancenverschiebung, die erst auf der Faser vollzogen wird. Dieser läßt sich heute auch vermeiden, durch die gleichzeitige Chromierung während des Färbens. Das ist das Monochromverfahren (auch Eriochromal- oder Chromatverfahren genannt). Die wesentlichen Punkte sind folgende: Kaliumbichromat und Farbstoff werden gleichzeitig in das Färbepad gegeben. Durch langsames Erhitzen und längeres Kochen unter Zusatz von Ameisen- oder Essigsäure wird die Färbung erzeugt. Man erklärt sich

den Vorgang der Ausfärbung, indem der Farbstoff und das Chrom von der Wolle absorbiert werden und dann erst die eigentliche Chromierung stattfindet.

Noch zu erwähnen ist das Metachromverfahren, das als Spezialfall des Monochromverfahrens angesehen werden darf. Hier setzt man neutrales Ammoniumchromat (bzw. Kaliumchromat und Ammonsulfat) zu, das als Salz einer schwachen Base in heißem Wasser hydrolytisch gespalten ist in Ammoniak und Chromsäure, die auf diese Weise langsam in die Reaktion eingreift und speziell mit dem bereits aufgezogenen Teil des Farbstoffes reagiert. Die Langsamkeit wird gesteuert durch Zusatz des Chroms als Komplexverbindungen (z. B. Chromnatriumoxalat).

In neuerer Zeit ist man nun dazu übergegangen, das Chrom direkt dem Farbstoffmolekül einzuverleiben. Verschiedene bedeutende Firmen haben sich diese Aufgabe gestellt. So sind die Neolanfarbstoffe der CIBA in Basel, die Palatinechtfarbstoffe der I. G. Farbenindustrie, die Metachromfarben der AGFA etc. entstanden. Wie schon in der Einleitung erwähnt, besitzen sie vortrefflich gute Färbeeigenschaften (Lichteinheit, Walk- und Säureechtheit). Der große Nachteil liegt lediglich in der geringen Pottingechtheit (=Wasserkochechtheit). Über diese wird im experimentellen Teile noch berichtet werden.

Seit dem Bekanntwerden dieser Metallverbindungen — das erste Patent geht auf das Jahr 1912 zurück — sind die Verfahren zur Herstellung der Chromlacke ständig verbessert, vielleicht auch nur verändert worden. Die außerordentlich große Zahl von Patenten, die ein Verfahren zur Herstellung von Chromkomplexen bestimmter Azofarbstoffe schützen, mag im ersten Augenblicke verwirrend erscheinen und die Annahme erwecken, als ob in diesem, in den letzten 30 Jahren entwickelten Gebiete der Farbenchemie unbegrenzte Möglichkeiten beständen. Man begegnet denn auch der Auffassung, daß die Komplexbildung von Fall zu Fall verschieden verlaufe (1) ¹⁾, was wohl aber nicht in dem Sinne zutrifft, daß die Methoden zur Herstellung der Metallacke je nach vorliegendem Fall verschiedene seien. Es zeigt sich nämlich bei

¹⁾ Siehe Anmerkung Seite 18.

eingehender Sichtung des Materials, daß es verhältnismäßig wenige Darstellungsarten gibt, daneben aber sehr viele Patente, die an einem bereits bekannten Verfahren lediglich eine geringfügige Veränderung anbringen. Weit aus die meisten Patente teilen jedoch die Beobachtung mit, daß wieder ein anderer bekannter Azofarbstoff als zur Metallkomplexbildung befähigt gefunden wurde, und es ist höchst verwunderlich, daß alle diese einzelnen Versuchsergebnisse durch die Erteilung einer solch großen Zahl von Patenten geschützt worden sind.

2. Die Verfahren zur Herstellung der Chromlacke von Azofarbstoffen

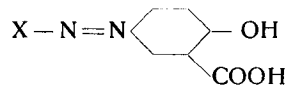
(Anmerkung: Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die Zusammenstellung der besprochenen Patente am Schlusse der Ausführungen.)

a) Allgemeines

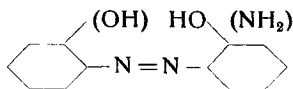
Die Chromierung im allgemeinen kann etwa folgendermaßen charakterisiert werden: Azofarbstoffe, die metallbindende Gruppen enthalten, werden durch Behandeln mit chromabgebenden Mitteln, meistens in wäßriger Lösung, in ihre Metallkomplexverbindungen übergeführt.

Die Azofarbstoffe, welche verlackt werden können, zerfallen in fünf Gruppen:

1. Sie enthalten die Salicylsäuregruppe



2. Die Ortho-Oxyazofarbstoffe, die durch Kombination von Ortho-Aminoaphtholen oder Ortho-Aminophenolen mit Phenolen, Naphtholen, (evtl. Aminen) oder Pyrazolonen entstehen.



3. Farbstoffe, in denen die o-Hydroxyle nicht direkt benachbart sind, z. B. bei einem höheren Azofarbstoff durch irgend einen aromatischen Kern getrennt.
4. Azofarbstoffe vom Chromotrop-Typus.
5. Pyrogallolderivate.

b) Die chromabgebenden Mittel

Als chromabgebende Mittel werden die verschiedensten Chromverbindungen empfohlen. Das älteste Patent, nach welchem Chromkomplexe von Farbstoffen hergestellt werden, stammt aus dem Jahre 1912 und behandelt die Überführung von Oxyanthrachinonsulfosäuren oder deren Salze, bzw. Derivate in die Chromkomplexe mittels Chromoxydsalzen, wie Chromfluorid, Chromchlorid etc. in der Wärme (2). In einem Zusatzpatent (3) wird dann mitgeteilt, daß auch gewisse andere, Hydroxyl- und Sulfosäuregruppen enthaltende Verbindungen, nämlich Azofarbstoffe, ähnliche Chromverbindungen liefern. Die zuerst gefundenen chromabgebenden Mittel sind dann in der Folge die bis heute am meisten verwendeten geblieben. Außerdem kamen dann noch Chromsalze organischer Säuren, wie Chromformiat, -acetat etc., hinzu. Die Verlackung wird auch durchgeführt mit Chromsulfaten (4) und zwar sowohl mit basischen, neutralen, als auch sauren. Als die besten werden die basischen Salze angegeben. Die Erwartung tritt überraschenderweise nicht ein, wonach durch die im Verlaufe der Chromierung freiwerdende Schwefelsäure die Reaktion verhindert werde, bei der auf jede chromierbare Gruppe des Farbstoffmoleküls mindestens 1 Atom Chrom kommt.

Die Chromsulfatlösung kann z. B. zubereitet werden durch Lösen von 8,4 Teilen Chromoxyd in 15,1 Teilen Schwefelsäure von 66° Bé oder 80 Teilen Chromoxyd in 170 Teilen konz. Schwefelsäure und 600 Teilen Wasser (5). Auch Gemische werden angewendet, wie folgende Angaben zeigen (6):

a) Chromoxalatchloridlösung: Man verrührt 152 Teile Chromoxyd in Form einer 13,2%igen Paste mit 126 Teilen Oxalsäure bei 50—60° unter Zugabe von 730 Volumteilen 16%iger Salzsäure bis zur völligen Lösung und stellt auf 2000 Teile.

b) Chromoxalatsulfatlösung: Man erwärmt 152 Teile Chromoxyd als 12,6%ige Paste mit 126 Teilen Oxalsäure unter Rühren auf 50—60°, versetzt die dünnbreiige Masse mit 405 Teilen (Gew.-Teile!) einer 48%igen, kalten Schwefelsäure, verrührt bis zur Lösung und stellt auf 1670 Teile.

c) Chromoxalatfluoridlösung: Eine Chrompaste, enthaltend 9,1 Teile Chromoxyd, wird etwa 5 Stunden mit Oxalsäure digeriert, mit 14,4 Teilen Fluorwasserstoffsäure (50%) vermengt und bis zur Lösung erwärmt.

d) Eine Chromformiatlösung kann man sich bereiten durch Mischen von 12 Teilen 100%igem Chromoxyd, 47 Teilen 100%iger Ameisensäure und 500 Teilen Wasser (7). An Stelle von 47 werden auch nur 12 Teile Ameisensäure, dafür noch 6 Teile konz. Schwefelsäure verwendet (8).

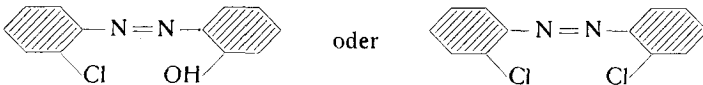
Neue Wege zu öffnen scheint ein Verfahren der I. G. Farbenindustrie (9). In diesem wird die Chromierung dadurch gekennzeichnet, daß pro Farbstoffmolekül weniger als 1 Atom Chrom zur Einwirkung gelangt. Das Prinzip der Chromierung selbst bleibt das frühere. Es werden so Chromlacke erhalten, die auf 3 Moleküle Farbstoff ca. 2 Atome Chrom enthalten. Wie jedoch das Chrom im Komplex sitzt, wird nicht gesagt.

Auch die Kondensation der „höher“ chromierten Farbstoffe, d. h. Lacke, bei denen das Verhältnis Chromatom zu Farbstoff 1 : 1 beträgt, sind befähigt, sich mit chromierbaren, aber chromfreien Farbstoffen zu neuen Komplexen zu vereinigen. Dabei können die Mengenverhältnisse variiert werden. Farbstoffe, die bereits das Minimum an Chrom enthalten, also etwa das Verhältnis 1 Chromatom auf 2 Farbstoffmoleküle besitzen, kommen als Ausgangsstoffe für dieses Verfahren nicht in Betracht (10).

Neben diesen am meisten gebrauchten Chromierungsmitteln begegnet man oft den alkalischen Chromoxydlösungen, den sog. Chromiten. Es wurde nämlich gefunden (11), daß der Erfolg der Chromierung nicht an die Verwendung von löslichen Chromoxydsalzen gebunden ist. Ebenso stimmt die bisher gegoltene Anschauung nicht, wonach bei Behandlung mit Chromoxyd lediglich Chromsalze der entsprechenden Farbstoffsäuren gebildet werden

und keine komplexen Chromverbindungen. Mit den Chromiten erhält man vielmehr oft viel bessere Ausbeuten, als mit den Chromoxydsalzen. Die erhaltenen Metallverbindungen sind auch nicht durchwegs identisch mit denjenigen, die man aus denselben Ausgangsstoffen durch Erhitzen mit Chromisalzen, gegebenenfalls unter Zusatz säurebindender Mittel, erhält.

Es wird z. B. mit einer Alkalichromitlösung verlackt, die man erhält durch Versetzen von 62 Teilen einer Chromhydroxydpaste entsprechend 17,4 Teilen Chromoxyd) mit 60 Teilen Kaliumhydroxyd und Erwärmen bis zur klaren Lösung (12). Anscheinend wendet man diese Herstellungsmethode dort mit Vorteil an, wo es sich um Mono- oder Polyazofarbstoffe handelt, die mindestens ein Mal die Gruppierung



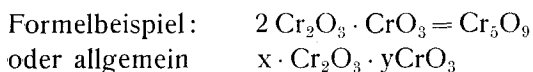
enthalten. Man behandelt sie so lange mit alkalischen, chromabgebenden Mitteln (z. B. 100 Teile Chromoxyd, 320 Teile Kalilauge und 150 Teile Wasser), bis unter Ersatz des Chloratoms durch eine Hydroxylgruppe eine stabile Chromverbindung entstanden ist (13). Auch Alkoxygruppen in Orthostellung zur Azobridge können in Chromkomplexverbindungen übergeführt werden, wenn dafür gesorgt wird, daß während der Reaktion Bedingungen herrschen, bei welchen die Alkylgruppen abgespalten werden (14).

Alkalische Chromoxydlösungen können übrigens auch benützt werden, wenn man die Chromierung so leiten will, daß auf jede chromierbare Gruppe des Farbstoffmoleküls weniger als 1 Atom Chrom zur Reaktion gelangt (15). Daneben werden auch Alkalisalze verwendet, die in wäßriger Lösung höchstens schwach hydrolytisch gespalten sind, besonders wenn es sich um die Herstellung von chromhaltigen Farbstoffen handelt, die aus Gemischen von chromierten und chromierbaren Azofarbstoffen entstehen (16). Dabei kann mit (16) oder ohne (17) Wärmezufuhr gearbeitet werden.

Oft werden Azofarbstoffe auch chromiert durch Behandeln mit Chromhydroxyden allein in der Wärme (18). Man verwendet z. B. $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$, $\text{Cr}_2(\text{OH})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4$, $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$, von denen

die beiden letztgenannten als teilweise Anhydride des normalen Chromhydroxydes aufzufassen sind. Am besten werden sie im frischgefällten oder kolloidalen Zustande benützt. Verwendet wird eine Chromoxydpaste von 12% Cr_2O_3 -Gehalt im Überschuß: 5 Teile Farbstoff, 50 Teile Chromoxydhydratpaste (12% Cr_2O_3), d. h. also, es wird chromiert im Verhältnis ca. 1:1, bezogen auf das Farbstoffmolekül und das Chromatom.

Farbstoffe, welche durch Chromieren mit Chromaten zerstört werden, können mit Chromichromaten verlackt werden (18)²⁾, die hergestellt sind aus Natriumbichromat und Natriumthiosulfat.



Ein Verfahren (20) erwähnt die Chromierung der Farbstoffe in alkalischer Lösung mit chromhaltigen Komplexverbindungen, welche durch Einwirkung von einer alkalischen Chromhydroxydsuspension auf hydroxylhaltige, organische Verbindungen (z. B. mehrwertige Alkohole, Phenole, Gerbstoffe, Zucker etc.) entstehen. Beispiele werden beschrieben mit Anwendung von Gallussäure und Glycerin.

Auch mit Hexaharnstoffchromchlorid kann mit gleichem Erfolg chromiert werden wie mit den gewöhnlichen Chromierungsmitteln (21).

Will man die Reihe der „ungewöhnlichen“ Chromierungsmittel fortsetzen, so verdient auch die folgende Methode Beachtung, die man oft für o-Oxyazofarbstoffe anwendet, wobei als chromabgebende Mittel Chromsalze aromatischer Sulfonsäuren benützt werden (22 und 23). Man chromiert beispielsweise mit einer Lösung, die 12 Teile 100%iges Cr_2O_3 , 45 Teile 100%ige 1,5-Naphthalindisulfosäure und 100 Teile Wasser enthält, 3 Stunden im Rührautoklaven bei 130°. Interessant ist ferner die Beobachtung, daß sich bestimmte Farbstoffe mit den Chromsalzen von hochmolekularen Carbonsäuren verlacken lassen (24). Untersucht wurden in dieser Richtung die Farbstoffe, die erhalten werden aus 1 Mol tetrazotiertem 3,3'-dimethoxy-4,4'diaminodiphenyl und 2 Mol eines Naphthols, wobei man Chromstearat verwendete. Eben-

²⁾ Gmelin-Kraut, 7. Aufl., Vol. III/I, 357.

so wirksam sind die Linoleate, Naphthenate und Resinate. Dieser Methode ähnlich ist eine andere, nach welcher man die Chromsalze von halogensubstituierten, niederen Fettsäuren auf Azofarbstoffe einwirken läßt (25). Auffallend kurz ist hier die Reaktionszeit, die z. B. bei der Verwendung von $\frac{1}{10}$ Mol eines einfachen o-Oxyazofarbstoffes, den man mit 10 g Chromoxydhydrat und 40 g Monochloressigsäure in ca. einem Liter Wasser löst, eine halbe Stunde beträgt, während der man das Reaktionsgut bei Siedetemperatur erhält. Ein in Wasser unlöslicher Farbstoff, den man fein suspendiert, kann jedoch ein Erhitzen von 7 Stunden erfordern (135°). Im übrigen können auch Monobrom-, Dichloressigsäure, β -chlorpropionsäure, sowie Gemische davon verwendet werden.

1921 beschreibt die Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel in einem Patent (26) die Chromierung direkt in einem Arbeitsgang. Man kuppelt den Farbstoff in Gegenwart der in früheren Patenten zu Grunde gelegten Chromierungsmittel (11 und 20) und erwärmt, bis der gebildete Farbstoff vollständig in seine Chromkomplexverbindung übergegangen ist.

Für gewisse Farbstoffe soll auch die Methode zu guten Resultaten führen, nach welcher (27) man die chromierbaren Azofarbstoffe zuerst mit Chromsalzen und dann mit alkalischen Mitteln behandelt. So können die entstandenen Chromkomplexe durch Ausfällen leicht ausgeschieden werden. Sie lassen sich so von den unverbrauchten Chromsalzen abtrennen. Die Ausbeute wird ebenfalls größer, weil durch die obige Vorschrift keine Dissoziation beim Kochen entsteht.

Beachtenswert sind die Verfahren, nach denen man ohne Zusatz von Chromsalzen verlackt. Man läßt hierbei chromhaltige Azofarbstoffe einwirken auf andere Farbstoffe, die chrombindende Gruppen enthalten, wobei also gemischte chromhaltige Azofarbstoffe entstehen (10). Man kann in alkalischer (28 und 29) oder in saurer (30) Lösung arbeiten. Auch kann die Kondensation alkalisch ohne Wärmezufuhr durchgeführt werden (17).

c) Die Zusätze

Außerordentlich mannigfaltiger Art sind die Zusätze, in deren Gegenwart die Chromierung durchgeführt wird. Doch scheint ihre

Wirkung auf den Gang der Reaktion mit einigen wenigen Ausnahmen nicht sehr groß zu sein.

Wenn sich das zur Darstellung der Chromverbindung benützte Chromoxydsalz von einer starken und schwefelflüchtigen Mineralsäure ableitet, ist es vorteilhaft, den Lösungen vor, während oder nach dem Eindampfen (sofern man diesen Weg der Isolierung beschreitet) mineralsäurebindende Mittel (31 und 32) zuzusetzen, da andernfalls die Chromverbindung angegriffen werden könnte. Als solche Mittel benutzt man z. B. Bisulfit (33). Bei Anwendung von Chromfluorid nimmt man vorteilhaft Kieselsäure, Glaspulver, welche die freier werdende Fluorwasserstoffsäure als Kieselfluorwasserstoffsäure (H_2SiF_6) binden. Glaspulver wird übrigens auch als Zusatz zu andern Chromierungsmitteln empfohlen (34 und 35).

Die Verlackung von unsulfo nierten Azofarbstoffen mit gewöhnlichen Chromierungsmitteln soll günstig beeinflusst werden durch den Zusatz von organischen Basen, die keine Hydroxylgruppen enthalten (36), wie Pyridin, Dimethylanilin. Dieses Verfahren soll in größerem Maße allgemeiner Anwendung fähig sein (37). Beispiel: Auf 20 Teile 50%iger Chromchloridlösung entfallen 50 Teile Pyridin und 300 Teile Wasser, wobei man im Autoklaven bei 125° während 10 Stunden erhitzt, d. h., bis der Farbton sich nicht mehr ändert. Interessant ist die Tatsache, daß man aus der 4-Amino-1-Oxybenzol-2-Carbonsäure und ihren Abkömmlingen mit Chromchlorid oder -sulfat bei Gegenwart von wasserlöslichen, organischen Basen Chromkomplexe erhält, welche die organische Base im Molekül enthalten. Als Basen kommen in Frage (38): Triäthylamin, Äthylendiamin, Methylamin u. a. m. Als besonders wirksam werden auch die Basen der Pyridinreihe bezeichnet.

Farbstoffen, welche mit einfachen chromsauren Salzen nicht, oder nur unter Zersetzung reagieren, setzt man schwache Reduktionsmittel zu (Sulfide, Thiosulfate). Bei alkaliempfindlichen Farbstoffen verwendet man Ammonium- oder Magnesiumsalze behufs Bindung des bei der Reaktion freier werdenden Alkalis (39).

Nitrogruppen enthaltende Farbstoffe chromiert man auch mit Chromoxydhydraten in Gegenwart von alkalischen Reduktionsmitteln, wie Schwefelalkalien oder Alkalien in Verbindung mit reduzierend wirkenden Mitteln. Als solche benützt man z. B. Glu-

kose, Zucker, Dextrin, lösliche Abbauprodukte der Stärke und der Cellulose, Glycerin, Sulfitablauge, Ligninsulfosäure (40). Diese Zusätze wirken insofern günstig, als sie neben der allfälligen Reduktion ebenfalls den zerstörenden Einfluß der Alkalien auf die Farbstoffe verhindern oder als Schutzkolloide zur Vermeidung vorzeitigen Ausfallens des Chromoxyds dienen. Es wird hierbei offen oder geschlossen chromiert. Man verwendet z. B. eine Chromoxydlösung folgender Beschaffenheit: Chromhydroxypaste entsprechend 8,7 Teilen Chromoxyd, 4 Teile Ätznatron, 72 Teile Natriumsulfid (krist.) und 14 Teile Glycerin (41).

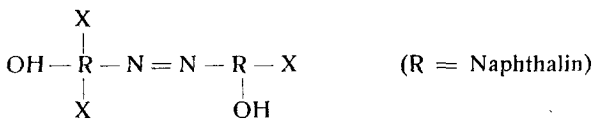
Oft verwendet man auch andere, Hydroxylgruppen enthaltende, organische Verbindungen, wie mehrwertige Alkohole und Phenole, Gerbstoffe etc. (42). Auch Gemische von verschiedenen Monoazofarbstoffen werden auf diese Weise chromiert (43).

Ein Zusatz von Zucker wird auch verwendet zur Herstellung von Umwandlungsprodukten der komplexen Chromverbindungen (44). Der Farbstoff wird zuerst auf gewöhnliche Art chromiert und dann ausgesalzen. Darauf wird die Chromverbindung in einer alkalischen Zuckerlösung 3 Stunden gekocht. Oxalsäurezusatz verbessert die Ausbeute (45).

Oft chromiert man mit Vorteil in Gegenwart von Oxydationsmitteln oder am einfachsten mit Kaliumbichromat selbst (46).

Wie verschieden die Art der Zusätze bei ein und demselben Verfahren sein kann, mag folgendes Beispiel zeigen (47):

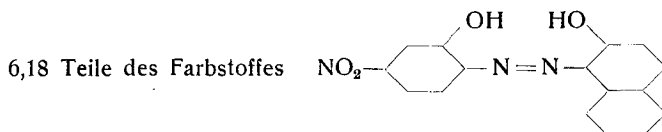
Azofarbstoffe von der allgemeinen Formel



werden so chromiert, daß jeder chromierbaren Gruppe des Farbstoffmoleküls weniger als ein Atom Chrom entspricht und zwar in Gegenwart von löslichen Salzen organischer Säuren (Na-, K-, Ammoniumsalze der Sulfon- und Carbonsäuren der aliphatischen, aromatischen und hydroaromatischen Reihe). Man könnte hier so ziemlich alles, was Sulfo- und Carbonsäuren enthält, aufzählen, und zwar Mono-, Di- und Polysäuren, sowie deren Substitutionsprodukte. Besonders wertvolle Ergebnisse soll man mit den Alkali-

salzen aliphatischer Säuren erzielen. Die erhaltenen Farbstoffe sind besser löslich als diejenigen, die mit größeren Mengen Chromierungsmittel unter milderer Bedingungen hergestellt werden.

Mit Vorteil arbeitet man in alkalischem Medium bei Gegenwart von Salzen aliphatischer Oxycarbonsäuren, wenn es sich darum handelt, unsulfonierte Farbstoffe zu chromieren. Besonders wirksam sind die Na-, K- und Ammoniumsalze der Milch-, Tartron-, Wein-, Glykol- und Zitronensäure. Auch die Kombinationen Mangansulfat + Zitronensäure oder Cobaltsulfat + Weinsäure werden empfohlen (48). Ein Beispiel sei hier wiedergegeben:



werden in 400 Teilen Wasser und 2,7 Teilen 30%iger Natronlauge suspendiert. Dazu gibt man bei 70° eine schwach alkalische Lösung, bestehend aus 5,9 Teilen Chromisulfat, 9 Teilen Weinsäure, 40 Teilen Wasser und 29,2 Teilen 30%iger Natronlauge. Dauer der Reaktion mindestens 12 Stunden. Die Chromierung soll gleich durchführbar sein mit dem Farbstoff auf 4,2-Chloraminophenol und 2-Naphthol.

d) Die Lösungsmittel

In den meisten Fällen dient als solches Wasser. Darin schwer- oder unlösliche Farbstoffe werden unter Zusatz von geeigneten, organischen Lösungsmitteln (49) chromiert, zweckmäßig solchen, die unter den angewandten Bedingungen in Wasser wenigstens teilweise löslich sind und welche die Farbstoffe und deren Metallkomplexe zu lösen vermögen, z. B. Methyl-, Äthylalkohol und deren Homologe, Glykol und dessen Äther und Ester, Polyglycol, Thiodiglykol, Phenole, Aceton und andere Ketone, sowie Gemische. Alle diese Stoffe wirken oft auch nur als gute Verteilungsmittel (50). Man chromiert in diesem Falle unter Zusatz von Kochsalz, Salzen anorganischer Säuren oder auch freier Säuren, wie Ameisen-, Wein- oder Schwefelsäure (51).

In einem Patent der I. G. Farbenindustrie wird die merkwürdige Behauptung aufgestellt, daß aus demselben Ausgangsstoff un-

ter Zusatz von anorganischen, wasserlöslichen Salzen mit Salzen des dreiwertigen Chroms als Chromierungsmittel ganz andere Chromverbindungen erhalten werden, als nach den bekannten früheren Verfahren (52); Zusatz ist Kochsalz.

Nach einer vom üblichen etwas abweichenden Methode kann man Chromlacke auch dadurch herstellen, daß man die Farbstoffe zusammen mit dem Chromiermittel einem Backprozeß unterwirft, z. B. (53), indem man sie in Lösung oder feiner Suspension in Gegenwart des Chromierungsmittels zur Trockne eindampft. Vor und beim Eindampfen kann dann teilweise Chromierung eintreten. Die Mengenverhältnisse von Farbstoff und Chromierungsmittel, sowie die Backtemperatur und die Dauer der Einwirkung können nach Belieben gewählt werden. Bei Verwendung mineralsaurer Chromsalze (auch Salze von organischen Säuren) kann man säurebindende oder abstumpfende Mittel in beliebigen Mengen zugeben. Ein Vorteil soll hier in der verkürzten Reaktionsdauer liegen.

Während der Chromierung kann man die Acidität der Lösung ändern, d. h. man kocht zuerst in saurer oder neutraler Lösung einige Stunden, versetzt dann mit Zucker und Kalilauge und chromiert mit den üblichen Mitteln zu Ende (54).

Die Wasserstoffionenkonzentration scheint auch von Einfluß auf die Menge des im Farbstoffmolekül vorhandenen Chroms zu sein (55). Es wird mit größeren Mengen Chromierungsmittel als im Patent Nr. 455 277 der I. G. Farben (9) gearbeitet, jedoch die gleichen Verbindungen erhalten, also weniger als ein Atom Chrom pro Farbstoffmolekül. Von der Menge des chemisch gebundenen Chroms sollen auch die färberischen Eigenschaften in höherem Maße abhängen. Was die Menge des anzuwendenden Chroms anbetrifft, so ist nach Vorgehendem die ungefähre Regel zu beachten, wonach man mit einem molekularen Verhältnis arbeitet, d. h. 1 Mol Farbstoff und 1—2 Mol Chromoxydsalz (56). Ein Überschuß an Chrom kann mit Soda entfernt werden (57). Oft wird auch nach beendeter Chromierung wieder etwas Chrom herausgenommen durch eine nachträgliche, energische Behandlung mit Alkali und zwar namentlich in jenen Fällen, wo man so chromiert, daß auf jede chromierbare Gruppe mindestens ein Atom Chrom kommt (58).

Bei Farbstoffen, die zwei Sulfosäuregruppen enthalten, verwendet man allgemein das Mononatriumsalz (7); ebenso gut reagieren auch die Mono-Ammonium- oder andere Monoalkalisalze, bzw. Erdalkali- oder Magnesiumsalze (59).

Als ein besonderer Fall der Herstellung von Chromazokomplexen mag folgendes Verfahren erwähnt werden (60): Man chromiert mit Chromoxyd oder dessen Salzen die o-Oxydiazoverbindung und kuppelt nachher mit einer beliebigen Komponente.

Zu den allgemeinen Ausführungsformen der Chromierung kann noch beigetragen werden, daß man die Reaktion in offenen Gefäßen oder unter Druck ausführen kann (61 und 62). Durch das Arbeiten unter Druck genießt man den Vorteil der kürzeren Erhitzungsdauer (62). Meistens wird jedoch der Farbstoff einige Stunden mit dem Chromierungsmittel zusammen rückfließend gekocht. Zur Isolierung der Chromverbindung können verschiedene Methoden dienen:

1. Oft ist der entstandene Komplex wasserunlöslich. Man kann ihn abfiltrieren und auswaschen (wenn keine Sulfosäuregruppen im Farbstoffmolekül vorhanden sind).
2. Man kann ihn aus seiner Lösung durch Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure fällen (63).
3. Man filtriert die Lösung von geringen Verunreinigungen ab und dampft sie zur Trockene ein.
4. Eine alkalische Lösung neutralisiert man mit 10%iger Mineralsäure, säuert mit etwas Essigsäure schwach an, filtriert von Verunreinigungen ab und salzt die Chromverbindung aus.

Arbeitet man mit einer alkalischen Zuckerlösung als Zusatz, so löst man durch Erwärmen zweckmäßig zuerst die Chromhydroxydpaste mit dem Zucker in 30%iger Natronlauge, kühlt ab und gibt nachher den Farbstoff zu (43). Organische Zusätze wäscht man mit organischen Lösungsmitteln (Aceton) gründlich aus (24).

Damit wäre das Wesentliche über die verschiedenen Chromierungsverfahren hervorgehoben, soweit dies nach den Veröffentlichungen in der Patentliteratur möglich ist.

e) Zusammenfassung

Die Chromierung kann je nach Farbstoff in neutralem, alkalischem oder saurem Medium durchgeführt werden. Dabei ist offenbar das angewandte Mengenverhältnis von Chrom (als einfaches Salz oder als Chromkomplex) zum Farbstoffmolekül von ausschlaggebender Bedeutung. Wird die Reaktion so geleitet, daß dieses Verhältnis 1:1 ist, so entstehen im allgemeinen Chromlacke, die ein Maximum an Chrom enthalten. Wir nennen sie abgesättigte oder primäre Chromlacke.

Im Gegensatz dazu stehen die sog. halbchromierten oder sekundären Chromkomplexverbindungen, die entweder entstehen:

a) durch Kondensation von abgesättigten Chromlacken mit chromierbaren Azofarbstoffen oder:

b) durch Chromieren von Azofarbstoffen in dem Sinne, daß pro Farbstoffmolekül weniger als ein Chromatom zur Einwirkung gelangt. Es sollen Verbindungen entstehen, bei welchen das Chromierungsverhältnis 3:2 ist, d. h., daß auf 2 Chromatome 3 Farbstoffmoleküle entfallen. Daß diese Annahme unrichtig ist, wird im experimentellen Teile gezeigt werden. Es bilden sich vielmehr Verbindungen, bei welchen nur 1 Chromatom mit 2 Farbstoffmolekülen gebunden ist. Diese halbchromierten Chromlacke haben ganz andere chemische und färberische Eigenschaften im Vergleich zu den abgesättigten Metallverbindungen. Einzelheiten darüber befinden sich im zweiten Teil.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß Reaktionsdauer, -temperatur, Art des Lösungsmittels, Acidität etc. von großem Einfluß auf den Verlauf der Chromierung sein können.

3. Die Konstitutionsaufklärung der Chromlacke

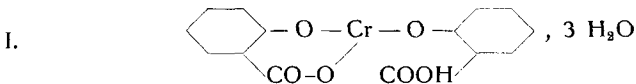
Wenn man im vorliegenden Abschnitt die Farbstoffe vergleicht, welche in den verschiedenen Patenten als zur Chromierung geeignet gefunden worden sind, so muß auffallen, daß beinahe sämtliche Verbindungen sauren Charakter aufweisen, also zur Wolle Affinität haben (der saure Charakter drückt sich meistens durch An-

wesenheit von Sulfosäuregruppen aus). Sie sind daher wasserlöslich, ebenfalls ihre Chromkomplexe. Der Grund dieser Wahl der Komponenten liegt wohl darin, daß alle daraus folgenden Lacke unmittelbar in der Färberei verwendet werden können, während die wasserunlöslichen Farbstoffe (also z. B. sulfonsäurefreie o-Dihydroxyazofarbstoffe) und deren Chromverbindungen praktisch keine Bedeutung besitzen.

Anders liegt der Fall in der Konstitutionsaufklärung. Für sie ist es fruchtbringender, mit in Wasser schwer- oder gar unlöslichen Verbindungen zu arbeiten. Folgende Gründe sprechen dafür:

1. Da die meisten einfachen Chromlacke wasserlöslich sind, ist es leichter, sie von unlöslichen Farbstoffen zu trennen.
2. Ein Aussalzen muß nicht stattfinden.
3. Die Möglichkeit, kristallisierte, reine Verbindungen zu erhalten, ist größer (Möglichkeit der Mischkristallbildung ist viel geringer im Gegensatz zu den wasserlöslichen Ausgangssubstanzen).

Verschiedene Male sind Chromverbindungen bezüglich ihrer Konstitution gedeutet worden. So versucht *Barbieri*³⁾ 1915 erstmals für die Chromsalicylsäure, entstanden aus Chromalaun und Alkalisalicat, eine Formel (I) aufzustellen. Auch *Ch. Courtot* und *H. Hartmann*⁴⁾ finden Gesetzmäßigkeiten in der Konstitution von



Chromierfarbstoffen. Diese Regeln werden jedoch den heutigen Tatsachen nicht mehr gerecht. — Dann folgt eine Mitteilung von *E. Rosenhauer*, *W. Wirth*, *R. Königer*⁵⁾ über die Verlackung der Farbstoffe vom Chromotrop-Typus. In England sind es *Morgan* und *Smith*⁶⁾, welche sich mit Restaffinität und Koordination der Chromi- und Cobaltlacke befassen. *Brass* und *Wittenberger*⁷⁾

³⁾ Atti R. Acad. naz. Lincei, Rend. (5) **24**, I 605 (1915).

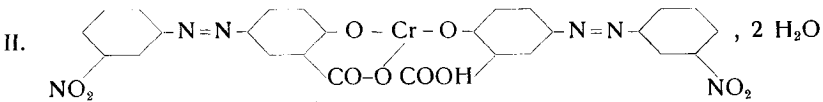
⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **194**, 1949 (1932); Bull. Soc. chim. France (4) **51**, 1179 (1932).

⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. **41**, 617 (1928); B. **62**, 2717 (1929).

⁶⁾ Journ. chem. Soc. **121**, 160, 2866 (1922), **125**, 1731 (1924).

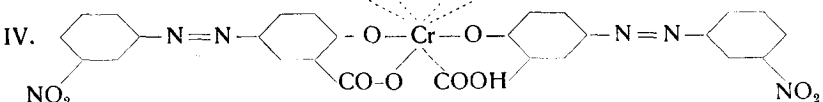
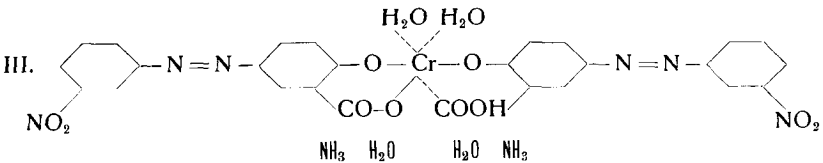
⁷⁾ Ber. **68**, 1905–1912 (1935).

beginnen auf Grund von Analysen genauere Studien, insbesondere auf dem Gebiete der Azosalicylsäurefarbstoffe. Beim Übergang von der Chromierung auf der Faser zur Chromierung in Lösung genügt es nicht mehr, das Chromatom als Bichromat (also im sechswertigen Zustande) allein einzuführen. Es sind vielmehr Reduktionsmittel nötig (als Ersatz der reduzierenden Wollfaser) oder das Chrom wird direkt in Form des dreiwertigen Zustandes (vgl. Abschnitt 2 b) zur Reaktion gebracht. Die Verfasser stellen fast die gleiche Formel wie Barbieri auf, bezogen auf den Azofarbstoff, entstanden aus *m*-Nitranilin und Salicylsäure, nämlich (II):



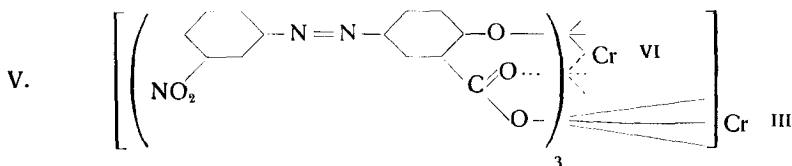
Im Gegensatz zu ihm finden sie jedoch nur 2 Moleküle Wasser, statt 3. Die Schwierigkeiten, die sich in der quantitativen Bestimmung des Wassergehaltes ergeben, wollen sie dadurch beseitigen, daß sie die 2 Wassermoleküle durch Ammoniak ersetzen. Dies gelingt nicht. Es erfolgt Addition des Ammoniaks, der relativ fest gebunden zu sein scheint. Durch Säure ist er nämlich nicht quantitativ abspaltbar. Aus diesem erfolgt eine neue Formulierung (III) bei Annahme einer Koordinationszahl 6 für das Chromatom.

Die Ammoniakverbindung setzt sich dann gemäß Konstitutionsformel IV zusammen, muß also ein koordinativ 8-wertiges Chromatom besitzen. Diese Folgerung findet eine Stütze in den Anschauungen von *F. Ephraim*⁸⁾, wonach die Koordinationszahl steigt, wenn das anlagernde Atom sich zwischen zwei sehr voluminösen Resten befindet.



⁸⁾ Anorg. Chemie, 4. Aufl., Leipzig 1929, 254; B. 51, 644 (1918).

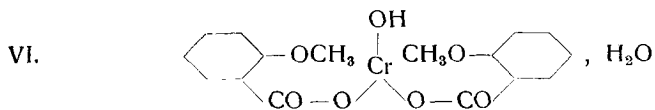
*Morgan und Smith*⁹⁾ haben für den Chromlack des Farbstoffes eine wesentlich andere Konstitution aufgestellt (V).



Der Unterschied von dieser Formel zu jener von *Brass* und *Wittenberger* (II) besteht darin, daß am Aufbau der neuen Konstitution auf je drei Moleküle des Farbstoffes 2 Atome Chrom beteiligt sind und das Wasser fehlt. Bei sorgfältiger Untersuchung hat sich aber folgende Feststellung gegeben: Das nach der Methode der englischen Chemiker hergestellte Produkt (mit 6,6% Chromgehalt) wurde mit Benzol extrahiert. Dadurch stieg der Wert auf 8,1%; das ist diejenige Chrommenge, welche Formel II entspricht.

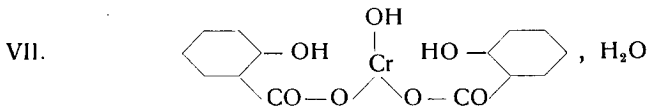
Auch Versuche werden unternommen, um die Aufgabe kennen zu lernen, die den beiden funktionellen Gruppen der Salicylsäure im Aufbau ihrer Chromlacke zufällt. Wären die Hydroxyl- oder Carboxylgruppen nicht an der Bindung des Chroms beteiligt, so müßten sich letztere methylieren lassen. Das gelingt nicht, sowohl die Chromierung des Methyläthers, als auch die Methylierung des Chromlackes verlaufen negativ.

Auch bei der Chromsalicylsäure gelingt die Methylierung nicht, dagegen die Einwirkung von Chromalaun auf Methoxybenzoesäure. Ihre Zusammensetzung wird mit Formel VI angegeben. Daraus folgt die Tatsache, daß die Form I nach *Barbieri* nicht befrie-



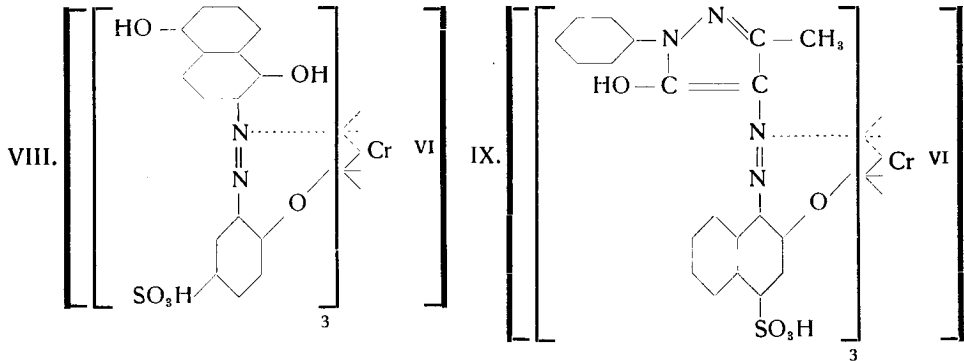
digt, denn wenn die o-Methoxybenzoesäure, in der die Hydroxylgruppe inaktiviert ist, die Chromverbindung VI gibt, so spricht dies dafür, daß in der Chromsalicylsäure die Hydroxylgruppen auch nicht benötigt werden. Daher wird folgende Konstitution (VII) angenommen:

⁹⁾ Journ. chem. Soc. 121, 2866 (1922).



All diese Angaben können uns nur Richtlinien geben für unsere eigentliche Aufgabe, der Konstitutionsaufklärung der Lacke der Monoazofarbstoffe. In der Literatur sind Angaben darüber kaum zu finden. Nur in England sind einige Theorien aufgestellt worden, welche hier in Kürze wiedergegeben werden.

*Morgan und Smith*¹⁰⁾ behaupten als erste, daß das Chromatom als koordinativ sechswertiges Element auftritt, indem pro Chromatom 3 Farbstoffmoleküle zur Einwirkung gelangen. Ihre Formel ergibt sich aus VIII und IX:



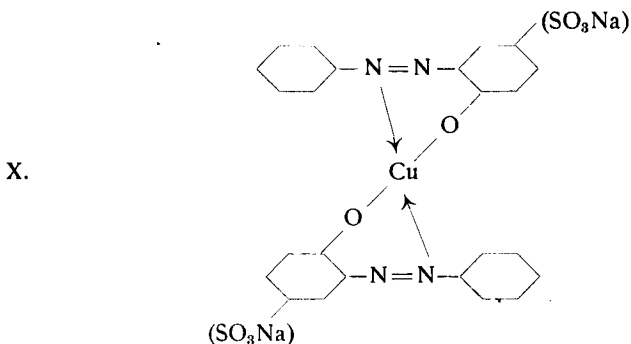
Dann sind es, wie schon in der Einleitung erwähnt, *H. D. K. Drew* und seine Mitarbeiter, welche sich eingehend mit der Struktur von Metallacken der Monoazofarbstoffe beschäftigen. Eine erste Mitteilung ist über das Verhalten des zweiwertigen Kupfers bei der Verlackung gemacht worden (*H. D. K. Drew und J. K. Landquist*¹¹⁾).

Es werden Lacke beschrieben von *o*-Oxyazosulfonsäuren und einige Fälle diskutiert, in denen eine Oxygruppe in Meta- oder Parastellung zur Azogruppe steht. Eine erhöhte Stabilität der Kupferlacke soll nur dann vorhanden sein, wenn das Kupferatom in Orthostellung zur Azogruppe durch eine Nebervalenz gebunden ist. Auch soll die Verlackung von Sulfo-Carbonsäuren nur möglich sein, wenn

¹⁰⁾ Journ. chem. Soc. (1924) 125, 1733; C. 1924/II, 2474.

¹¹⁾ Journ. chem. Soc. 1938, 292; C. 38/II, 61.

die saure Gruppe durch ein weiteres Kupferatom oder ein anderes Metall abgesättigt ist. Alle Lacke von diesem Typus sind wasserfrei und koordinativ gesättigt. Die allgemeine Formel lautet (X):



Die Komplexbildung tritt auch ein trotz einer freien Sulfo-
gruppe, wenn *o,o'*-Dihydroxyverbindungen vorhanden sind (*W. F. Beech* und *H. D. K. Drew*¹²⁾). Die Bindung des Kupfers durch die *o,o'*-Dihydroxygruppen ist also fester, als diejenige durch die Hydroxylgruppe der Monooxyfarbstoffe. Folgende beide Verlackungen werden ausführlich beschrieben:

1. Aus 2'-Oxy-5'-sulfo-2-naphthol und Kupferchlorid entsteht ein Dodekahydrat (XI).

2. Wird statt dem Farbstoff, der durch Kuppeln mit 2-Naphthol entsteht, als Kupplungskomponente die 2,6-Naphtholsulfosäure verwendet, so entsteht der Komplex (XII).

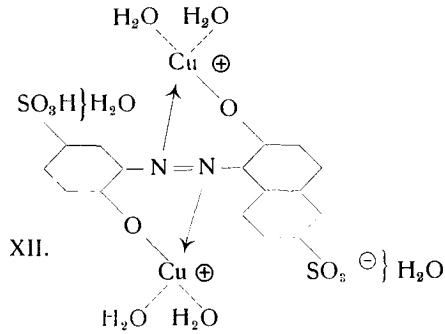
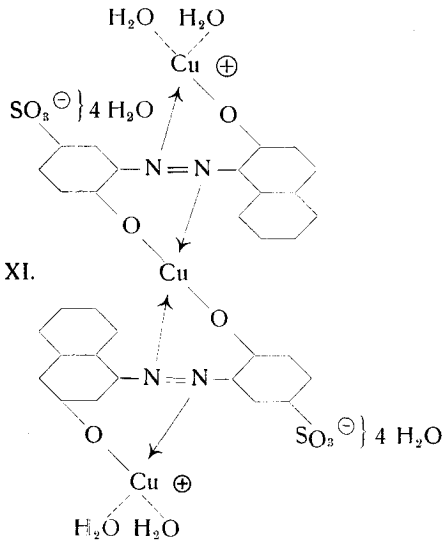
(XI. und XII. siehe nebenstehend S. 35.)

In einem späteren Bericht (*H. D. K. Drew* und *R. E. Fairbairn*¹³⁾) bringen die Verfasser neue Anschauungen zur Kenntnis, durch die gewonnenen Resultate dazu geführt, zu untersuchen, wie sich die Struktur der Lacke verhält, wenn man von einem zweiwertigen Metall (z. B. Kupfer) zum dreiwertigen Chrom übergeht. Zum Vergleich werden einige Lacke des dreiwertigen Eisens und von einigen zweiwertigen Metallen geprüft.

Weil diese Arbeit für unsere Untersuchungen wegleitend war, zitieren wir sie hier auszugsweise.

¹²⁾ Journ. chem. Soc. 1940, 608; C. 41/I, 1959.

¹³⁾ Journ. chem. Soc. 1939/I, 823; C. 39/II, 2916.

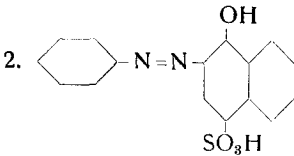
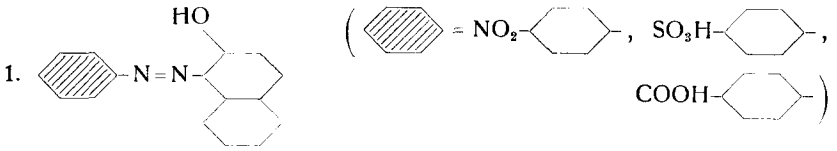


Mit *o,o'*-Dihydroxy- und *o*-Hydroxy-*o'*-carboxyazoverbindungen enthält der Haupttyp der Chrom- oder Eisenlacke einen Azorest auf ein Metallatom. Die dritte Valenz des Metallatoms bleibt mit dem Säurerest verbunden. Wenn kraft dieser dritten Valenz das Metallatom mit einem zweiten Molekül des gleichen oder ähnlichen Azofarbstoffs reagiert, wird ein komplizierter Typ von saurer Natur erzeugt. Um ein wasserlösliches Produkt zu erhalten, wird eine Sulfogruppe in das Farbstoffmolekül eingeführt. Die Lacke sind oft schön kristallisiert und die Reinheit außer Zweifel. Sie zeigen hauptsächlich Strukturen, welche tatsächlich in den chromierten Fasern vorhanden sind. Die Chromlacke, insbesondere diejenigen der *o,o'*-Dihydroxyazoverbindungen sind stabiler gegen Mineralsäuren, als die entsprechenden Eisen(3)lacke oder Kupferlacke. Andererseits war eine einzige orthoständige Hydroxylgruppe ungenügend, um ein Chromatom an einen Azofarbstoff zu binden.

Zusammenstellung der Resultate von Drew und Fairbairn.

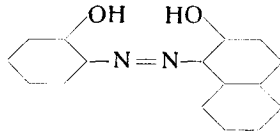
1. *Ortho*-Oxyazoverbindungen. Die Bindung Cr-O-OH und Cr-N=N- kann nicht nachgewiesen werden. Es bilden sich Salze mit der Bindung $\text{coo}-\text{Cr}=\text{}$ und $\text{So}_3-\text{Cr}-\text{}$.

Angewandte Farbstoffe:

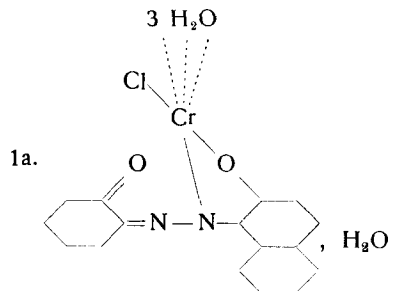
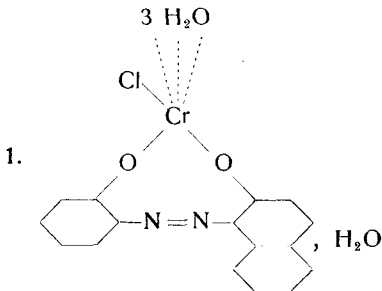


Eisenlacke sind sehr instabil oder bilden sich überhaupt nicht. Mangan(2)- und Zink(2)lacke sind auch nicht isoliert worden. Diese Metalle stehen im Gegensatz zu dem zweiwertigen Kupfer, Nickel und Kobalt, welche mit den obigen Farbstoffen leicht Koordinationsverbindungen bilden.

2. o,o'-Dihydroxyazoverbindungen. Der Farbstoff von der Formel



kondensiert sich in alkoholischer Lösung mit Chromchloridtetrahydrat ($\text{CrCl}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$). Es bildet als Hauptprodukt das purpurne Tetrahydrat (1 oder 1 a)



Durch Kochen in Wasser oder Trocknen der Kristalle bei 150° entsteht eine in kochendem Wasser unlösliche Form mit weniger

Wassergehalt, die sich beim Aussetzen an feuchte Luft nicht mehr in die lösliche Form überführen läßt. Durch Wegnahme von ein oder zwei Molekülen Wasser wird wahrscheinlich das Chloratom durch eine Nebenvalenz an das Chrom gebunden. Diese beiden Verbindungen sind wasserunlöslich, löslich in Äther. Andere Chromchloride zeigen ähnliches Verhalten. Die Entfernung der letzten zwei Moleküle Wasser ist von Chlorwasserstoffabspaltung begleitet (Erhitzen über 150°). Durch Stehenlassen an der Luft wird wieder Wasser aufgenommen (an feuchter Luft ca. $2\frac{1}{2}$ Mol H_2O). Es besteht die Möglichkeit der Bildung eines Hydroxyds oder Oxyds und daher Rehydratation des getrockneten Materials. Wäßriges Ammoniak oder Kaliumchromat geben einen purpurnen, amorphen Niederschlag, unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform.

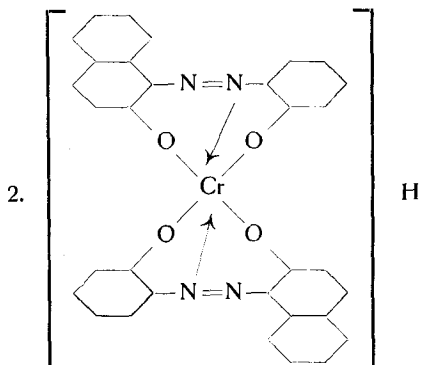
Vorgehende Verbindungen zeigen, daß die dritte Valenz des Chroms nach der Verlackung als ionisierte Valenz oder als Nebenvalenz ungebunden an den Azofarbstoff bleiben kann. Diese Art von Lack wird allgemein gefunden unter den Dihydroxy-, o-Oxy-o'-Carboxyazoverbindungen (ob Säuregruppen im aromatischen Kern vorhanden sind oder nicht). Alle möglichen Formulierungen sind beachtet worden.

Polymere Formeln, wie bei den Kupferlacken angedeutet (XI), sind ausgeschlossen, denn sie bedingen die Verbindung der Chromatome mit zwei Hydroxylgruppen, welche ihrerseits wieder mit einem andern Azofarbstoffmolekül verbunden sind. Dies ist nicht möglich, denn bekanntlich geben Monohydroxyazoverbindungen keine Chromkomplexe. Daraus hat sich Formel 1 und 1 a gegeben. Eine weitere Möglichkeit besteht darin (experimentell nicht bewiesen), daß das Chrom mit allen vier Wassermolekülen koordinativ, jedoch nicht mit dem Azostickstoff gebunden ist. Bei Verlust von einem Molekül Wasser würde die Nebenvalenz mit dem Chlor gebildet, bei Abgang von zwei Wassermolekülen Koordination mit dem Azostickstoff.

Mit Oxalsäure kann aus dem Lack der unveränderte Farbstoff wieder gewonnen werden.

Die Verbindung 1 kann mit einem weitem Farbstoffmolekül reagieren, wenn eine wasserfreie Säure als Reaktionsmittel ver-

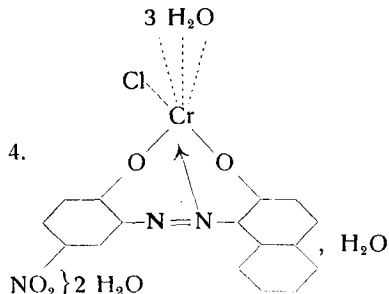
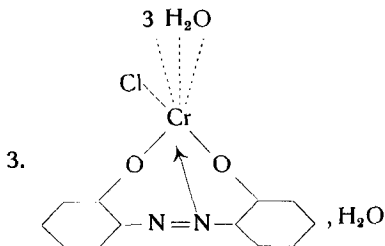
wendet wird. Bei Kondensation in Eisessig entsteht eine purpurschwarze, kristalline Verbindung (2), unlöslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln.

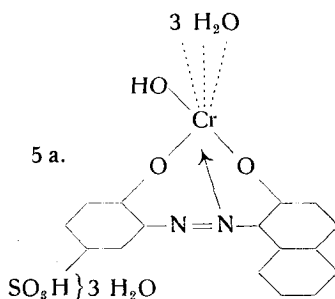
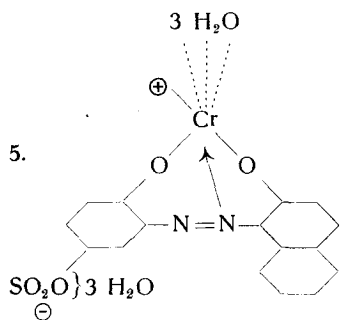


Mit wäßrigem Ammoniak, Alkali und organischen Basen werden Salze gebildet. Außerdem sind noch Nebenprodukte beschrieben, die bei der Kondensation in Alkohol entstehen. Über die Struktur dieser Verbindungen herrscht noch keine Klarheit.

Von Bedeutung mag die Bemerkung sein, daß während der ganzen Untersuchung keine Verbindungen gefunden wurden, welche ein Chromatom gebunden an drei Farbstoffmoleküle aufweisen. Im weitem werden die Lacke von folgenden Azofarbstoffen formuliert:

		Diazoverbindung	Kupplungs-	
			komponente	
3.	aus	o-Aminophenol	+ Phenol	(Formel 3)
4.	„	4-Nitro-2-Aminophenol	+ 2-Naphthol	(Formel 4)
5.	„	4-Sulfo-2-Aminophenol	+ 2-Naphthol	(Formel 5 u. 5a)

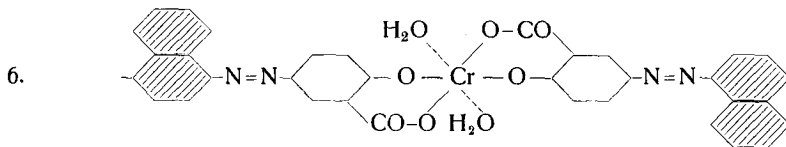




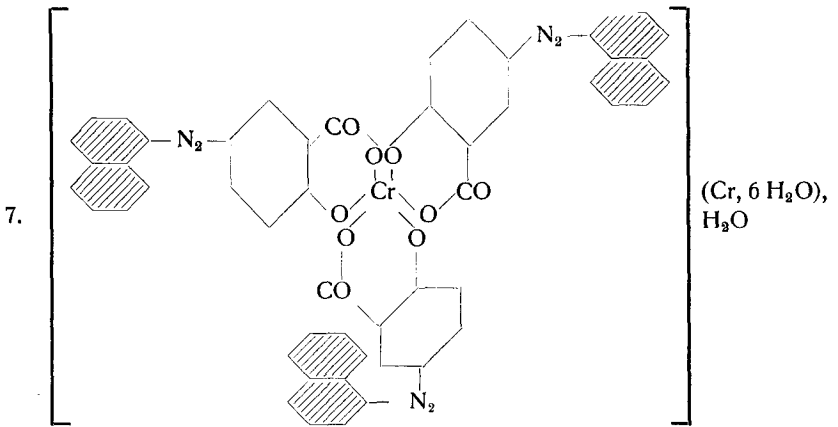
Alle drei Farbstoffe geben Chromkomplexe, welche analog Formel 1 dargestellt werden dürfen und deren Wassergehalt zwischen 4 und 6 Molekülen variiert. Dabei wird angenommen, daß sowohl die Nitrogruppe, wie die Sulfogruppe an der molekularen Wasseranlagerung beteiligt sind. Befindet sich eine Sulfogruppe im Farbstoffmolekül, so entsteht als Nebenprodukt die sekundäre Verbindung im Sinne von Formel 2. Andererseits reagiert Farbstoff 4 mit Chromlack 5 ebenfalls zu einer sekundären Verbindung, also zu einem gemischten Chromkomplex.

Noch einige Azofarbstoffe sind hinsichtlich ihrer Lackbildung beschrieben. Ihre Formulierung ist prinzipiell analog 1. Bemerkenswert ist nur ihr verschiedener, molekularer Wassergehalt.

Im weiteren verweisen die Verfasser auf die Chromlacke, gebildet aus Azofarbstoffen mit dem Salicylsäurerest. Ihre Konstitution erfährt gegenüber *Brass* und *Wittenberger* (III) eine Änderung, indem sich sowohl die Carboxy-, als auch die Hydroxylgruppe an der Lackbildung beteiligen (6).

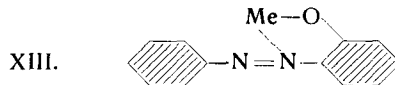


Speziell hervorgehoben wird auch die Bildung einer Tertiärverbindung als Nebenprodukt der Kondensation (7).



Auch die Untersuchungen der Eisen-, Nickel- und Zinklacke bringen keine Änderung in das Strukturbild. Lediglich auffällig erscheint wieder der variierende Wassergehalt. Ebenso ähneln die Aluminiumlacke¹⁴⁾ in der Struktur den primären Chromlacken (1), während die Komplexverbindungen mit vierwertigem Vanadium¹⁵⁾ mehr die Struktur 2 besitzen.

Abschließend sei noch erwähnt, daß *P. Karrer*¹⁶⁾ den Metallkomplex allgemein im Sinne der Nebenvalenz zum Azostickstoff deutet (XIII).



¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. 1940, 603; C. 1941/I, 1958.

¹⁵⁾ Journ. chem. Soc. 1940, 1064.

¹⁶⁾ P. Karrer, Lehrbuch der org. Chemie, 5. Aufl., 495.

II. Experimenteller Teil

Auf Grund vorgehender Tatsachen sind für uns folgende Probleme entstanden:

1. Wie verläuft die Chromierung ganz allgemein (anhand von drei einfachen o,o'-Dihydroxyazofarbstoffen)?
2. Wie verhalten sich die primären Chromlacke bezüglich ihres Wassergehaltes und welche Konstitution folgt daraus?
3. Konstitution der sekundären Chromlacke.
4. Sind tertiäre Chromlacke möglich?
5. Vergleich der Chromkomplexverbindungen mit der Chromierung auf der Faser.

Zu 1.: Während in der Vielzahl der Patente zu den Verfahren meistens auch neue, chromierbare Farbstoffe als geeignet erwähnt werden, haben wir unsere Untersuchungen nur auf drei Farbstoffe beschränkt, nämlich die Verbindungen aus:

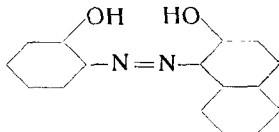
- | | |
|--------------------------------|--|
| a) o-Aminophenol | + 2-Naphthol (wasserunlöslich) |
| b) Chloraminophenol-4,2 | + 2-Naphthol (wasserunlöslich,
chlorhaltig) |
| c) Aminophenolsulfosäure-2,1,4 | + 2-Naphthol (wasserlöslich) |

Diese Verbindungen werden deshalb gewählt, weil sie die Analysen wesentlich erleichtern, indem sich a und b nur durch das Chloratom unterscheiden und damit, wie später gezeigt wird, leicht Vergleiche gezogen werden können. C gibt Verbindungen, welche in wäßriger Lösung neutral chromiert, während a und b nur in Alkohol neutral verlackt werden können.

Zu 2.: Wie schon mehrfach erwähnt, zeigt sich, daß besonders die primären Lacke die Eigenschaft haben, mehr oder weniger hygroskopisch zu sein. Es ist bis jetzt nicht möglich, hierin ein klares Bild der Struktur dieser Komplexe zu geben.

1. Die Herstellung der 0,0'-Dihydroxyazofarbstoffe

a) 2-Oxybenzolazo-2'-naphthol



Allgemein: 109 g o-Aminophenol (1 Mol) in [91,2 g Salzsäure entspr.] 230 ccm HCl 21° Bé (2½ Mol) unter Rühren teilweise lösen. Mit 70 g (1 Mol) Natriumnitrit bei Zimmertemperatur diazotieren (Dauer ca. 15 Minuten, bis kein NO mehr nachgewiesen wird).

Andererseits werden 144 g 2-Naphthol (1 Mol) in das Natriumsalz übergeführt, sodaß möglichst kein freies Alkali vorhanden ist (Thiazolpapier!). Verwendet werden [40 g entspr.] 87 ccm Natronlauge 39° Bé. Für das restliche Volumen Salzsäure wird noch 25%iges Ammoniak zugegeben (150 ccm). Sollte während des Kuppelns die dunkelblaue Farbe in braun umschlagen, so ist sofort Ammoniak hinzuzufügen!*

Beim Kuppeln fällt auf diese Weise langsam (während ca. 2—3 Stunden) das Mono-Natriumsalz des Farbstoffes in schönen, grün glänzenden Plättchen aus, die gut filtriert werden können. Nach mehrmaligem Auswaschen wird das Salz in Wasser suspendiert und unter Rühren mit Salzsäure versetzt (Kongosauer!). Der freie Farbstoff fällt in rotbraunen, kristallinen Plättchen aus. Diese werden bei 110° 24 Stunden getrocknet. Smp. roh: 181°, Asche: 0,239%. Extraktion mit Methylalkohol gibt grüne Nadeln (Smp. 188,5°).

*) Anmerkungen: Wird nur mit Natronlauge gearbeitet, so fällt beim Kuppeln ein amorphes Gemisch aus, das aus Natriumsalz des gebildeten Farbstoffs und zur Hauptsache aus zurückgebildetem Aminophenol und 2-Naphthol besteht. Die Kupplung geht in diesem Falle sehr schlecht.

Die Herstellung der reinen Azoverbindungen in technischen Mengen stößt auf Schwierigkeiten, da sie in allen in Betracht fallenden, organischen Lösungsmitteln sehr wenig löslich sind (Alkohol und Eisessig).

Anfangs wird der übliche Soxhlet verwendet. Dieser besitzt den Nachteil der Kaltextraktion. Außerdem können nur kleine Mengen Lösungsmittel angewandt werden, was besonders bei lang andauernder Extraktion häufiges Stoßen verursacht. Auch der gewöhnliche Extraktionsapparat mit Glasfiltertiegel bewährt sich nur dann, wenn kleine Mengen zu extrahieren sind.

Sehr zweckmäßig ist folgende Apparatur: Auf einen 2-Liter-Rundkolben mit weiter Öffnung werden ein Kugelkühler und ein Spiralkühler mittels eines Korkes aufgesetzt. Die beiden Kühler werden miteinander verbunden mit einem Glasröhrchen und zwar so, daß dieses auf den Kugelkühler aufgesetzt und in den Spiralkühler so tief als möglich eingeführt wird. So kann man mit allen organischen, einschließlich tiefsiedenden Lösungsmitteln, wie Äther, Methylalkohol etc., arbeiten. Wird nur ein Spiralkühler aufgesetzt, so kondensiert sich beispielsweise mit Äther soviel Flüssigkeit im Kühlrohr, daß keine Luft mehr Zutreten kann und so ein Übersieden unvermeidlich ist. Dies zu verhindern, ist die Aufgabe des zweiten Kugelkühlers, der eine so weite Öffnung besitzt, daß der Luftzutritt immer gewährleistet ist. Am Kork, der vorteilhaft auf der äußern Seite mit Cellonlack gedichtet wird, werden zwei Messing-Ringschrauben angebracht zum Aufhängen von Soxhlehülsen. Letztere werden gleich befestigt wie die Glasfiltrertiegel, am besten mit dickem, biegsamem Kupferdraht.

Vorteile: 1. Es können bis 2 Liter Lösungsmittel angewandt werden, was ein Stoßen während mindestens 12 Stunden verhindert.
2. Die Substanz befindet sich immer im Dampf des Lösungsmittels.
3. Keine Krustenbildung wie beim Soxhlet, da das Flüssigkeitsniveau immer gleich bleibt.

Nachteile: 1. Kork-, statt Glasverschluß und daher anfangs Möglichkeit der Auflösung von Korksubstanzen (z. B. durch Äther). Nach der zweiten Extraktion dürfte jedoch dieser Nachteil behoben sein.
2. Der Extraktionsapparat kann nicht für Eisessig gebraucht werden.

Drei Apparate sind zur Anwendung gekommen: Zwei mit einem Zweiliter- und einer mit einem Einliter-Rundkolben als Flüssigkeitsbehälter. Vorteilhaft ist auch die Anwendung von zwei Kolben für die gleiche Apparatur. Einer ist im Betrieb für 12 Stunden und der andere, die gesättigte Lösung enthaltend, kann über Nacht stehen gelassen werden.

Die Extraktion des Farbstoffes erfolgt je zur Hälfte mit Benzol und Methylalkohol.

Ansatz für das Laboratorium:

54,5 g	o-Aminophenol (techn.)	$\frac{1}{2}$ Mol	
35,5 g	Natriumnitrit	$\frac{1}{2}$ Mol	im 2-Liter-Becherglas
625 ccm	Salzsäure 2n	$1\frac{1}{4}$ Mol	bei 22° diazotiert.

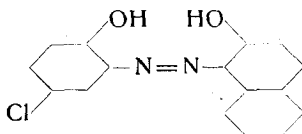
gekuppelt mit

72 g	2-Naphthol und 44 ccm Natronlauge	39° Bé
250 ccm	Ammoniak 25 % (großer Überschuß, weil sich das Natriumnaphtholat schlecht löst!)	

Ausbeute roh = 111 g (entspr. 84 % der Theorie = 132 g).

Literatur: Beilstein Aus Methylalkohol rot, metallglänzende Nadeln.
 C. 29/I 1566 Aus Essigester grüne Tafeln (193^o).
 C. 38/II 64 Aus Benzol kirschrote Nadeln ohne Metallglanz.

b) 2-Oxy-5-Chlorbenzolazo-2'-naphthol



Allgemein: Analog a). Angewandt wird Chloraminophenol-4,2 (*Geigy* 96,4%). Das dunkelbraune, technische Produkt wird durch zweimaliges Umkristallisieren aus Wasser kristallin und fast weiß erhalten.

Ansatz: 143,5 g Chloraminophenol
 230 ccm Salzsäure 21^o Bé
 70 g Natriumnitrit
 gekuppelt mit
 144 g 2-Naphthol (1 Mol)
 131 ccm Natronlauge 39^o Bé (1½ Mol)

diazotiert bei 20^o
 (Dauer ca. 1 Std.)

Die Kupplung geht hier glatt in alkalischer Lösung vor sich, im Gegensatz zu derjenigen des vorher beschriebenen Farbstoffes. Es fällt das Mononatriumsalz des Azokörpers in glänzend grünen Kristallen aus. Nach dem Waschen und Ansäuern mit Mineralsäure bildet sich der freie Farbstoff in der Kälte langsam, in der Hitze rasch als goldglänzende Kristalle in Suspension und als rotes Pulver in trockenem Zustande. Nach 24 Stunden trocknen bei 110^o werden die Kristalle wieder metallglänzend.

Ausbeute roh: 285 g = 95,6% der Theorie (= 298,6 g).

Smp. roh: 223^o; Asche: 0,169%.

Extraktion mit Eisessig gibt rotgoldene Kristalle, Smp. 233^o.

Extraktion mit Aethylalkohol gibt grün-metallglänzende Kristalle, Smp. 232^o.

Diese Operationen sind im Soxhlet durchgeführt worden! Technische Extraktion mit vorgängig beschriebenem Extraktions-

apparat gibt mit Aethylalkohol goldene Kristalle von gleichem Schmelzpunkt.

Übrige Eigenschaften: In Benzol schwerlöslich, in Methylalkohol ebenfalls schwerlöslich, in Eisessig heiß und in Aethylalkohol mäßig löslich. Aus verdünnter Natronlauge (ca. $\frac{1}{100}$ n) fällt das sich mit blauer Farbe in der Kälte und in der Hitze rot lösende Mononatriumsalz in grün-bronzenen, glänzenden Plättchen aus. Wird ca. 4 n Natronlauge verwendet und der Farbstoff in der Hitze mit gesättigter Kochsalzlösung aufgefällt, so entsteht das amorphe Di-natriumsalz, welches schwerfiltrierbar ist und sich in der Kälte auch mit roter Farbe löst. — Das Mononatriumsalz ist in Aethylalkohol leicht löslich und kristallisiert in großen, grünen Nadeln.

Natriumbestimmungen der Salze (als Natriumsulfat im Pt-Tiegel):

Theoretisch:

Mono-Na-Salz: Mol.-Gew. 320,55 Di-Na-Salz: Mol.-Gew. 342,54

% Natrium: = 7,18 % % Natrium: = 13,46 %

Gefunden	Mono		Di
1. 8,06%		1.	14,14%
2. 6,46%	Durchschnitt	2.	12,63%
3. 6,30%	<u>6,94%</u>		<u>13,39%</u>

Literatur: Keine Zitate.

c) 2-Oxybenzolsulfosäure-5-azo-2'-naphthol

Allgemein: 189,1 g Aminophenolsulfosäure (1 Mol), [I. G.-Produkt]

231 ccm Salzsäure 21° Bé

70 g Natriumnitrit

diazotiert bei 20°

(Dauer ca. 15 Min.)

gekuppelt mit

144 g 2-Naphthol

151 ccm Natronlauge 39° Bé ($1\frac{3}{4}$ Mol entspr. $\frac{1}{4}$ Mol Überschuß)

Nach ca. 1 Stunde wird der Farbstoff mit 5n Salzsäure angesäuert. Der freie Farbstoff fällt als braunes Pulver aus. Wird nur lackmussauer gemacht, so bildet sich ein zinnoberrotes Natriumsalz. Die freie Sulfosäure kann über das Bariumsalz gereinigt werden. Aus Wasser läßt sie sich nur schwer umkristallisieren, da sich ein Gel bildet, welches zentrifugiert werden muß.

Ansatz für das Laboratorium:

Diazolösung wie oben.

Kupplungslösung: 144 g 2-Naphthol
240 ccm Natronlauge 39° Bé (110 ccm Überschuß wegen
der Sulfosäure!)

Ausbeute: Zinnoberrotes Natriumsalz (Na-Gehalt = 14,17 %: 310—320 g

Woher der große Natriumgehalt herrührt, ist nicht abgeklärt.
Vermutlich wird das Mononatriumsalz gebildet.

Theoretische Ausbeute: Freie Sulfosäure = 344 g.

Das Natriumsalz wird in 5n Salzsäure gekocht und das Reaktionsprodukt abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet. Ein kleiner Teil der Säure, gereinigt über das Bariumsalz, zeigt geringeren Aschegehalt. Die gallertige, freie Säure kann nach drei Wochen stehen gut durch eine Glasnutsche filtriert werden.

Aschegehalt: Freie Sulfosäure aus 5n Salzsäure: 0,55 %
Freie Sulfosäure gereinigt über das Ba-Salz: 0,115 %

Literatur: C. 31, II 2789
Colour Index Nr. 169 (Palatinchromviolett)
(Solochromviolett R)
(Monochromviolett B)
(Chromviolett)
Rev. gén. Matières Colorantes
Teinture etc. 35, 321 Sept. 1931
Erdmann and Borgmann 1893
U. S. P. 628 814
F. P. 284 741 (Frdl. 6, 908)
F. P. 310 508 (Frdl. 6, 925)
D. R. P. 78 409 (Frdl. 4, 785)
Act. für Anilinfarben.

2. Herstellung der Chromisalzlösungen

Drew und *Fairbairn*¹⁾ verwendeten in ihren Arbeiten ausschließlich Chromchlorid-Tetrahydrat für Kondensationen in Alkohol und wasserfreies Chromsulfat für diejenigen in wässriger Lösung.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 1939/I 823.

Das Chromchlorid-Tetrahydrat ist jedoch keine beständige Verbindung²⁾, sondern sie steht im Gleichgewicht mit dem Hexahydrat. Das Produkt gelangt daher in unseren Arbeiten nicht zur Verwendung.

Die ersten Kondensationen sind mit technischem, wasserfreiem Chromsulfat durchgeführt worden, dessen Chromgehalt nach unsern Bestimmungen 21,28% (theoretisch: 26,50% Cr) beträgt.

Zur Chrombestimmung³⁾: Allgemein sind für die Chrombestimmungen der Lacke folgende Punkte zu beachten:

Bei Beginn der Verbrennung soll der Porzellantiegel ohne Deckel mit kleinster Flamme erhitzt werden, bis die Substanz ganz verkohlt ist, sonst besteht die Gefahr, daß durch den Luftstrom ein Teil der teilweise äußerst feinpulverigen Verbindungen weggeblasen wird. Andererseits verbrennen die Lacke mit aufgesetztem Deckel sehr schlecht und müssen dann meistens zu hoch erhitzt werden, sodaß Sinterung, zum Teil metallisches Chrom entsteht, welches nur schwer wieder oxydiert werden kann. Folgende Abänderung der Bestimmung nach *Rothaug*³⁾ hat sich für unseren Fall als zweckmäßig erwiesen:

Man wägt allgemein am besten 0,10—0,15 g der zu bestimmenden Substanz ein, bringt den Porzellantiegel auf einen Bunsenbrenner, der so eingestellt ist, daß seine nichtleuchtende Flamme anfangs ca. 1 cm hoch ist. Der Tiegel wird so lange bei dieser Temperatur belassen, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Dann wird der Tiegel auf einem Teclubrenner auf Rotglut erhitzt. Oft bilden sich Klumpen, die äußerlich von einer Schicht Chromoxyd umgeben sind, innen jedoch noch Kohlenstoff enthalten. Durch sorgfältiges Schütteln des Tiegels während der Rotglut wird bald eine vollständige Verbrennung erreicht. Jetzt wird ein Deckel mit Loch aufgesetzt und durch ein Porzellanröhrchen ein mit konzentrierter Schwefelsäure getrockneter Wasserstoffstrom eingeleitet. Das Glühen dauert etwa 10 Minuten. Dann wird der Brenner weggenommen und im Wasserstoffstrom erkaltet gelassen. War der zu un-

²⁾ Gmelin-Kraut, 7. Aufl. III/I 427.

³⁾ Treadwell, Quant. Analyse 87 (1937); Rothaug, Zeitschr. Anorg. Ch. 84, 165 (1917).

tersuchende Lack rein, so ist das entstandene Chromsesquioxyd ganz hellgrün. Sind jedoch noch Verunreinigungen mit eingeschlossen (z. B. Natrium), so entsteht ein nicht homogenes Verbrennungsprodukt, das bläuliche bis graue Farbe hat. Für die späteren Versuche werden ausschließlich folgende Lösungen gebraucht:

1. Alkoholische Chromchloridlösung. Ca. 200 g techn. Chromsulfat werden in 2 Liter heißem Wasser gelöst und filtriert. Sodann bei Siedhitze mit 25%igem Ammoniak versetzt bis deutlich der NH_3 -Geruch auftritt. Das entstandene Chromhydroxyd wird nach dem Aufkochen abfiltriert und gewaschen, bis das Filtrat nur noch ganz schwach auf SO_4 -Ionen reagiert. Jetzt wird mit so viel konzentrierter, reiner Salzsäure versetzt, bis noch ein kleiner Teil des Chromhydroxyds übrig bleibt und von diesem abfiltriert. Das Volumen der grünen Lösung beträgt ungefähr 500 ccm. Sie wird nun auf einen Fünftel eingedampft und die restlichen 100 ccm so lange am Vakuum erhitzt, bis das Chromchlorid eine zähflüssige Masse bildet. Dieses wird stufenweise mit ca. 800 ccm 96%igem, denaturiertem Aethylalkohol in einem Rundkolben erwärmt und gelöst. Eventuell muß geschüttelt werden, weil sich das Chromchloridhydrat sehr langsam in Alkohol löst. Nach 12 Stunden filtriert man die kalte, viskose Lösung durch eine Glasnutsche ab und läßt noch einmal 24 Stunden stehen. Es scheiden sich weitere Kristalle ab, die filtriert werden. Das Filtrat auf einen Liter ergänzt und titriert, ergibt die verwendungsfähige Chromkomponente für die neutrale Chromierung.

2. Chromchlorid in ca. 60%iger Essigsäure. Aus 200 g Chromsulfat wird wie unter 1. das Chromchlorid gewonnen und nach der Reinigung mit ca. 800 ccm 50%iger Essigsäure gelöst. Zum Schlusse werden 200 ccm Eisessig zugegeben und diese Lösung durch ein gewöhnliches Papierfilter (ohne Vakuum!) filtriert und titriert (Chromchlorid und -sulfat lösen sich nicht in Eisessig).

3. Wässrige Chromsulfat-chloridlösung. Der Rückstand aus 1. und 200 g techn. Chromsulfat werden in ca. 800 ccm Wasser gelöst, filtriert und titriert.

Titrationen:

Von jeder Lösung werden zwei Bestimmungen ausgeführt. Je 1 ccm der zu untersuchenden Lösung wird mit 100 ccm Wasser versetzt und das Hydroxyd mit Ammoniak gefällt. Sodann eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, filtriert, gewaschen (aschefreies Filter!), getrocknet und verbrannt. Die verwendeten Lösungen haben folgende Titer ergeben:

zu 1.	<i>a</i>	1 ccm Lösung enthält	0,0371 g Chrom
	<i>b</i>	1 ccm Lösung enthält	0,0481 g Chrom
zu 2.	<i>a</i>	1 ccm Lösung enthält	0,0430 g Chrom

Anmerkung: Anfangs wird die wässrige Lösung auch für die Kondensationen in Eisessig verwendet, indem das Wasser am Vakuum abgedampft, das Chromchlorid mit Eisessig versetzt und diese Suspension mit dem Farbstoff in Eisessig zur Reaktion gebracht wird (z. B. Versuch 50).

zu 3.	<i>a</i>	1 ccm Lösung enthält	0,0329 g Chrom
	<i>b</i>	1 ccm Lösung enthält	0,0506 g Chrom
	<i>c</i>	1 ccm Lösung enthält	0,0522 g Chrom

3. Die Verlackung der Azofarbstoffe

a) Die Chromierung in alkalischem Medium

Nach dem D. R. P. 621 598 (CIBA) werden Monoazofarbstoffe ohne Sulfogruppen, also in Wasser unlösliche Körper, alkalisch unter Zusatz von Weinsäure chromiert.

Unsere ersten Versuche basieren auf dieser Methode. Zur Vereinfachung in der Bezeichnung nennen wir im folgenden den Farbstoff, gebildet aus

o-Aminophenol	+	2-Naphthol	=	Farbstoff	H	(264,11)
Chloraminophenol-4, 2	+	2-Naphthol	=	„	Cl	(298,56)
Aminophenolsulfosäure-2, 1, 4	+	2-Naphthol	=	„	S	(344,17)

Versuch 1.

Ansatz:	1 g	Farbstoff Cl
	1,5 g	Weinsäure
	1 g	Chromsulfat (21,28 % Cr)
	3,2 ccm	Natronlauge 30 %
	70 ccm	Wasser

entspr. einem Verhältnis von Farbstoff zum Chrom (= Chromierungsverhältnis) von 1:1,24.

Dieses Gemisch wird 48 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Chromierung erfolgt dabei unvollständig. Es bleibt sehr viel Chromsulfat im Reaktionsprodukt. Daher wird in Versuch 2 das Wasser durch Aethylalkohol (99%) ersetzt. Durch diesen wird die Reaktion jedoch ganz gehindert. Erst durch Zugabe von Wasser erfolgt wieder Umsetzung. Aus dieser Tatsache folgt, daß es offenbar nötig ist, das Chrom in einer reaktionsfähigen Form einzuführen, während es gleich ist, ob der Farbstoff in Form seines Natriumsalzes im Lösungsmittel leicht- oder schwerlöslich ist. Versuch 4 und 5 zeigen ebenfalls eine Bestätigung dieser Annahme, indem bei Anwendung von einer wässerig-alkoholischen Natronlauge (1:1) und bei Anwesenheit (Versuch 4) oder Abwesenheit (Versuch 5) von Weinsäure, die Chromkomplexbildung in ganz geringem Maße stattfindet. In allen Versuchen ist ein Überschuß an Chrom (ca. 25%) zur Anwendung gelangt.

Die nächsten Reaktionen werden mit einem Chromierungsverhältnis 1:0,612 entsprechend 10 g Farbstoff Cl und 5 g Chromsulfat ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$) ausgeführt.

Versuch 8.

Ansatz: 10 g Farbstoff Cl
5 g Chromsulfat
10 g Weinsäure
10 ccm Natronlauge 40° Bé
50 ccm Wasser
300 cm Methylalkohol

Nach 48-stündiger Kochzeit bei 68° ist nur ein geringer Teil (erkennlich an der purpurroten Farbe des Reaktionsgutes) umgesetzt worden. Man findet wieder hauptsächlich Chromhydroxyd und freien Azofarbstoff. In der Annahme, daß die Reaktion besser verlaufe, wenn sowohl der Farbstoff, als auch das Chromsalz möglichst in Lösung gebracht werden, ist folgender Versuch ausgeführt worden:

Versuch 9. 10 g Farbstoff Cl werden in der nachstehend beschriebenen Lösung 24 Stunden am Rückflußkühler bei 70° gekocht.

In ca. 100 ccm Wasser werden 5 g Chromsulfat gelöst, dann so viel Weinsäure zugefügt, bis die Lösung violett wird (10 g).

Nachher versetzt man mit Natronlauge 40° Bé, bis die Lösung wieder nach grün umschlägt (10 ccm). In der Siedehitze fällt nun kein Chromhydroxyd mehr aus.

Um die Löslichkeit des Farbstoffes zu steigern, wird zu dieser Lösung eine Mischung, bestehend aus 100 ccm Methylalkohol und 100 ccm Wasser zugesetzt. Das Versuchsergebnis ist negativ. Auch ein zweiter Ansatz (Versuch 13) hat zu einer unbefriedigenden Ausbeute geführt.

Versuch 13.

Ansatz: 10 g Farbstoff Cl
5 g Chromsulfat in 15 ccm H₂O gelöst
5 g Weinsäurekristalle
20 ccm Natronlauge 40° Bé
250 ccm Methylalkohol

Aus dem Rohprodukt ergeben sich 1,65 g chromierte Substanz mit einem Chromgehalt von 6,47% Chrom. Der Rest ist freier Azofarbstoff und Chromhydroxyd (12,75 g).

Daß die Reaktionstemperatur einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Chromierung ausübt, ist unbezweifelt und daher wird im weitem von der Anwendung von Methylalkohol abgesehen. Wir erreichen damit eine geringere Löslichkeit des Natriumsalzes, wohl aber eine Temperatursteigerung von ca. 30°.

Versuch 16. Chromierungsverhältnis 1:1,24.

Ansatz: 5 g Farbstoff Cl
5 g Chromsulfat
5 g feste Weinsäure
60 ccm Natronlauge 39° Bé
250 ccm Wasser

Reaktionstemperatur: 101°.

Reaktionsdauer: 24h.

Die Ausbeute beträgt 7,13 g Rohprodukt mit 20,15% Cr. Dieses ist noch mit dem Natriumsalz des Farbstoffes verunreinigt. Der Chromwert gibt daher noch keine Anhaltspunkte über die Art der Chromkomplexverbindung.

Von einer Aufarbeitung des Versuches wird noch abgesehen.

Versuch 17. Chromierungsverhältnis 1:0,61.

Ansatz: 20 g Farbstoff Cl
 10 g Chromsulfat
 10 g feste Weinsäure
 120 ccm Natronlauge 40° Bé
 500 ccm Wasser

Reaktionstemperatur: 101°.

Reaktionsdauer: 24h.

Diese Ausbeute beträgt 20,05 g Rohprodukt mit 8,53% Cr. Es wird wie folgt aufgearbeitet:

3 g des Rohproduktes werden in 500 ccm Natronlauge 2n gekocht und vom Rückstand abfiltriert. Diese Operation wird sechsmal wiederholt. Die alkalische Lösung wird mit Salzsäure schwach angesäuert (das Gesamtvolumen beträgt ca. 3 l), über Nacht stehen gelassen und der amorphe Niederschlag abfiltriert, gewaschen, getrocknet. Er enthält 6,88% Chrom.

Der Rückstand wird mit heißem Wasser gewaschen, in Methylalkohol gelöst und diese Lösung filtriert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels bleibt ein Chromlack (-gemisch?) mit 9,23% Chrom zurück. Von diesem werden 2 g einer Methylalkoholextraktion unterworfen, ausgeführt in einem gewöhnlichen Extraktionsapparat mit eingesetztem Glasfiltertiegel. Folgende Chromwerte werden erhalten:

1. Extraktion	Extrakt	7,46% Cr (a)
2. Extraktion von a	1. Fraktion	7,66% Cr (b)
	(2. „	6,84% „)
	3. „	7,34% „
	4. „	7,04% „
	Rückstand	9,08% „
3. Extraktion von b	1. Fraktion	7,48% Cr
	2. „	7,38% „

Es scheint also, daß es sich nicht um einheitliche Produkte handelt, sondern vielmehr um ein Gemisch, deren Chromwerte nicht sehr voneinander verschieden sind. Immerhin bemerkt man eine deutliche Abnahme des Chromgehaltes bei fortdauernder Fraktionierung, was auf nicht chromierten Farbstoff schließen läßt, welcher in Methylalkohol leichter löslich ist als die Chromlacke.

Auffallend ist ferner der große Chromgehalt des Rückstandes. Vielleicht findet ein teilweiser Zerfall der Produkte in freien Farbstoff und Chromhydroxyd während der Extraktion statt. Diese Annahme wird befestigt durch folgende Tatsache: Der Rückstand aus der Natronlauge löst sich leicht in Methylalkohol. Im Laufe der Extraktion wird hingegen ein Teil dieses Chromlackgemisches schwerlöslich.

In einem weitem Ansatz (Versuch 19) werden die gleichen Bedingungen eingehalten und folgendes Resultat erzielt: Ausbeute 22,21 g Rohprodukt mit 10,59% Chrom. Warum in diesem Versuch die Ausbeute um 10% besser ausfällt, ist nicht bekannt.

Um die Kenntnisse des Reaktionsverlaufes zu verbessern, werden in den nächsten Reihenversuchen, deren Resultate aus der Tabelle I ersichtlich sind, die Chromierungsverhältnisse verändert.

Tabelle I.

Versuch Nr.	Farbst. Cl	T °	Dauer	Bemerkungen	Cr-Gehalt in % bei Chromier-Verhältnis		
					1:1	2:1	3:1
21 ₁ —21 ₈	je 1 g	101	24 h	Rückfluß gekocht	9,67	8,63	6,95
22 ₁ —22 ₈	„ 1 „	101	24 h	mit Rühren	13,23	12,07	7,18
23 ₁ —23 ₈	„ 2 „	101	24 h	„	10,51	7,62	5,43
24 ₁ —24 ₈	„ 2 „	101	24 h	wie 22, Weinsäure + NaOH im Übersch.	8,79	8,19	6,26

Man bemerkt deutlich, daß der Chromgehalt der Reaktionsgemische bei der Einwirkung von weniger Chrom sinkt. Ob jedoch verschiedene Lacke gebildet werden oder nur Gemische entstehen, bestehend aus mehr oder weniger freiem Farbstoff und dem entsprechenden Chromkomplex, kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Versuch 27 stellt die Reaktion technischer Art analog Versuch 23₁ dar, also mit dem Chromierungsverhältnis 1:1.

- Ansatz: 50 g Farbstoff Cl
 8,71 g Chrom (in Form der wässrigen Chromlösung)
 225 ccm Weinsäure (10%ige Lösung)
 220 ccm Natronlauge 39° Bé
 250 ccm Wasser

Aufarbeitung: Das Reaktionsgut wird von der Mutterlauge abfiltriert, zweimal mit Wasser und einmal mit 50%iger Essigsäure auf der Nutsche gewaschen, dann in 50%iger Essigsäure ungefähr 1 Stunde gekocht, dekantiert, gewaschen und filtriert.

Rohausbeute vor dem Trocknen: 142 g.

Rohausbeute nach dem Trocknen im Vakuum: 61,9 g (14,73% Cr).

Daraus ergibt sich folgende Unstimmigkeit:

Verwendetes Chrom = 8,71 g; entsprechend unsern Resultaten sollten aber mindestens 9,12 g Chrom zur Bildung des Lackes notwendig sein. Das Reaktionsprodukt ist also nicht einheitlich. Nach der Extraktion mit Methylalkohol stellt sich der Chromgehalt wie erwartet, bedeutend niedriger.

Rohprodukt	14,73% Cr
1. Extraktion	1. Fraktion 7,28% Cr (a)
2. Extraktion von a	1. Fraktion 8,72% Cr
	Rückstand 16,03% Cr

Damit kann eindeutig festgestellt werden, daß sich aus dem Reaktionsgemisch bei Anwendung von einem in alkalischem Medium löslichen Chromkomplex, mit Methyl- oder Äthylalkohol ein Produkt herausextrahieren läßt, das leicht löslich ist in Alkohol. Dieses enthält pro Farbstoffmolekül weniger als ein Chromatom (Chromierungsverhältnis ca. 2:1).

Ob diese Entstehung an den löslichen Chromkomplex gebunden ist, das ist zu beweisen in den zwei nächsten Versuchen, indem dort das Chrom als Hydroxydpaste zur Reaktion gelangt, unter Ausnützung der Eigenschaft der teilweisen Löslichkeit von frischgefälltem Hydroxyd in Alkali.

Versuch 30.

Ansatz: 2 g Farbstoff Cl
65 ccm Natronlauge 2n
Bei Siedehitze wird abwechselungsweise zugetropft:
67 ccm Chromchloridlösung (Cr-Verh. 1:1)
64 ccm Natronlauge 2n

Reaktionsdauer: 14 h.

Die Mutterlauge wird abfiltriert und der Niederschlag gewaschen. Im Gegensatz zu früheren Versuchen, wo das Filtrat vio-

lett blieb, kann so lange gewaschen werden, bis das Wasser farblos durchfließt. Das Reaktionsprodukt enthält jedoch auch Chromhydroxyd.

Chromgehalt des Rohproduktes	= 10,59% Cr.
In Natronlauge löslicher Teil	= 5,32% Cr.

Versuch 31 ist in der Ausführungsform gleich wie Versuch 30.

Ansatz: 50 g Farbstoff C1
260 ccm Natronlauge 39° Bé
ca. 1,5 l Wasser
24,65 ccm Kaliumbichromat reduziert und alkalisch
gelöst

Reaktionsdauer: 18 h.

Das chromierte Gemisch wird mit 2n Salzsäure angesäuert. Es zersetzt sich wahrscheinlich dabei teilweise, denn es bildet sich eine feine Suspension, aus der

1. das schwere Lackgemisch sofort an den Boden fällt,
2. über Nacht eine Chromverbindung (anorganischer Natur) ausfällt und
3. ein Teil dauernde Trübung verursacht.

Das schwere Lackgemisch, das sich leicht von der Mutterlauge abtrennen läßt, wird mit Wasser 2—3 Mal gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Chrombestimmung ergibt 10,21% Chrom. Das Rohprodukt wird in wenig Methylalkohol gelöst, mit Wasser verdünnt und mit 2n Salzsäure wieder ausgefällt und gewaschen. Der Chromgehalt sinkt auf 7,32%. Da die Unlöslichkeit in Salzsäure hier als neue Eigenschaft entdeckt wird, erfahren die Lacke der Versuche 16, 19 und 27 ebenfalls eine Reinigung durch Umfällen.

Lack aus Versuch 16 und 19 (gesamthafte Umfällung!)

ergibt einen Chromgehalt von 7,40% Cr.

Lack aus Versuch 27 enthält 7,35% Cr.

Es bestätigt sich also die Annahme, daß in alkalischem Medium hauptsächlich sekundäre Chromkomplexverbindungen gebildet werden mit 7—7,5% Chromgehalt. Dabei ist der Reaktionsverlauf

nicht an einen löslichen Chromkomplex gebunden⁴⁾). Über die Ausbeute kann nichts Bestimmtes gesagt werden. In einem letzten Versuch (73) bildet sich aus 5 g Farbstoff Cl 3,73 g sekundärer Chromlack mit 7,98% Chrom, entspr. ca. 34% der theor. Ausbeute. Was mit dem übrigen Teile geschieht, ist nicht bekannt. Ein großer Teil ist nicht chromiert. Die Reaktion geht allgemein sehr langsam und kommt zu einem Stillstand.

Um einige Vergleichsresultate zu erhalten, werden an dieser Stelle noch einige Versuche mit dem Farbstoff H angestellt.

Versuch 3. Reaktionsverlauf sehr schlecht bei folgendem

Ansatz: 1 g Farbstoff H
1 g Chromsulfat
1,5 g feste Weinsäure
3,5 ccm Natronlauge 39° Bé
27 ccm Wasser

Versuch 18.

Ansatz analog Versuch 19:
20 g Farbstoff H
10 g Chromsulfat
10 g feste Weinsäure nach Patent CIBA
70 ccm Natronlauge 39° Bé Nr. 621598
230 ccm Wasser

Nach dem Auswaschen bleibt ein Lack zurück mit 10,69% Chrom. Die Ausbeute beträgt 22,7 g Rohprodukt. Während durch die Extraktion mit Petroläther (100—110°) die Chromzahl nicht wesentlich verändert wird (10,91% Cr), sinkt sie jedoch bei der Behandlung mit Äther. Dieser Extrakt enthält nur noch 7,56% Chrom. Daraus folgt der Schluß: Das rohe Reaktionsprodukt besteht in der Hauptsache aus chromierten Farblackgemischen, während freier Azofarbstoff nur noch in ganz geringen Mengen vorhanden ist.

Eine weitere Aufarbeitung des Rohproduktes ist nicht vorgenommen worden. Es sei lediglich noch festgestellt, daß sich darin wieder erhebliche Mengen Chromhydroxyd befinden.

Versuch 47. Der Farbstoff H wird mit weinsaurer Chromchloridlösung bei Siedehitze unter Rühren zur Reaktion gebracht.

⁴⁾ Vgl. Patentverzeichnis Nr. 18.

Annahme: Bei der Reaktion bildet sich der primäre Chromlack von der Formel I (*Drew* und *Fairbairn*⁵⁾). Das Molekulargewicht beträgt 421,6. Aus 5 g Farbstoff H können somit 7,98 g Chromlack (entsprechend 12,37% Cr) gewonnen werden. Dazu benötigt man 0,988 g Cr oder von der Chromchloridlösung 3a⁶⁾ 30 ccm. Der Ansatz setzt sich zusammen:

5 g Farbstoff H
30 ccm Chromchloridlösung
10 g Weinsäure
30 ccm Natronlauge 40° Bé
300 ccm Wasser

Reaktionsdauer: 14 h.

Aufarbeitung: Nach dem Filtrieren wird der Rückstand mit Wasser gewaschen (er besteht aus Chromlack und Chromhydroxyd), sodann mit ca. 20 ccm Salzsäure 2n und 150 ccm Wasser eine halbe Stunde gekocht, der Niederschlag filtriert und über Bariumoxyd 48 Stunden getrocknet. Die Ausbeute beträgt 4,35 g (47 R). Das Filtrat wird ebenfalls mit verdünnter Salzsäure (15 ccm HCl 21° Bé + 100 ccm Wasser) unter Rühren versetzt; der gebildete Niederschlag wiegt über Bariumoxyd getrocknet 1,02 g (47 L).

Beide Substanzen werden mit Petroläther extrahiert. Nach 14 Stunden ist die Trennung bei 47 L von freiem Farbstoff beendet (sichtbar durch das Farbloswerden des Extraktionsmittels). Bei 47 R ist bei Unterbrechung der Extraktion der Petroläther noch etwas rötlich gefärbt. 47 R wird nach dem Trocknen über Bariumoxyd nochmals mit Äther extrahiert. Dieser Extrakt enthält 6,70% Chrom; 47 L besitzt einen Chromgehalt von 8,70%.

Der Vollständigkeit halber mag erwähnt werden, daß auch beim Farbstoff S die Chromierung ähnlich verläuft. Sie im Detail zu untersuchen, ist eine weitere Aufgabe, die im Rahmen dieser Ausführungen nicht behandelt werden kann.

Zusammenfassung.

Wird die Chromierung in alkalischem Medium vorgenommen, so entstehen zur Hauptsache sekundäre Komplexe, d. h. also

⁵⁾ Journ. chem. Soc. 1939/I, 825.

⁶⁾ Vgl. Seite 49.

Verbindungen, bei welchen auf zwei Moleküle Farbstoff nur ein Chromatom zur Einwirkung gelangt. Über die Art der Zusammensetzung dieser Verbindungen kann vorläufig noch nichts Bestimmtes gesagt werden, weil es bis anhin nicht möglich gewesen ist, ganz einheitliche Produkte zu erhalten. Jedoch läßt sich vermuten, daß es dieselben Verbindungen sind, welche (wie später gezeigt wird) in saurem Medium bei Anwendung von weniger als einem Atom pro freies Azofarbstoffmolekül entstehen. Speziell sei hier schon hervorgehoben, daß beide Reaktionsprodukte gewisse Eigenschaften gemeinsam haben (relativ leichte Löslichkeit in Methyl- und Äthylalkohol, Möglichkeit der Umfällung mit verdünnter Salzsäure). Daß es sekundäre Verbindungen sein müssen, geht daraus hervor, daß die primären Produkte mindestens 12—13% Chrom enthalten, während unsere Lacke Prozentzahlen von 6—7 aufweisen. Der theoretische Wert für die Sekundärverbindungen stellt sich auf 8—9%.

b) Die neutrale Chromierung

I. Versuche mit dem Farbstoff H.

Um Anhaltspunkte zu gewinnen, werden die Versuche von *Drew* und *Fairbairn*⁷⁾ mit geringfügigen Abänderungen einer Prüfung unterzogen.

Versuch 43. 2 g Farbstoff H werden in kochendem 99%igem Äthylalkohol (70 ccm) gelöst und teilweise suspendiert. Dazu gibt man 11 ccm einer alkoholischen Chromchloridlösung (1 a) entspr. einem Chromierungsverhältnis 1:1.

Nach 18 Stunden kochen am Rückflußkühler bei 80° wird das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit und im Vakuum kurz getrocknet. Die zähflüssige Masse (teilweise auch körnig) wird nacheinander mit Petroläther (100—110°), Äther und Äthylalkohol extrahiert.

Ausbeute	Aetherextrakt	3,1 g	mit 10,48% Cr
	Alkoholextrakt	1,2 g	nicht bestimmt
	Rückstand Petrolaetherextrakt		mit 12,91% Cr

Der Ätherextrakt wird ein zweites Mal mit Äther extrahiert.

⁷⁾ Journ. chem. Soc. 1939/1, 830.

Dabei zeigt sich, daß das Produkt in Äther schwerlöslich geworden ist. Die Extraktion läßt sich nicht mehr zu Ende führen. Es muß also eine geringe Veränderung stattgefunden haben (Dehydratation?). Bei Wiederholung des obigen Versuches (45) mit 5 g Farbstoff ergibt sich folgendes:

Rückstand der Petrolätherextraktion	8,27 g	mit 12,12% Cr (a)
Aus 5 g von a Aetherextrakt	1,26 g	„ 9,30% „
Alkoholextrakt	3,55 g	„ 12,05% „
Totalextrakt	<u>4,81 g</u>	

Die zweite Art der Lacktrennung, welche die englischen Verfasser veröffentlichen, wird hier auch wiederholt.

0,5 g des mit Petroläther extrahierten Chromlackgemisches werden unter Rühren in 400 ccm kaltem Wasser gelöst (Dauer 12 Stunden). Der Rückstand (0,11 g) abfiltriert; er enthält 11,42% Cr. Die Lösung wird mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure rein versetzt. Über Nacht stehen gelassen, geschieht nichts. Erst beim Eindampfen am Vakuum scheiden sich langsam kupferglänzende, metallische Flitter ab. Sie werden mit wenig Wasser gewaschen und 48 Stunden über Bariumoxyd getrocknet. Ihr Chromgehalt beträgt 12,42% (*Drew* und *Fairbairn* erhalten 12,25% Cr).

Zum gleichen Resultat kommt man auch, wenn statt dem Rohprodukt, der Alkoholextrakt angewandt wird. Es erhebt sich die Frage, ob überhaupt eine Trennung im Sinne von *Drew* möglich ist; ob nicht die beiden Substanzen, Äther- und Alkoholextrakt, identisch sind bis auf den Wassergehalt. Diesen zu bestimmen, ist äußerst schwierig. Die Substanzen sind durchwegs hygroskopisch. Sie geben je nach Trocknungsmittel verschieden viel Wasser ab. Ein Gleichgewicht stellt sich aber in den seltensten Fällen ein. Dies ist an vielen Bestimmungen festgestellt worden (Vgl. Tabelle II, S. 77). Dieser Umstand ist denn auch der Grund, warum die Prozentzahlen bezüglich des Chromgehaltes so verschieden ausfallen. Es kann daher vorläufig immer auf die Anzahl Chromatome, welche im Farbstoffmolekül gebunden sind, geschlossen werden, nicht aber auf die Konstitution der Komplexe.

Es scheint also auch, daß es nach den vorgefundenen Resultaten nicht möglich ist, ohne weitere Kenntnis ihrer Eigenschaften,

analysenreine Produkte zu isolieren. Der nächste Versuch dient dazu, den Einfluß des Lösungsmittels zu studieren. Prinzipiell wird gleich vorgegangen, wie in den früheren Experimenten.

Versuch 49.

Ansatz: 30 g Farbstoff H
400 ccm 96%iger Äthylalkohol
160 ccm Chromlösung, entspr. 5,92 g Cr

Die Reaktionsmasse wird wie früher aufgearbeitet; der Alkoholextrakt nochmals in Petroläther gekocht, alsdann die Extraktion mit Äther und Äthylalkohol wiederholt. Im letztern löst sich praktisch fast alles auf.

Alkoholextrakt: Ein Teil (0,5 g) wird in Methylalkohol gelöst, Wasser zugegeben, die Lösung erwärmt, filtriert und vom Alkohol befreit. Es entsteht ein sehr schwer filtrierbarer, kolloidaler Niederschlag. Bei Zugabe von Alkohol verschwindet die Trübung augenblicklich. Drei Proben des klaren Filtrates werden

- a) mit verdünnter Salzsäure
- b) mit konzentrierter Salzsäure
- c) mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure

versetzt. Nach dem Stehen über Nacht entsteht bei allen drei Proben ein kolloidaler Niederschlag. Es bilden sich offenbar auf diese Weise keine kristallisierten Lacke.

Wird die methyl- oder äthylalkoholische Lösung des Chromlackes mit Wasser versetzt, der Alkohol fast ganz abgedampft, die trübe Lösung mit ca. 4—5 Tropfen 25%igem Ammoniak versetzt, so fällt ein amorpher, purpurner, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag aus. Er ist ebenfalls in Alkohol und Äther schwer löslich. Wird statt 25%igem Ammoniak gesättigte Kochsalzlösung verwendet, so fällt auch ein Niederschlag aus, der im durchscheinenden Licht blau und im auffallenden Licht rot erscheint, im Gegensatz zum Niederschlag, welcher mit Ammoniak gefällt wird. Dieser zeigt kein solches Verhalten. Eine gesättigte Ammoncarbonatlösung fällt wie Ammoniak alle Chromlacke dieser Art quantitativ, während Ammoniumchlorid ungeeignet ist und einen schwerfiltrierbaren Niederschlag erzeugt.

Um für weitere Untersuchungen Substanz zur Verfügung zu haben, wird unter Ausnützung dieser Eigenschaften ein technischer Ansatz chromiert.

Versuch 57.

Ansatz: 38 g Farbstoff H
200 ccm Chromchloridlösung, entspr. 7,42 g Cr
500 ccm Äthylalkohol 96 %

Reaktionsdauer: 48 h.

Das Gemisch wird kalt filtriert. Es bleibt kein Rückstand. Der Alkohol wird abdestilliert, die zähe Masse mit ca. 2 Liter Wasser versetzt und im Becherglase gerührt bis eine homogene Masse entsteht. Sodann fügt man unter weiterem Rühren so viel 25%iges Ammoniak hinzu, bis deutlich der charakteristische Geruch auftritt (ca. 100 ccm) und erwärmt auf 60—70°. Nach erfolgter Abkühlung wird filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Der Rückstand, in wenig Wasser suspendiert (200 ccm) und mit gleichem Volumen verdünnter Salzsäure versetzt, schwach erwärmt, verwandelt sich dabei in metallisch glänzende Flitter, die in Wasser sehr wenig löslich sind (Chromgehalt 13,64%).

Dieser kristallisierte Chromkomplex kann zur Reinigung beliebig umkristallisiert werden. Dies wird aber unterlassen, da wir uns mit mehr Erfolg den analogen Chromlacken, gebildet aus dem Farbstoff Cl, zuwenden. Diese kristallisieren im allgemeinen besser und die Reaktionen sind noch deutlicher gegenüber dem Farbstoff, in dem kein Wasserstoffatom des Benzolkerns durch Chlor substituiert ist.

II. Versuche mit dem Farbstoff Cl.

Anfänglich sind die Versuche parallel zu den vorangehenden des Farbstoffes H ausgeführt worden.

Versuch 44.

Ansatz: 5 g Farbstoff Cl
24 ccm alkoholische Chromlösung
entspr. 0,87 g Cr
175 ccm Äthylalkohol 96 %

Unter den gewohnten Bedingungen werden nachstehende Produkte erhalten:

Rohprodukt mit Petroläther extrahiert mit 11,76% Cr.
Ätherextrakt (44 R) mit 8,66% Cr.

Die Waschflüssigkeit (= Wasser + löslicher Teil des Rohproduktes) eingedampft, hinterläßt zum Teil eine körnige Substanz. Der Rest ist zähflüssig (Verunreinigungen und Chromchlorid!). Das körnige Produkt (44 L) mit 11,22% Chrom ist mit großer Sicherheit identisch mit dem Rohprodukt aus 44 R.

Versuch 51.

Ansatz: 30 g Farbstoff Cl
141 ccm Chromlösung, entspr. 5,24 g Cr
400 ccm Äthylalkohol 96 %

Nach 4 Stunden ist fast aller Farbstoff gelöst. Die Chromierung dauert 30 Stunden. Die Aufarbeitung bis zum einheitlichen Produkt erfolgt analog Versuch 49⁸⁾. Aus dem unlöslichen Lack, gefällt mit Ammoniak, bilden sich nach Zugabe von verdünnter Salzsäure die Chromlackkristalle in sehr viel schönerer Weise und viel rascher als beim Farbstoff H. Im feuchten, frisch gefällten Zustande sind diese Kristalle leicht löslich in Alkohol, während beim Altern durch Stehenlassen an der Luft die Löslichkeit stark herabgemindert wird.

In einem letzten Versuch dieser Art soll erläutert werden, wie man, ausgehend von reinsten Produkten, Lacke erhält, welche für die Mikroanalyse geeignet sind.

Versuch 55. In Zeitabständen von 10—12 Stunden werden in einem konischen Dreihalskolben zu 425 ccm einer reinen, alkoholischen Lösung von Chromchlorid (entspr. 15,78 g Cr) 15, 15, 30 und 40 g = total 100 g Farbstoff Cl zugegeben. Das Chromierungsverhältnis ist nur 1:0,91, d. h. es kommen nur 91% der theoretischen Menge Chrom zur Anwendung. Die Chromierung dauert 4 Tage. Nach dieser Zeit ist jedoch weder der Farbstoff, noch das Chrom verbraucht. Die Reaktion geht also nicht quantitativ, wie übrigens schon früher festgestellt worden ist⁹⁾. Das Gleichgewicht

⁸⁾ Vgl. Seite 60.

⁹⁾ Vgl. Seite 56.

stellt sich ein, bevor das Chrom restlos verbraucht ist. Folgende Zahlen geben darüber Aufschluß:

Von den angewandten 100 g Farbstoff sind durch bloßes Filtrieren des Chromierungsgemisches 27,5 g zurückgewonnen worden. Davon fallen 9 g weg, weil bei Anwendung von 91% Chrom nur mit 91 g Farbstoff gerechnet werden darf. Es bleiben also noch 18,5 g freier Farbstoff. Dazu kommen ca. 2 g, welche im Alkohol gelöst bleiben (laut der bestimmten Löslichkeit des Farbstoffes, die 0,5/100 g Alkohol beträgt). So ergibt sich also die nicht umgesetzte Farbstoffmenge zu 22,5%. Diese Zahl ist durch einen weiteren Versuch (66) bestätigt worden, indem dort 20,5% der angewandten Menge Farbstoff nicht an der Chromierung teilgenommen haben. Anhand dieser Tatsache ist nun ohne weiteres verständlich, warum auf dem Wege, wie ihn *Drew* und *Fairbairn* vorschlagen, keine einheitlichen Produkte gefunden werden können. Vielmehr muß in erster Linie das störende, sehr schlecht kristallisierende Chromchloridhydrat durch verdünnte Mineralsäure entfernt werden. Dies geschieht in der Hauptsache durch längeres Kochen in verdünnter Salzsäure. Zur Entfernung des gelösten Farbstoffes können zwei Wege eingeschlagen werden:

1. Der gebildete, primäre Chromlack wird direkt mit heißem Wasser und konzentrierter Salzsäure (Volumverhältnis ca. 100:1) herausgelöst. Der freie Azofarbstoff ist darin völlig unlöslich. Das Filtrat, welches für 10 g Chromlack etwa 5—8 Liter beträgt, wird auf ca. $\frac{1}{10}$ seines Volumens eingedampft und mit so viel konzentrierter Salzsäure versetzt, bis die Mutterlauge leicht filtriert werden kann (bei einem Vakuum von ca. 10—20 cm Quecksilbersäule!). Nach mehrmaligem Auflösen in heißem Wasser und Umfällen mit verdünnter Salzsäure, erhält man nach dem Trocknen an der Luft über Calciumchlorid ein Produkt mit 11,56% Chrom. Wird die Substanz im Hochvakuum getrocknet, so steigt der Chromwert auf 12—12,4%.

2. Zu genaueren Resultaten kommt man, wenn die Eigenschaft ausgenützt wird, daß aus dem in heißem Wasser schwerlöslichen, primären Chromlack durch Beifügen von Ammoniak ein in Wasser vollständig unlösliches, in Alkohol schwerlösliches Produkt erhalten werden kann. Der Lack wird daher mit wenig Alkohol aufgenom-

men, filtriert, ca. das 10fache Volumen Wasser zugeben und die getrübbte Flüssigkeit mit 25% Ammoniak vollständig vom Lack getrennt. Eine kleine Probe wird mit Äther extrahiert und dieser Extrakt nach Trocknung zur Analyse gegeben¹⁰⁾.

Gef.: N 7,89% Cl 9,02%.

Der Chromgehalt stellt sich gemäß unseren Bestimmungen auf 13,44%. Nebenbei sei festgehalten, daß dieser Lack vor dem Trocknen im Hochvakuum bezüglich des Gewichtes ebenfalls keine Konstanz aufweist. Wie sämtliche andere Lacke, ist diese Substanz befähigt, je nach Luftfeuchtigkeitsgrad mehr oder weniger Wasser aufzunehmen.

Ein anderer Teil des gut ausgewaschenen, mit Ammoniak gefällten Chromlackes wird nach Aufschlännen mit wenig Wasser mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt. Innerhalb von 5 Minuten bilden sich die charakteristischen Kristalle. Sie werden ausgewaschen und in Alkohol gelöst, Wasser zugegeben und nochmals mit Ammoniak gefällt. Diese Operation wird 3 Mal wiederholt. Die reinen Kristalle, kupferglänzende Flitter, werden zum Teil über Calciumchlorid im Exsikkator getrocknet¹¹⁾ und andererseits im Hochvakuum zur Analyse vorbereitet. Folgende Werte werden aus eigenen Bestimmungen erhalten:

Chrom gef. 1. 13,01% 2. 13,04%

Die Mikroanalyse ergibt (Substanz 4 Stunden bei 120° im Hochvakuum getrocknet):

gef. Cr = 13,06% N = 7,10% Cl = 16,68%

Auffallend ist bei diesem, offenbar reinen Produkt, daß beim Trocknen relativ rasch Gewichtskonstanz eintritt.

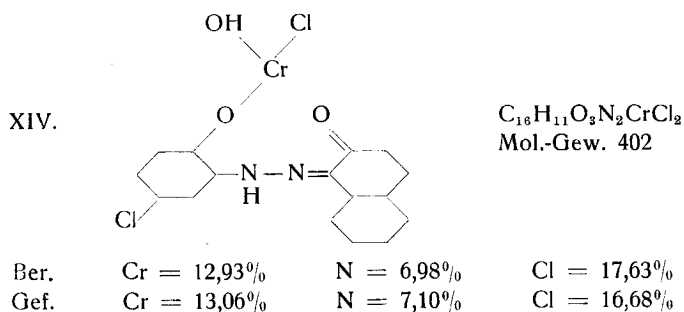
Die vorliegenden Ergebnisse lassen jetzt folgende Schlüsse zu:

1. Die Annahme, nach welcher die getrockneten primären Chromlacke molekulares Wasser chemisch binden (*Drew* und *Fairbairn*¹²⁾), darf fallen gelassen werden. Zuzufolge unseren Analysen schließen wir auf eine Formel, wie sie XIV entspricht.

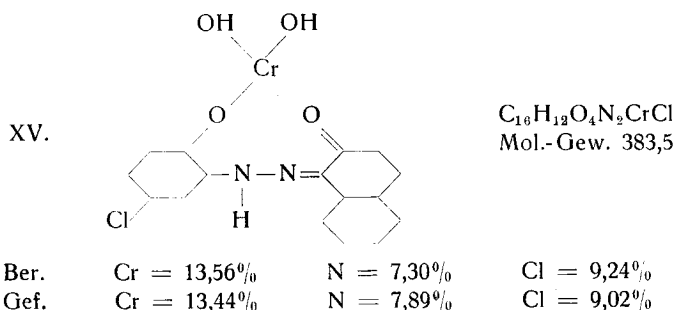
¹⁰⁾ Ausgeführt im mikroanalyt. Laboratorium der E.T.H. (Pfanner).

¹¹⁾ Vgl. Tabelle II, Seite 77.

¹²⁾ Journ. chem. Soc. 1939/I, 825.



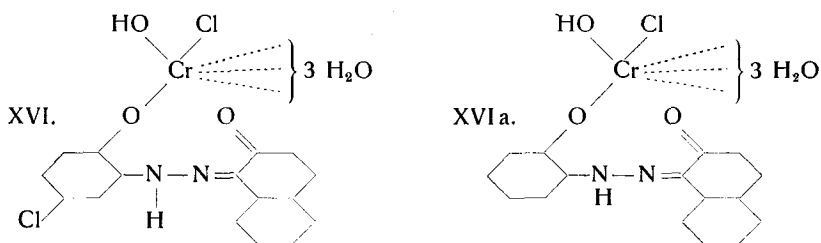
2. Durch Behandlung mit 25% Ammoniak wird das Chloratom, welches als Ion auftritt, durch eine Hydroxylgruppe ersetzt (Formel XV).



Obwohl der Wert des Stickstoffes ca. 0,4% außerhalb der zulässigen Fehlergrenze liegt, darf doch im Hinblick auf die Übereinstimmung der Chrom- und Chlorwerte auf die Richtigkeit von Formel XV geschlossen werden. Der ionogene Charakter des an das Chromatom gebundenen Chlors entspricht auch der Tatsache, daß dieses Chloratom ohne weiteres durch eine Spur Salzsäure in die Verbindung XV hineingebracht werden kann.

3. Bezüglich Kristallwasser sind offenbar die Formulierungen, wie sie *Drew* und *Fairbairn* geben, nicht überall stichhaltig, besonders was die wasserärmeren Produkte anbelangt. Daß bei der Bildung der kristallisierten Lacke das Wasser eine entscheidende Rolle spielt, steht außer Zweifel. Unsere Versuchsergebnisse geben eindeutige Beweise dafür. Unter der Annahme, daß maximal drei Moleküle Wasser an das koordinativ sechswertige Chrom gebunden werden können, gibt sich folgendes Bild:

Das Produkt im Hochvakuum getrocknet (wasserfrei), enthält 13,01% Chrom. Das Produkt an der Luft über Chlorcalcium stehen gelassen hat hingegen nur (wie früher festgestellt worden ist¹³⁾) 11,56% Chrom. Dieser Wert stimmt mit genügender Genauigkeit überein mit dem berechneten (unter Einbezug von drei Molekülen Wasser) der Formel XVI.



Zur besseren Beleuchtung soll folgende Aufstellung der Chromwerte in Abhängigkeit des Kristallwassers dienen:

	Mol.-Gew.	Chromgehalt
Formel XIV	402	12,93%
„ + 1 H ₂ O	420	12,38%
„ + 2 H ₂ O	438	11,84%
„ + 3 H ₂ O	456	11,41% = XVI

-H₂O: 11,82%¹⁴⁾

Formel XVI a (Mol.-Gew. 421,5) für den primären Chromlack des Farbstoffes H:

Ber.	Cr 12,38%	
Gef.	Cr 12,42%	(Versuch 45) ¹⁵⁾

Formel XVI a — 3 H₂O

Ber.	Cr 14,12%	
Gef.	Cr 13,64%	(Versuch 57) ¹⁶⁾ *)

Übereinstimmend mit den englischen Chemikern wird festgestellt, daß verhältnismäßig leicht 1—2 Moleküle Wasser abgegeben werden (z. B. durch Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 100—120°

¹³⁾ Vgl. Seite 63.

¹⁴⁾ Vgl. Tabelle IV unten, S. 79.

¹⁵⁾ Vgl. Seite 59.

¹⁶⁾ Vgl. Seite 61.

*) Die Kristalle sind einmal aus Wasser umkristallisiert und im Hochvakuum 24 Stunden bei 110° getrocknet.

oder auch durch längeres Kochen). Die Lacke werden dann in Wasser fast unlöslich. — Im Gegensatz steht aber zu unseren Beobachtungen, wonach die wasserfreien Produkte ohne weiteres im Hochvakuum bei 110° erhalten werden können, die Behauptung, daß die Abspaltung sämtlicher Wassermoleküle von einer Zersetzung begleitet sei. Offenbar rührt diese von einer zu hohen Trocknungstemperatur her.

Auch bezüglich der Wasseraufnahme gehen unsere Ansichten andere Wege. Sie geschieht nur zum Teil im Sinne einer chemischen Bindung, nach welcher zum Beispiel durch Aussetzen an feuchte Luft Wassermoleküle durch Nebenvalenzen wieder an das Chrom gebunden werden. Die Hygroskopizität hängt viel mehr von der Beschaffenheit der Produkte ab. Amorphe Verbindungen zeigen naturgemäß größere Neigung zur Wasseraufnahme, als die kristallisierten Lacke. Außerdem kann die Menge der Aufnahme je nach dem Luftfeuchtigkeitsgrad merklich verschiedene Werte annehmen. Allgemein wird bei unreinen Produkten überhaupt keine Gewichtskonstanz erreicht, die Wasserauf- oder -abnahme verändert sich direkt mit den atmosphärischen Einflüssen (siehe Tabelle II—IV, S. 77—79).

Besonders deutlich treten diese Erscheinungen bei den folgenden Sulfolacken hervor.

Interessant ist ferner ein Vergleich zwischen den in alkalischem Medium gebildeten, sekundären Lacken (deren Formulierung hier noch nicht eindeutig gegeben werden kann) und den primären Chromkomplexverbindungen.

Während die ersteren durch Fällen in Salzsäure in eine vollständig unlösliche Form übergeführt und durch Ammoniak wieder in Lösung gebracht werden können, verhalten sich die primären Lacke gerade umgekehrt. Wahrscheinlich hängt dies eng zusammen mit der Bindung des ionogenen Chlors am Chromatom. Wir werden später sehen, daß sich diese Feststellung als richtig erweist.

Sekundäre Verbindungen werden bei der neutralen, alkoholischen Chromierung nie vorgefunden, auch wenn ein Chromierverhältnis vorliegt, bei welchem auf ein Farbstoffmolekül weniger als ein Chromatom zur Einwirkung gelangt.

Methylalkohol eignet sich nicht als Lösungsmittel, weil dann die Reaktion bei der niederen Temperatur (68°) zum Stillstand kommt.

III. Versuche mit dem Farbstoff S.

Die Chromierung dieses wasserlöslichen Farbstoffes vollzieht sich im Prinzip gleich, wie diejenige der wasserunlöslichen Azoverbindungen. Statt der alkoholischen Chromchloridlösung wird bis auf eine Ausnahme (Versuch 56) immer wässrige Chrom(chlorid)sulfatlösung¹⁷⁾ verwendet. Schon bei der Herstellung des Farbstoffes ist auf die schlechte Filtrierbarkeit der freien Farbstoffsäure hingewiesen worden. Aus diesem Grunde wird für alle Versuche das zinnoberrote Natriumsalz mit 14,17% Na und entsprechend ca. 85% freie Farbstoffsäure zur Reaktion gebracht.

Versuch 32.

Ansatz: 1 g Farbstoff S
5,5 ccm Chromchlorid(sulfat)lösung
(entspr. 0,18 g¹⁸⁾ Cr)
300 ccm Wasser

Chromierungsverhältnis: 1:1,4.

Die Chromierung wird im Extraktionsapparat durchgeführt, wobei sich der Farbstoff im Glasfiliertiegel befindet und langsam als filtrierte Lösung heiß in die Chromlösung tropft.

Nach einer Stunde ist die Mischung im Kolben purpurrot. Nach der Filtration wird eingedampft und abgekühlt. Aus der Lösung kristallisieren bald violette, bronzeglänzende Nadelchen, welche bei 110° getrocknet, 11,14% Chrom enthalten. Die Kristalle werden nachher im Extraktionsapparat mit Methylalkohol gewaschen. Dabei erniedrigt sich ihr Chromgehalt auf 10,63%. Beim Umkristallisieren aus Wasser und nochmaligem Trocknen bei 110° steigt jedoch diese Zahl wieder auf 12,38%.

¹⁷⁾ Vgl. Seite 48, Absatz 3.

¹⁸⁾ Mol.-Gew. 85% der Farbstoffsäure (344) = 405
 $405 : 1 \text{ g} = 52 : x \text{ g}; \quad x = 0,129 \text{ g Cr}$
andererseits Lösung 3a: 1 ccm entspr. = 0,0329 g Cr, also Chromierungsverhältnis 1:1,4 = 5,5 ccm CrCl₃-Lösung.

Der Rückstand des Reaktionsgemisches wird ebenfalls mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet (15,00% Cr).

Diese Tatsachen geben ein sehr verworrenes Bild. Einmal steht nicht fest, ob beim Waschen mit Methylalkohol oder Umkristallisieren mit Wasser die Lösungsmittel bei der Kristallbildung chemisch gebunden werden und darum die Chromwerte so merklich variabel sind. Dann ist der Chromwert des Rückstandes sehr hoch. Zur Probe, ob aller Farbstoff umgesetzt ist, wird die Mutterlauge mit einem Tropfen Ferrichloridlösung (10%) versetzt. Es bildet sich kein Niederschlag. Die Azoverbindung ist also vollständig verschwunden.

Versuch 33.

Ansatz: 3 g Farbstoff S
16,5 ccm Chromchlorid(sulfat)lösung
300 ccm Wasser

Chromierungsverhältnis: 1:1,4.

Reaktionstemperatur: 101°.

Reaktionsdauer: 10 h.

Nach dem Abfiltrieren bleibt ein größerer Teil (2,7 g) zurück, welcher unlöslich ist in kaltem Wasser. Der Rückstand wird gut ausgewaschen und getrocknet bei 110° (11,93% Cr). — Aus der Mutterlauge scheiden sich über Nacht die erwarteten Nadelchen aus. Sie besitzen nach dem Trocknen 10,76% Chrom.

Versuch 34 wird analog 33 durchgeführt. Die Reaktionsdauer beträgt jedoch nur 6 Stunden. Ansatz 6 g Farbstoff S.

Aus dem Reaktionsgemisch werden nachstehende Produkte erhalten:

1. Nadeln, aus der filtrierten Lösung innerhalb 1 Stunde auskristallisiert mit 10,91%, bzw. umkristallisiert aus Wasser mit 11,72% Cr.

2. Nadelchen, nach 12 Stunden auskristallisiert mit 16,50% Cr.

3. Rückstand, mit heißem Wasser gewaschen, enth. 10,78% Cr.

Nach Extrahieren mit Wasser kann aus dem Extrakt ein Produkt mit 9,74% Chrom gewonnen werden.

Versuch 35 analog 34. Der Farbstoff wird vorher heiß filtriert und die Chromlösung mit Soda neutralisiert, bis ganz wenig Chromhydroxyd ausfällt und von diesem abfiltriert.

Die Chromlösung wird bei Siedehitze langsam zugetropft, so daß der freie Farbstoff möglichst nicht während der Reaktion ausfällt.

Die Nadeln enthalten 11,46%, umkristallisiert 11,85% Cr.

Der Rückstand (Rohprodukt) = 13,50% Cr.

Aus einem dritten Ansatz (Versuch 36) werden Nadeln mit 11,19%, bzw. durch Umkristallisation mit 11,78% Chrom erhalten.

Anmerkung. Bei allen Versuchen ist auffällig, daß die zuerst auskristallisierten Nadeln sich noch zum Teil in heißem Wasser lösen. Die Hauptmenge ist jedoch schwerlöslich in heißem und unlöslich in kaltem Wasser; eine Feststellung, welche auch *Drew* und seine Mitarbeiter gemacht haben. Daher wird der nächste Versuch in größerem Rahmen durchgeführt und aufgearbeitet.

Versuch 37.

Ansatz: 20 g Farbstoff S als filtrierte Lösung in
1 Liter Wasser
92 ccm Chromlösung entspr. 3,02 g Cr

Reaktionsdauer: 24 h.

Chromierungsverhältnis: 0,85:1.

Das Gemisch wird heiß abfiltriert; es bleibt ein in heißem Wasser schwerlöslicher Teil (8,67 g = 37 R) zurück, der mit Methylalkohol extrahiert wird. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade eingedampft und über Nacht stehen gelassen. Die entstandenen Nadelchen (8,85 g = 37 L) lösen sich beim Umkristallisieren nur noch teilweise. Der schwerlösliche Anteil wird so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis dieses farblos durchfließt. Dieser Chromlack enthält keinen freien Farbstoff mehr (37 L₁). Die Reinigung wird noch durch eine Extraktion mit Methylalkohol erweitert und der verbliebene Rückstand (37 L_{1R}) ebenfalls auf seinen Chromgehalt untersucht.

Gefundene Chromwerte:

37 R	6,22%	$\xrightarrow{\text{Extraktion mit CH}_3\text{OH}}$	1. Extrakt	4,43%
			2. Rückstand	12,20%

Verhältnis von Extrakt zu Rückstand = 3,34 : 1.

37 L	11,20%	umkrist. mit H ₂ O →	1. Lösl. Teil	11,74%
			2. 37 L ₁	11,23%
			mit ↓ CH ₃ OH extrahiert	
			3. 37 L _{1R}	11,80%

Versuch 40. Er gibt über die Gewichtsverhältnisse Aufschluß.

Ansatz: 23,5 g Farbstoff S
92 ccm Chromlösung
ca. 1 l Wasser

Reaktionsdauer: 16 h.

Chromierungsverhältnis: 1 : 1.

Die Chromierung wird wegen starken Schäumens in einem 2-l-Dreihalsrundkolben durchgeführt.

Nach heißem Abfiltrieren (40 R) wird auf ein Drittel des Volumens eingedampft und wieder filtriert. Der Rückstand, die üblichen Nadeln (40 L_R), wird im Vakuumexsikkator über Bariumoxyd bei 18° getrocknet. Das Filtrat über Nacht stehen gelassen und ein zweites Mal filtriert, gibt zwei Niederschläge:

1. analog 40 L_R: Nadeln = 40 L_{R1}
2. ein feines krist. Pulver = 40 L_{R1a}

Durch weiteres Eindampfen scheidet sich das restliche Gemisch von Chromlacken aus (40 L_{R2}). Alle Produkte werden im Vakuumexsikkator bei Zimmertemperatur über Bariumoxyd getrocknet¹⁹⁾.

			bezogen auf	
			18°	170°
Ausbeute	40 R	5,82 g Chromgehalt	4,09%	5,52%
	40 LR	5,64 g „	9,56%	11,59%
	40 LR ₁	4,90 g „	9,57%	12,38%
	40 LR _{1a}	2,95 g „	9,70%	12,30%
	40 LR ₂	1,64 g „	9,37%	12,01%
Total	=	<u>20,95 g</u>	H ₂ O-haltg	H ₂ O-frei

Aus den bisher gefundenen Chromwerten geht jetzt hervor, daß in allen Chromierungsvorgängen des Farbstoffes in erster Linie

¹⁹⁾ Vgl. Tabelle II, Seite 77.

primäre Komplexe entstehen. Der theoretische Chromgehalt ergibt sich nämlich z. B. für eine Formel, wie sie *Drew* und *Fairbairn* aufgestellt haben (Formel 5a, S. 38) zu 10,02% bei einem Wassergehalt von 20,83%. Bei sekundären Lacken sinkt der Wert auf mindestens 6%. Wie diese entstehen, steht noch nicht eindeutig fest. Die englischen Chemiker geben nachstehenden Weg an, um zu den halbchromierten Analogon zu gelangen:

1,4 g des primären Lackes (mit 6 Molekülen Wasser), gelöst in 15 ccm Natronlauge 1n, mit 1,2 g des Azofarbstoffes und 15 ccm Wasser kondensiert, gibt nach einer halben Stunde kochen bei Zugabe von 14 ccm Salzsäure 5n purpurschwarze Kristalle (1,85 g). Diese werden in kaltem Wasser (80 ccm) gelöst und die filtrierte Lösung langsam mit konzentrierter Salzsäure behandelt. Der Niederschlag, 14 Tage auf Tonscherben getrocknet, deutet bei der Analyse mit 6,35% Chrom auf eine sekundäre Chromkomplexverbindung.

Derselbe Versuch (38) ist von uns auch durchgeführt worden. Wenn man das am Schluß erhaltene Produkt aber mit Methylalkohol extrahiert, so trennt sich dieses wieder in zwei Komponenten, wie bei 37 R; von 5,0 g Rohprodukt enthalten:

38 R	6,20% Cr	$\xrightarrow{\text{Extraktion mit CH}_3\text{OH}}$	1. 4,10 g Extrakt	=	5,21% Cr
			2. 0,75 g Rückstand	=	11,94% Cr
Verhältnis Extrakt zu Rückstand = 5,5:1.					

Die Anwesenheit der sekundären Komplexe ist damit für unsere Verhältnisse noch nicht eindeutig festgestellt. Wenn man die Zusammenstellung der Chromwerte der jeweiligen Rückstände betrachtet, so fällt auf, daß einerseits wohl Produkte mit sehr niedrigem Chromgehalt auftreten, andererseits aber auch solche (Versuch 32 und 35), welche auf primäre Verbindungen hinweisen.

Versuch 32	Rückstand (Rohprodukt)	=	15,00% Cr
" 34	" (Extrakt der H ₂ O-Extraktion)	=	9,74% "
" 35	" (Rohprodukt)	=	13,50% "
" 37	" (Extrakt der CH ₃ OH-Extrakt.)	=	4,43% "
" 38	" (" " ")	=	5,21% "
" 40	" (Rohprodukt aus Wasser)	=	5,52% "
Drew und Fairbairn	" (Rohprodukt)	=	6,35% "

Aus Versuch 40 folgt:

Der Rückstand 40 R ist filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen worden. Es kann also kein freier Azofarbstoff mehr vorhanden sein, weil dieser in heißem Wasser leicht löslich ist. 40 R muß aus diesem Grunde als sekundärer Lack angesprochen werden. Versuch 37 und 38 bestätigen dies. Die beiden Rückstände sind anfangs durch primären Chromlack verunreinigt. Durch Extrahieren mit Methylalkohol läßt sich das Gemisch leicht trennen, indem offenbar die sekundären Verbindungen (es werden solche mit verschiedenen Wassergehalten sein) in Methylalkohol leicht löslich sind, während Primärkomplexe Schwerlöslichkeit aufweisen. Auch Versuch 34 bestätigt diese Behauptung. Dort wird aus dem ungewaschenen Rückstand durch Wasserextraktion ein Produkt gewonnen, da mit 9,74% Chrom als Gemisch aus freiem Farbstoff und wasserlöslichem, primärem Chromlack gedeutet werden darf. Der verbliebene Rückstand, schwerlöslich in Methylalkohol und Wasser, ist hauptsächlich wasserunlösliche Primärverbindung. Der auffallend hohe Chromwert des Rückstandes bei den Versuchen 32 und 35 kann damit erklärt werden, daß es sich hier ausschließlich um wasserunlöslichen Chromlack und Verunreinigungen (Chrom enthaltend) handelt ²⁰⁾.

Auch die Dauer der Erhitzung kann vielleicht auf die Bildung der höhermolekularen Verbindungen von Einfluß sein.

Reaktionsdauer	Versuch 32	1 Stunde	Rückstände hohe Chromwerte. Es bilden sich die wasserunlöslichen Primärlacke.
	„ 34	6 Stunden	
	„ 35	6 „	
Reaktionsdauer	Versuch 37	24 Stunden	Rückstände niedere Chromwerte. Es bilden sich die sekundären Komplexverbindungen.
	„ 40	16 „	

Der Verlauf der Lackbildung bei Sulfosäuren vollzieht sich offenbar so:

Zuerst entsteht ein wasserlöslicher Primärkomplex. Durch weiteres Erhitzen wird eine Umwandlung hervorgerufen. Diese kann

²⁰⁾ Vgl. Anmerkung bei Versuch 36, Seite 70.

eine Wasserabspaltung sein oder aber ein Ringschluß und eine daraus resultierende Lockerung der Wassermoleküle des Chromkomplexes. Daß der letztere Fall eintritt, wird weiter hinten gezeigt werden. Der Lack wird dabei wasserunlöslich und vermag nun langsam noch ein Molekül Farbstoff zu binden unter Bildung des Sekundärlackes. Wird die Reaktion zu geeigneter Zeit unterbrochen oder ist Chrom im Überschuß vorhanden, so wird nur primärer Lack isoliert. Die Versuche 41 und 42, welche analog denen der Engländer durchgeführt worden sind, bestätigen die letztere Behauptung.

Versuch 41	Ansatz	3 g Farbstoff S 3 g Chromsulfat 300 ccm Wasser	Reaktionsdauer bei beiden Versuchen 8 Std.
Versuch 42	Ansatz	3 g Farbstoff S 4,2 g Chromsulfat 150 ccm Wasser	

		bezogen auf	
		H ₂ O-haltige Substanz	H ₂ O-freie Substanz
Ausbeuten Versuch 41:	Lösl. Teil	1,07 g	10,26% Cr
	Rückstand	<u>2,19 g</u>	11,39% Cr
	Total	<u>3,26 g</u>	
Ausbeuten Versuch 42:	Lösl. Teil	0,49 g	10,00% Cr
	Rückstand	<u>2,99 g</u>	11,20% Cr
	Total	<u>3,39 g</u>	

Man stellt also fest, daß in beiden Fällen nur primäre Chromlacke gebildet werden und zwar ist der lösliche Teil die Verbindung mit mehr Wasser. Interessant ist jedoch, daß der Chromwert auf die wasserfreie Substanz bezogen nicht gleich ist, sondern der Rückstand einen kleinern Wert besitzt. Die Differenz ist bei diesen beiden Versuchen sehr klein. Sie wird aber größer mit der Reinheit der Produkte (siehe Resultate der Mikroanalyse von 53 L und 53 R).

Übereinstimmend mit *Drew* wird gefunden, daß bei großem Chromüberschuß die Reaktion mehr in der Richtung der wasserunlöslichen Verbindung verläuft.

In einem letzten Versuch werden reine Farbstoffsäure und wässrige Chromlösung zur Chromierung verwendet.

Versuch 53	Ansatz	27 g Farbstoffsäure S	
		21,5 g Chromsulfat, entsprechend 4,54 g Cr	
		400 ccm Wasser	
		Reaktionstemperatur 98°	
		Reaktionsdauer 48 h	
	Ausbeuten	53 L Rohprodukt über BaO getrocknet	= 3,80 g
		53 R " " " "	= 33,15 g
		Total (+ Wasser)	= <u>36,95 g</u>

Die Mikroanalyse ergibt für 53 L (nach 3-maligem Umkristallisieren aus Wasser) 13,30% Cr, bezogen auf wasserfreie Substanz. 53 R erscheint als amorphes Pulver im Rohprodukt. Wir mit Methylalkohol 2—3 Mal gewaschen, so werden Kristalle in Form der kurzen Nadelchen sichtbar, welche jedoch nicht identisch sind mit denjenigen, die beim Trocknen der großen, wasserlöslichen Nadeln des primären Chromlackes entstehen. Der Beweis dafür wird später erbracht werden²¹⁾. Der Chromgehalt für 53 R ist laut Mikroanalyse 11,77% (wasserfreies Produkt). Damit steht fest, daß sekundäre Lacke nicht entstanden sind und daß durch das lange Erhitzen der größte Teil des Chromierungsgemisches als wasserunlöslicher Chromkomplex ausfällt. Wird der rohe Rückstand nur mit Wasser ausgewaschen, so erscheinen die Kristalle nicht in sichtbarer Form.

Damit ist der Reaktionsverlauf im wesentlichen aufgeklärt. Es bleibt noch zu untersuchen, wie weit sich die Chromierung durch die Änderung des Chromierungsverhältnisses, wenn dieses $1 < 1$ wird, im Sinne der sekundären Lacke verschiebt. Mutmaßlich wird bei steigendem Farbstoffüberschuß die Bildung der Sekundärkomplexe zu einem Maximum kommen, nämlich dann, wenn das Verhältnis 1:0,5 beträgt. Kristallisierte Sekundärlacke sind während den Untersuchungen nicht festgestellt worden. Auf die Isolierung der amorphen Verbindungen ist verzichtet worden, da dies im Rahmen dieser Ausführungen zu weit führen würde.

Für die Konstitutionsaufklärung der primären Chromlacke haben wir nun zahlreiche Chromwerte zur Verfügung. Sie sind aber teils sehr verschieden. Dies rührt, wie schon mehrmals erwähnt, vom Wassergehalt der Kristallverbindungen her. Allgemein sind die Chromkomplexe hygroskopisch und zwar um so

²¹⁾ Vgl. Seite 81.

mehr, je unreiner die Substanzen vorliegen. Durch Erhitzen, sowohl an der Luft auf 150° oder auch Kochen in wässriger Lösung, geht der wasserlösliche Komplex in einen wasserunlöslichen über. Durch Lösen in verdünntem Ammoniak bildet sich bei beiden Lacken eine wasserlösliche Verbindung, die beim Eindampfen der Lösung als glasartige, gebogene und stark glänzende Stäbchen erscheint. Sie kann nicht in eine wasserunlösliche Form gebracht werden. Beim Trocknen auf dem Wasserbade krepieren die Körperchen teilweise sehr heftig. Nach 6 Monaten Trocknen über Calciumchlorid besitzt das Produkt 12,08% Chrom. Durch Neutralisieren der ammoniakalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure kristallisiert der wasserlösliche Chromlack wieder aus. Die Reaktion ist also reversibel.

Bei der Bestimmung des Wassergehaltes sind wir ebenfalls auf sehr verschiedene Werte gestoßen, analog den Chrombestimmungen. Dies gab die Veranlassung, einige Produkte zu prüfen.

1. auf ihre Gewichtskonstanz bei bestimmten Feuchtigkeitsgraden durch Anwendung geeigneter Trocknungsmittel (Tab. II);
2. bezüglich ihrer Wasserauf- oder -abnahme beim Stehen an der Luft, evtl. über Trocknungsmitteln (Tab. III);
3. auf die Wasserabgabe beim Erhitzen auf 100—170° (Tab. IV).

Tabelle II beweist, daß es nicht möglich ist, die Produkte, wie sie bei der Chromierung entstehen, durch normales Reinigen (waschen und umkristallisieren) zur Gewichtskonstanz zu bringen. (Der Vollständigkeit halber sind auch die Lacke der Farbstoffe H und Cl aufgeführt.) Werden jedoch die analysenreinen Produkte bei 150° getrocknet, so sind sie nachher wasserfrei und nicht hygroskopisch.

Der größte Teil ist also adhätierendes Wasser und daher merklichen Schwankungen unterworfen. Das ist der Grund, daß anfangs die Versuche zur Ermittlung des Chromgehaltes mißlungen sind. Die Gewichtsabnahme erfolgt beim Trocknen bei Zimmertemperatur sehr langsam und ziemlich konstant. Im Gegensatz dazu steht die Wasseraufnahme.

Aus Tabelle III sieht man, daß innerhalb von 1—3 Stunden der Wert der aufgenommenen Flüssigkeit am größten ist und nachher

Tabelle II
Prüfung auf Gewichtskonstanz.

Chromlack	Gewichtszu- oder -abnahme in % nach Tagen								
aus Farbst. S	1	2	5	6	8	9	11	15	18
40 L	- 6,40	-1,58	- 1,38	-0,22	-0,16	-0,03	-0,13	-0,42	-0,48
53 L	+ 0,40	-1,20	-13,3	-4,9	-6,9	-2,7	-5,9	-6,6	-7,3
53 L*	+0,47 nachher Gewicht konstant!								
X L	- 5,32	-0,51	- 1,25	-0,30	-0,31	-0,09	-0,25	-0,61	-0,59
53 R	- 2,08	-1,68	- 2,34	-0,49	-0,48	-0,18	-0,34	-0,33	-0,24
Bemerkungen: Alle Substanzen in Wägegläsern im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet. Produkt XL = alle löslichen Produkte früherer Versuche zusammen in Wasser umkristallisiert. 53L* = analysenreiner Lack nach Trocknung bei 150°.									
aus Farbst. Cl	1	2	5	6	8	9	11	15	18
51	- 0,14	-0,62	-0,08	-0,22	-0,24	-0,11	-0,21	-0,23	-0,20
55	+ 0,16	+0,01	nachher Gewicht konstant!						
Bemerkungen: 51 = Aetherextrakt. Im Übrigen vergl. Bemerkungen Farbstoff S. 55 = analysenreiner, primärer Lack, getrocknet während 4 Stunden bei 110°, nachher über Calciumchlorid.									
aus Farbst. H	1	2	5	6	8	9	11	15	18
49 ₁	-14,47	-4,71	-4,27	-0,62	-0,48	-0,24	-0,26	-0,27	-0,26
49 ₂	-13,40	-2,10	-1,40	-0,21	-0,32	-0,03	-0,22	-0,19	-0,15
49 ₃	+ 0,09	+0,02	nachher Gewicht konstant!						
Bemerkungen: 49 ₁ = Aethylalkoholextrakt, 3 mal aus Wasser umkristallisiert. 49 ₂ = Verbindung gemäß Formel XV, Seite 61. 49 ₃ = analysenreiner, primärer Lack, getrocknet während 4 Stunden bei 110°, nachher über Calciumchlorid.									

gegen Null strebt. Diese Operation kann wiederholt werden. Es wird jedoch im allgemeinen bei der gleichen Zeitspanne weniger Wasser gebunden.

Tabelle IV bringt die merkwürdige Tatsache zum Ausdruck, daß die wasserlöslichen Verbindungen, welche sich also nach früheren Aussagen mit einem Maximum an Kristallwasser ausscheiden, nur noch minimale Mengen Wasser aufnehmen können und zwar

Tabelle III

Wasserauf- oder -abnahme beim Stehen an der Luft (18°).

Chromlack aus	Prozent Wasser nach dem								3. Erh. 170°
	1. Erhitzen auf 130°				2. Erhitzen auf 130°				
Farbst. S	3h	6h	12h	Total	6h	24h	72h	Total	48h
40 R	+1,39	+1,14	+0,51	+3,04	+4,11	+0,96	+2,44	+ 7,51	+ 4,58
40 LR	+4,73	+2,10	+0,85	+7,68	+8,89	+1,90	+3,59	+11,48	+12,46
40 LR ₁	+3,14	+0,47	+0,89	+4,51			+3,65	+ 3,65	
40 LR _{1a}	+6,01	+0,57	+2,03	+8,61			+7,11	+ 7,18	
40 LR ₂			+1,67	+1,67			+1,24	+ 1,24	
Bemerkungen: Über Bariumoxyd stehen gelassen. Prozente berechnet auf getrocknete Substanz. Produkte 4 OLR ₁ , 4 OLR _{1a} , 4 OLR ₂ beim zweiten Mal auf 170° erhitzt.									
Farbst. S	5 Min.	1h	2h	18h	24h	2 T	5 T		
53 L	+0,17	+0,08	+0,03	+0,09	+0,02	+0,08	+0,03		
	8 T	20 T	26 T	34 T	42 T	2 Mt	Total		
	+0,02	+0,03	-0,02	—	—	-0,03	+0,50		
53 R	5 Min	1h	2h	18h	24h	2 T	5 T		
		+0,51	+0,55	+1,61	+0,08	+0,09	—		
	8 T	20 T	26 T	34 T	42 T	2 Mt	Total		
	+0,02	+0,04	-0,04	-0,01	—	-0,01	+2,83		
Bemerkungen: Reine Substanzen. Nach dem Erhitzen während 4 Stunden auf 150° im Wägegglas in der analytischen Waage stehen gelassen. Prozent berechnet auf getrocknete Substanz.									
Farbst. H	1. Erhitzen auf 130°				2. Erhitzen auf 130°				3. Erh. 170°
	2 T	11 T	14 T	Total	1 T	2 T	6 T	Total	
45 ₁	+ 2,85	+0,62	+0,31	+ 3,78	+ 3,08	-0,09	+0,04	+ 3,03	+2,74
45 ₂	+11,24	+1,59	+0,59	+13,38	+10,42	-0,07	+0,21	+10,56	+9,02
Bemerkungen: 45 ₁ = Aetherextrakt über BaO getrocknet. 45 ₂ = Alkoholextrakt über BaO getrocknet.									

Tabelle IV

Wasserabgabe beim Erhitzen auf 100—150° und Totalaufnahme.

Chrom- lack aus	1. Trocknung				2. Trocknung				3. Trocknung			
	Farbst. S	T°	h	- ^{0/0} H ₂ O + ^{0/0} H ₂ O	T°	h	- ^{0/0} H ₂ O + ^{0/0} H ₂ O	T°	h	- ^{0/0} H ₂ O + ^{0/0} H ₂ O		
40 L	150	6	-22,89	+0,82	150	6	-0,63	+0,74				
X L	150	6	-23,03	+0,74	150	6	-0,53	+0,61				
41 L	150	24	-22,61	+0,94								
42 L	150	24	-23,04	+0,83								
40 LR ₂	130	12	-21,90	+0,88	130	12	-1,58		170	24	-0,31	+1,24
53 L	150	6	-23,42	+0,57	150	6	-0,31	+0,41				
53 L*	150	6	-22,66	—	(Mikroanalyse: Subst. ü. Nacht konst.)							
37 L	105	4	- 7,06									
40 LR	130	12	-16,71	+7,68	130	12	-7,85	+11,48	170	24	-12,03	+11,10
40 LR ₁	130	12	-21,72	+4,51	130	12	-3,76		170	24	- 0,52	+ 3,65
40 R _{1a}	130	12	-17,05	+8,61	130	12	-7,54		170	24	- 0,97	+ 7,11
41 R	150	24	-13,20	+7,01								
42 R	150	24	-13,78	+8,22								
53 R	150	24	-13,02	+8,43								
53 R*	150	4	- 0,4	?	(Mikroanalyse: Subst. ü. Nacht ü. CaCl ₂)							
Drew & Fair- bairn	140	—	?		(Wasseraufnahme nach 30 Tagen)							
	150	?	-21,60	+3,63								
Farbst. H												
49	110	4	- 8,39	+ 0,11	(Analysenreine Kristalle des Prim.-Lacks)							
Drew & Fair- bairn	150	?	-16,0	+12,9	(Wasseraufnahme nach 17 Tagen)							
	200	?	-17,05									
Farbst. Cl												
55	110	12	-12,03		(Substanz an der Luft über CaCl ₂ ²²) getrocknet)							
55	110	4	-26,38	+0,17	(Analysenreine Kristalle des Prim.-Lacks)							

auch nach dem Trocknen auf 150°. Die wasserunlöslichen Chrom-
lacke, welche durch Kochen entstanden sind, haben dagegen die
Fähigkeit, nach dem Trocknen einen Teil des abgegebenen Wassers

²²) Vgl. Seite 66: Der Verlust entspr. 3 H₂O.

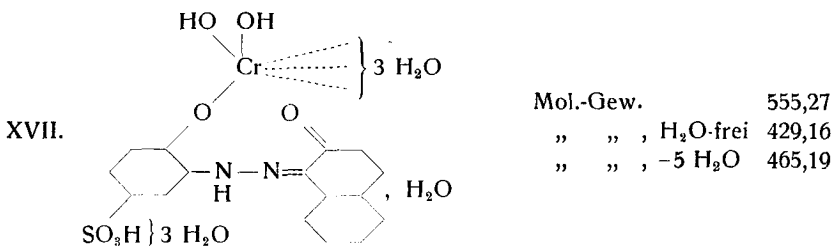
wieder aufzunehmen. Dieser Teil kann reversibel ein- und ausgeführt werden. Der Mittelwert des abgegebenen Wassers für die 6 ersten wasserlöslichen Produkte beläuft sich auf 22,81%. Die Mikroanalyse gibt mit 22,66% eine etwas kleinere Zahl und steht damit demjenigen von *Drew* (21,60 %) näher. Für die unlöslichen Primärlacke geht ein Mittelwert von 13,49% (41 R, 42 R) hervor. Diese Lacke geben also statt 7 nur 4 Moleküle Wasser ab. Wenn Gemische vorliegen, so erhöht sich die Wasserabgabe entsprechend der Menge der vorhandenen, wasserlöslichen Komplexe (Vgl. Wasserwerte von 40 L_R, 40 L_{R1}, 40 L_{R1a}).

Die Resultate der Mikroanalyse miteinander verglichen,

53 L gef. H₂O = 22,66% Cr = 13,30% (H₂O-frei) N = 6,88% (H₂O-frei)
 53 R gef. H₂O = 0,44% Cr = 11,77% (H₂O-frei) N = 6,22% (H₂O-frei)

lassen erkennen, daß in Wirklichkeit beim Kochen nicht eine direkte Wasserabgabe, sondern mit großer Wahrscheinlichkeit ein Ringschluß stattfindet, sodaß 2—3 Moleküle Wasser fester an den Komplex gebunden werden. Wäre dem nicht so, dann müßten die Chrom- und Stickstoffwerte des löslichen und unlöslichen Lackes theoretisch gleich sein, da die beiden Verbindungen ja nach dem Trocknen kein Wasser mehr enthalten sollen. Statt dessen sind beide Werte von 53 R niedriger als die des löslichen Produktes 53 L; also hat 53 R noch Wassermoleküle in irgend einer Art gebunden.

Nehmen wir Formel XVII als Konstitutionsbild für den wasserlöslichen Primärkomplex an, so resultiert daraus:



53 L gef. - H₂O = 22,66% Cr = 13,30% (H₂O-frei) N = 6,88% (H₂O-frei)
 ber. -7 H₂O = 22,70% Cr = 12,12% (H₂O-frei) N = 6,53% (H₂O-frei)

53 R (XVII - 5 H₂O)
 gef. - H₂O = 0,44% Cr = 11,77% N = 6,22%
 ber. - H₂O = — % Cr = 11,20% N = 6,02%

Zusammenstellung der eigenen Chrombestimmungen.

Wasserlösliche	40 LR ₁ : 12,38 ⁰ / ₀	Wasserlösliche	40 LR : 11,59 ⁰ / ₀
Produkte nicht	40 LR _{1a} : 13,30 ⁰ / ₀	Produkte, aus	34 : 11,72 ⁰ / ₀
umkristallisiert	41 L : 13,24 ⁰ / ₀	Wasser um-	35 : 11,84 ⁰ / ₀
	42 L : 12,89 ⁰ / ₀	kristallisiert	37 : 11,74 ⁰ / ₀
Durchschnitt	<u>≡ 12,70⁰/₀</u>		<u>≡ 11,72⁰/₀</u>
			(37 L ₁ = 11,23 ⁰ / ₀)

Diese Zahlen beweisen, daß durch nur einmaliges Umkristallisieren, d. h. durch Erhitzen des Rohlackes, dieser vermutliche Ringschluß entsteht. Dabei wird zugleich ein Teil des Wassers gelockert, nämlich 5 Moleküle. Dieser Teil kann leicht abgegeben und auch wieder aufgenommen werden. Bei den wasserlöslichen Lacken wird bei Lufttrocknung kein Ringschluß entstehen. Fraglich bleibt nur, warum dann diese Verbindungen nur so geringe Mengen Wasser aufnehmen. Wie der Ringschluß vor sich geht, darf mit diesen wenigen Beispielen nicht erörtert werden. Auch vom physikalischen Standpunkt aus gesehen bleibt diese Annahme nach wie vor unerklärt.

Zum Schlusse sei noch darauf hingewiesen, daß die Chromierung auch in alkoholischer Lösung glatt verläuft (Versuch 56). Auf das Studium des Reaktionsverlaufes muß hier verzichtet werden. Zusammenfassend kann gesagt werden:

Die Chromierung mit wasserlöslichen Azofarbstoffen geht besser, als mit den unlöslichen Verbindungen. Die Dauer der Reaktion wird durch die gute Löslichkeit der Sulfosäuren wesentlich verkürzt. Außerdem wirkt sich die Reaktionstemperatur günstig aus, da sie mit 101° ca. 20° höher liegt, als bei der Chromierung mit Äthylalkohol. Allgemein bildet sich eine purpurne Lösung von Chromlackgemisch und Spuren von freiem Azofarbstoff. Die Chromierung geht praktisch quantitativ. Wird in konzentrierter Lösung gearbeitet und mit einem Überschuß an Chrom, so fällt zum großen Teil ein in kaltem Wasser unlöslicher Komplex aus. Wird in verdünntem Medium chromiert, so bildet sich aus der Reaktionslösung der wasserlösliche Lack gemäß Formel XVII. Dieser geht durch Umkristallisieren unter gleichzeitigem Ringschluß in die wasserunlösliche Form über. Diese kann über die Ammoniakverbindung wieder in die lösliche verwandelt werden.

Wird mehr Farbstoff als Chrom verwendet, so bilden sich sekundäre Lacke, welche mit Methylalkohol leicht von primären, wasserunlöslichen Komplexen getrennt werden können.

c) Die Chromierung in saurem Medium

Diese Art der Chromierung ist merkwürdigerweise in der Patentliteratur nirgends eingehend beschrieben worden. Offenbar scheinen die Lacke der wasserunlöslichen Azoverbindungen nicht dem technischen Interesse zu begegnen, wie das bei den Sulfosäuren der Fall ist. Sulfosaure Azofarbstoffe sind aber für die saure Chromierung ungeeignet, weil die Löslichkeit bei steigender Azidität immer geringer wird, im Gegensatz zu den wasserunlöslichen Azofarbstoffen, bei welchen die Löslichkeit zunimmt.

Für unsere Aufgabe kann hingegen diese der Verlackung wertvolle Aufschlüsse bringen.

Der Farbstoff Cl und H wird in der Folge nebeneinander chromiert; der Farbstoff S kommt nur 1 Mal zur Anwendung.

Versuch 10.

Ansatz: 10 g Farbstoff Cl
350 ccm Eisessig
5 g Chromsulfat + 50 ccm Wasser

Chromierungsverhältnis: 1 : 0,61.

Reaktionstemperatur: 112 °.

Reaktionsdauer: 14 h.

Dabei wird so vorgegangen, daß nach dem teilweisen Lösen und Suspendieren des Farbstoffes in Eisessig unter Rühren die Chromlösung langsam zugetropft wird. Als Reaktionsgefäß eignet sich ein Bromierungskolben mit seitlichem Rückflußkühler. So kann man vom Gebrauch großer Korkstopfen absehen. Dies bietet den Vorteil der ununterbrochenen Chromierung. Die kleinen Korke befinden sich bei dieser Anordnung sehr weit über dem Flüssigkeitsniveau, sodaß beim Sieden des Reaktionsgemisches der Dampf des Eisessigs größtenteils schon vor der Berührung mit diesen zur Kondensation gezwungen wird. Daher kann mit einer nicht allzu stark siedenden Reaktionsmasse über eine sehr viel längere Zeitspanne chromiert werden, als wenn im Dreihalskolben unter normalem

Korkverschluß gearbeitet wird. Eine gewisse Schwierigkeit bietet allerdings das Einführen des Glasrührers (genau zentrieren!).

Aus dem Reaktionsgemisch bleibt beim Filtrieren ein Rückstand. Aus dem Filtrat scheidet sich nach Zugabe von 25%igem Ammoniak nochmals eine Substanz aus.

Der Rückstand ist nach dem später gefundenen Verfahren²³⁾ gereinigt worden.

Ausbeute	Rückstand	1. Freier Farbstoff	4,86 g	—
		2. Chromlack	1,07 g	7,21% Cr
	Filtrat		<u>3,30 g</u>	10,04% Cr
			<u>9,23 g</u>	

Aus Versuch 11, analog zu 10 mit Farbstoff H wird nach der Filtration ein Rückstand (= 9,4 g) mit 4,28% Chrom vorgefunden.

Bei Versuch 12 wird mit Farbstoff S ein Rückstand (= 7,4 g) mit 8,28% Chrom gebildet.

Auf die Isolierung der Substanzen der Mutterlaugen wird verzichtet; wie aus Versuch 10 hervorgeht, sind wahrscheinlich Primärlacke und freie Farbstoffe darin.

Versuch 12 soll andeuten, daß bei nur geringer Löslichkeit des Farbstoffes S, verursacht durch das vorhandene Wasser, sofort eine Chromierung stattfindet.

Die Chromierung verläuft bei den angewandten Bedingungen sehr schlecht. Der Rückstand besteht hauptsächlich aus nicht-chromiertem Farbstoff. Offenbar ist zu viel Wasser während der Reaktion vorhanden. Drei Versuche zeigen deutlich, wie die Ausbeute an chromiertem Farbstoff mit sinkendem Wassergehalt des Reaktionsgemisches steigt.

Von 10 g Farbstoff sind chromiert worden:

Versuch 10	Reaktionsgemisch enthält	50 ccm H ₂ O	Chromlack	1,07 g
14	„	20 ccm H ₂ O	„	2,55 g
15	„	10 ccm H ₂ O	„	3,15 g

Es muß also darnach getrachtet werden, während dem Chromieren das störende Wasser möglichst fern zu halten.

²³⁾ Vgl. Aufarbeitung des Versuches 50, Seite 85.

Versuch 46. Zu einem Gemisch, enthaltend 5 g Farbstoff H und 200 ccm Eisessig, wird folgende Suspension zugegeben und unter Rühren auf Siedetemperatur erhitzt:

15 ccm wässrige Chromlösung (entspr. 3a²⁴) werden im Vakuum zur Trockene verdampft, mit 50%iger Essigsäure gelöst, nochmals eingedampft und sodann mit ca. 40 ccm Eisessig versetzt und vorsichtig erhitzt. Es entsteht eine Suspension, welche praktisch wasserfrei ist.

Anmerkung: Technisches Chromsulfat eignet sich nicht zur Chromierung, da es sich in dieser Form als unlöslich in Eisessig erweist. Die Berechnung der Chrommenge beruht auf der Annahme von Formel 2²⁵) (*Drew* und *Fairbairn*):

Aus 5 g Farbstoff H entstehen gemäß Proportion

$$\begin{array}{rcccl} x & : & 577,2 & = & 5 & : & 528,2 \\ \text{(sek. Lack)} & & \text{(Mol. Gew.)} & & & & \text{(2 Mol.)} \\ & & \text{Formel 2} & & & & \text{Farbstoff H} \end{array}$$

5,46 g sekundärer Chromlack mit 9,02% Chrom, entsprechend 0,493 g Chrom. Es werden somit von der Lösung 3 a 14,98 oder 15 ccm gebraucht.

Chromierungsverhältnis: 2:1.

Reaktionstemperatur: 120°.

Reaktionsdauer: 24h.

Aufarbeitung. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, Rückstand mit 50%iger Essigsäure, kaltem und heißem Wasser gewaschen und 48 Stunden über Bariumoxyd getrocknet. Das Filtrat wird nach Abdampfen des Lösungsmittels (ca. $\frac{1}{5}$ des Volumens; Vorsicht wegen Stoßgefahr!) mit Wasser versetzt, ausgewaschen und getrocknet.

Ausbeute	Rückstand (Rohprodukt)	46 R	3,26 g	7,41% Cr
	Filtrat	46 L	4,48 g	4,87% Cr
			<u>7,74 g</u>	<u>= 155 %</u>

Die Lacke enthalten also noch viel Wasser. Sie werden mit Petroläther (100—110°) extrahiert, um den freien Farbstoff zu entfernen.

²⁴) Siehe Seite 49.

²⁵) Siehe Seite 38.

46 R (Dauer ca. 3 Tage)	2,88 g	6,50% Cr
46 L „ „ 3 „	2,59 g	7,15% Cr

Dann erfolgt eine Äther- und eine Äthylalkoholextraktion.

46 R Extrakt der Aetherextraktion	0,15 g	7,06% Cr
46 L „ „ „	0,46 g	6,94% Cr
46 R Extrakt der Alkoholextraktion	—	—
46 L „ „ „	1,21 g	8,86% Cr

Die Extraktion mit Alkohol kann mit Produkt 46 R nicht zu Ende geführt werden, da sich dieses nur in Spuren löst.

Rückstand aus der Aetherextraktion	46 R	2,68 g	6,42% Cr
„ „ „ Alkoholextraktion	46 L	0,67 g	6,55% Cr

46 R ist in kaltem Eisessig unlöslich, löslich in Pyridin.

In allen Fraktionen ist somit der Chromgehalt niedriger als der von *Drew* gefundene (8,85 %). Daß höhermolekulare Verbindungen vorliegen, steht außer Zweifel, weil schon die wasserhaltigen, primären Lacke einen Chromgehalt von mindestens 12,38% besitzen ²⁶⁾.

Versuch 50. Chromierungsverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 30 g Farbstoff H
117 ccm Chromlösung 3b ²⁷⁾

Reaktionsdauer: 6 h.

Nach Filtration des Reaktionsgemisches erhält man einen Rückstand, der nach Extraktion mit Petroläther, Äther und Alkohol in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Das Produkt besteht aus äußerst feinen Partikeln, welche auch unter dem Mikroskop nicht als Kristalle erkannt werden. Das Trocknen im Hochvakuum muß mit größter Vorsicht geschehen, wenn kein Verlust entstehen soll. Wird der Lack in Salzsäure gegeben, so bleibt die Lösung vollständig farblos.

Mikroanalyse 50 RR:

gef.	H ₂ O = 4,49%	Cr = 9,78% (H ₂ O-frei)	N = 6,00% (H ₂ O-frei)
Verhältnis	1 Cr : 2 N	Theorie	1 : 0,54 = prim. Lacke
	1 Cr : 4 N	„	1 : 1,08 = sek. „
	Cr : N	gef.	1 : 0,61 prim Lack ?

²⁶⁾ Entspr. Formel XVIa, siehe Seite 66.

²⁷⁾ Vgl. S. 49.

Über das Verhalten gegenüber Luftfeuchtigkeit geben die folgenden Zahlen Aufschluß:

Wasserabgabe über Calciumchlorid nach

1 T	2 T	5 T	8 T	11 T	15 T	18 T
1,02%	1,94%	2,64%	2,82%	2,94%	3,00%	3,03%
Diff.	+0,92%	+0,70%	+0,18%	+0,12%	+0,06%	+0,03%

Wasseraufnahme an der Luft (18°) nach Erhitzen auf 150°.

12h	1 T	7 T	10 T	15 T
+4,66%	+6,26%	+6,21%	+6,43%	+6,57%

Bringt man die Substanz über Calciumchlorid, so verliert sie nach zwei Tagen wieder 3,16%, also ca. die Hälfte des aufgenommenen Wassers.

Nach dem gefundenen Verhältnis Chrom zu Stickstoff und dem Verhalten beim Trocknen sollte man auf einen primären Chromkomplex schließen. Dagegen spricht aber die Unlöslichkeit in Alkohol. Wird mit 25%igem Ammoniak geschlämmt und alsdann nach dem Trocknen auf dem Wasserbade mit Alkohol versetzt, so löst sich ein kleiner Teil. Der Rückstand des Chromlackes hat jetzt nur noch 9,24% und nähert sich damit mehr dem sekundären Lack.

Aus dem Filtrat des Reaktionsgemisches kann leicht der kristallisierte, primäre Chromlack isoliert werden.

Ausbeute	50 L	15,4 g	13,83% Cr	prim. Lack
	50 R	13,2 g	9,24% Cr	sek. Lack
				(ev. verunreinigt!)

Beim Chromierungsverhältnis 1:1 werden somit ungefähr gleiche Teile der beiden homologen Verbindungen gebildet.

Wird der Farbstoff Cl verwendet (Versuch 52), so entsteht ein Rückstand mit der Zusammensetzung (Mikroanalyse 52 R):

gef. - H ₂ O (12h über CaCl ₂)	= 0,33%	N = 7,68%	Cr = 8,05%	Cl = 10,64%
gef. - H ₂ O (4h bei 150°)	= 0,61%			
Hochvak.				

Im Gegensatz zu 50 R löst sich dieser Rückstand nach Erwärmen in 25%igem Ammoniak und Trocknen auf dem Wasserbade praktisch vollständig in Alkohol. Die Lösung wird mit Wasser ver-

setzt und der Lack mit Salzsäure 2n ausgefällt. Er trennt sich quantitativ von der Mutterlauge und bildet glänzende, violettschwarze Nadelchen (7,42% Cr). Diese Umfällung kann beliebig wiederholt werden (Chromgehalt nach der 2. Umfällung 7,48%).

Das Verhältnis Chrom zu Stickstoff zeigt mit 1:1,03 (d. h. 1 Cr:4 N) sicher den sekundären Lack an. Außerdem geben die Kristalle beim Trocknen im Hochvakuum kein Wasser ab und bleiben an der Luft gewichtkonstant.

Aus dem Filtrat scheidet sich der primäre Lack aus. Die Ausbeute beträgt hier auch ca. 95%, wobei nur 23% primärer Chromlack gebildet wird. Außerdem fällt beim Neutralisieren Chromhydroxyd aus (entst. 34% der angewandten Menge Chrom).

Versuch 74. Chromierungsverhältnis 1:1.

Ansatz: 10 g Farbstoff Cl
 41 ccm Chromlösung 2a²⁸⁾
 100 ccm Eisessig

Reaktionsdauer: 24 h.

Dieses Reaktionsgemisch enthält 17% Wasser.

Ausbeute	Nicht chromierter Farbstoff (Rückst.)	1,90 g
aus Filtrat	Lack, in Eisessig kalt schwer löslich,	
	Wasser kalt unlöslich, heiß schwer-	
	löslich (74 FR)	4,50 g (Vak. 80°) getr.
	mit Wasser gefällt (74 FL)	5,30 g (Vak. 80°) „

Ungewollt ist bei diesem Versuch ein neues Produkt entstanden. Der Lack 74 F_R ist in kaltem Wasser unlöslich, in heißem Eisessig löslich (im Gegensatz zu den vorgehenden Rückständen). Eine Umfällung mit Ammoniak, Alkohol und Salzsäure kann nicht stattfinden. Außerdem bleibt sehr verdünnte, kochende Salzsäure bei Zusatz dieses Komplexes farblos (der Primärlack färbt die Säure sofort purpurfarbig!). Der Chromwert der Substanz liegt jedoch mit 12,42% im Bereiche der primären Verbindungen. Das Produkt ist kristallisiert, kann aber im Rahmen dieser Ausführungen nicht mehr analysiert werden.

²⁸⁾ Vgl. Seite 49.

Auch der Lack aus dem zweiten Filtrat (74 F₁) liegt nur als Rohprodukt vor. Er ist in kaltem Eisessig löslich, in 50%iger Essigsäure aber unlöslich (Chromgehalt 8,95%).

Auch *Drew* und *Fairbairn* sind bei ihren Untersuchungen auf solche Nebenprodukte gelangt, ohne sie jedoch auf ihre genauere Zusammensetzung zu prüfen. Diese Aufgabe bleibt vorläufig ungelöst.

Wird Farbstoff im Überschuß verwendet, so verschiebt sich das Gleichgewicht ganz zu Gunsten der sekundären Lacke. Beim Chromierverhältnis 2:1 muß theoretisch nur der Sekundärkomplex entstehen. Statt dieses Verhältnisses in Form der einzelnen Komponenten zur Reaktion zu bringen, kann man auch den primären Chromlack und seine entsprechende, chromierbare Azoverbindung miteinander kondensieren.

Versuch 59.

Ansatz: 1,5 g Farbstoff Cl
1,5 g Chromlack 1:1 (Kristalle des Versuches 55, mit HCl umkrist.)
100 ccm Eisessig

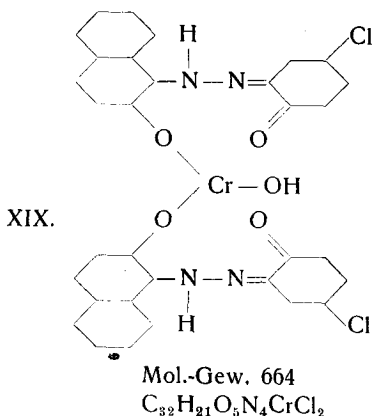
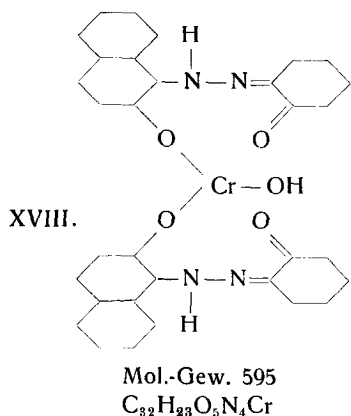
Es empfiehlt sich, der Farbstoff Cl mit einem kleinen Überschuß an der Reaktion teilnehmen zu lassen. Der Reinigungsprozeß geht leichter, weil bei Abwesenheit von primärem Chromlack das saure Waschwasser klar bleibt und dieses daher zur Kontrolle der Reinheit des Sekundärlacks benützt werden kann. Das Gemisch wird 12 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach heißem Filtrieren und Waschen mit etwas Eisessig und Wasser bleiben glänzende Kristalle zurück (2,3 g). Diese, am Vakuum bei 92° getrocknet, besitzen 7,77% Chrom.

Versuch 60, analog 59 mit Farbstoff H gibt ein kristallisiertes Rohprodukt aus Eisessig mit 8,14% Chrom. Es kann quantitativ, wie unter Versuch 50 beschrieben, umgefällt werden. Dabei steigt der Chromwert bei zweimaligem Reinigen dieser Art auf 8,80%. Nach dem Trocknen im Hochvakuum folgt aus der Mikroanalyse:

gef. N = 8,59%.

Das Verhältnis Chrom zu Stickstoff ist folglich 1:0,99 und somit sehr nahe dem theoretischen Wert für die sekundären Verbindungen.

Nimmt man für die Konstitution dieses Lackes Formel XVIII an²⁹⁾, so stimmt der Chromwert sehr gut überein mit dem berechneten, während der Stickstoff 0,8% zu tief liegt.



für Formel XVIII:

gef.	Cr = 8,80%	(Drew & Fairbairn 8,85%)	N = 8,59%
ber.	Cr = 8,75%		N = 9,41%

Bessere Resultate gibt der entsprechende sekundäre Komplex aus dem Farbstoff Cl (Versuch 64 und 71):

für Formel XIX:

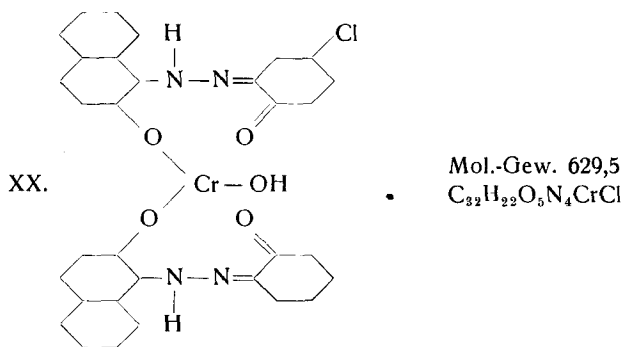
gef.	Cr = 7,76%	N = 8,62%	Cl = 11,03%
ber.	Cr = 7,83%	N = 8,45%	Cl = 10,69%

Eigene Chrombestimmung (Mittelwert von 5 Bestimmungen): 7,84%.

Wird der primäre Chromlack aus dem Farbstoff Cl statt mit freiem Farbstoff Cl, mit dem Farbstoff H kondensiert, so entsteht ein gemischter, kristallisierter, sekundärer Lack³⁰⁾ (Formel XX).

²⁹⁾ Vgl. Formel VI und VII, Seite 32 und 33.

³⁰⁾ Vgl. Seite 23, Absatz 4.



gef.	Cr = 8,28% (Eigene Bestimmung)	N = 8,92%
ber.	Cr = 8,26%	N = 8,90%

Die Kondensation verläuft bei Anwendung von 1 Mol Lack und 1 Mol Azofarbstoff praktisch quantitativ (Dauer 12 Stunden).

In dieser Form kann nun die Hydroxylgruppe am Chromatom nicht mehr durch ein Chloratom oder irgend einen Säurerest ersetzt werden (Unlöslichkeit der Verbindung in Salz- und verd. Schwefelsäure!). Worauf das Löslichwerden in Alkohol beim Behandeln mit etwas Ammoniak beruht, ist nicht abgeklärt. Vielleicht bewirkt das Ammoniak eine Hydratation des Komplexes in dem Sinne, daß an das Chromatom, unter Berücksichtigung seiner koordinativen Sechswertigkeit, maximal 3 Moleküle Wasser angelagert werden.

Vergleicht man den Chromwert von Versuch 73³¹⁾, der in alkalischem Medium durchgeführt worden ist, mit dem entsprechenden, sekundären Chromlack, durch saures Chromieren entstanden, so darf man sie als identische Produkte ansprechen, wenn man berücksichtigt, daß außer demselben Chromwert auch die gleichen Eigenschaften in Bezug auf Löslichkeit vorhanden sind. Damit steht fest, daß sowohl in alkalischem, wie saurem Medium vornehmlich sekundäre Chromkomplexe entstehen. Die Reaktion verläuft aber in ersterem nur sehr langsam und unvollständig, während die saure Chromierung quantitative Umsetzung bewirkt.

³¹⁾ Vgl. Seite 56.

4. Die tertiären Chromkomplexe

Die Herstellung dieser Verbindungen ist nicht gelungen. Folgende Versuche sind durchgeführt worden:

Versuch 65. Ein Mol sekundärer Chromlack Cl + 1 Mol Farbstoff Cl in Essigsäureanhydrid 24 Stunden am Rückfluß gekocht. Es erfolgt keine Kondensation.

Versuch 72. Ein Mol sekundärer Chromlack Cl wird in Alkohol und 1—2 Tropfen Ammoniak (25%) gelöst. Die Lösung mit einem Mol Farbstoff Cl 24 Stunden erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch scheiden sich die Komponenten wieder unverändert aus.

Versuch 76. Ein Mol primärer Lack Cl (wasserlösliche Form) in Alkohol gelöst; diese zusammen mit einem Mol Sekundärlack Cl, der mittels Ammoniak in die alkohollösliche Form gebracht wird, 24 Stunden auf Siedetemperatur erhitzt, erzeugt keine neue Verbindung.

Verglichen mit dem primären Komplex, der entsteht durch Fällungen mit Ammoniak (Formel XV, S. 65), darf nun der allgemeine Satz geprägt werden:

Ist am Chromatom nur eine Sauerstoffbrücke angelagert, so wird die Reaktionsfähigkeit einer der beiden restlichen Hauptvalenzen des Chroms, welche durch Hydroxylgruppen abgesättigt sind, vergrößert. Sie vermag in einem wasserfreien Säuregemisch ohne weiteres ein zweites Farbstoffmolekül zu binden oder kann durch einen Säurerest substituiert werden. Die dritte Hauptvalenz dagegen ist inaktiv. Sie kann weder eine dritte Sauerstoffbrücke anlagern, noch irgendwie substituiert werden.

Die Bindung des Chroms kann also bei den primären Lacken nicht in dem Sinne erfolgen, wie sie *Drew* und *Fairbairn*³²⁾ angegeben haben, nämlich Bindung zweier Valenzen an das gleiche Farbstoffmolekül, entweder durch eine Hydroxylgruppe und dem

³²⁾ Vgl. Formel 1 und 1a, Seite 36.

Azostickstoff, oder durch die zwei orthoständigen Hydroxylgruppen. Auch die Formulierung der sekundären Komplexe, in welcher 4 Sauerstoffbrücken an das Chromatom gebunden sind, ist nicht statthaft³³⁾.

Eine weitere Bestätigung der einfachen Sauerstoffbindung *W. Jadassohn* und *W. G. Stoll* über „Azofarbstoffe und Immunbiologie³⁴⁾“, aus der hervorgeht, daß ein Monoazofarbstoff in zwei tautomeren Formen existieren kann, nämlich als Chinon-Hydrazon ($-\text{N}=\text{N}=\text{O}$) und als eigentliche Azoform ($-\text{N}=\text{N}-$).

H

Für die Lackbildung wird also die erste Form bevorzugt.

5. Vergleich der Chromkomplexverbindungen mit der Chromierung auf der Faser

Einleitend ist berichtet worden, daß alle Chromkomplexe äußerst gute Färbereigenschaften aufweisen, sich jedoch ein großer Nachteil zeige in der geringen Pottingechtheit der Produkte. Dazu sei folgende Tatsache festgehalten:

Wird die Wollfaser zuerst mit dem Azofarbstoff angefärbt und nach bekannten Färbvorschriften mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure nachchromiert, so ist die ausgefärbte Faser sehr pottingecht. Dasselbe gilt, wenn statt nachchromiert, die Wolle vorgebeizt und nachher ausgefärbt wird.

Es liegt somit die Vermutung nahe, daß die in vitro entstandenen Chromkomplexe, wie sie durch die verschiedenen Patentverfahren erhalten werden, sehr unreine Gemische sind. Durch die verschieden große Affinität der Komponenten zur Faser ist es möglich, daß beim Kochen ein mehr oder weniger starkes Abbluten und dadurch ein Anfärben von farbfreien Fasern stattfindet.

Aus dieser Annahme heraus haben wir unsere Ausfärbungen nur auf die reinen Lacke beschränkt und folgendes festgestellt:

³³⁾ Vgl. Formel 2, Seite 38.

³⁴⁾ Helv. **20**, 1075 (1937).

1. Die primären Lacke ziehen sehr schlecht auf (einschließlich der wasserlösliche Farblack S, auch nach Zugabe von einigen Tropfen 25%igem Ammoniak). Die Nuance ist hell- bis dunkelpurpur. Werden die mit Farblack Cl und H gefärbten Fasern in ca. 1% Ammoniak erwärmt, so verändert sich die Nuance nicht. Man sollte aber erwarten, daß infolge der Unlöslichkeit des Lackes³⁵⁾, die gefärbte Wolle nun pottingecht ist. Das ist nicht der Fall. Es muß daher der Lack durch Kontakt mit der Wollfaser eine Veränderung erfahren, deren Wesen wir vorläufig noch nicht erkennen können.

2. Die sekundären Lacke, zu deren Ausfärbung man gelangt, wenn man die kristallisierten Verbindungen zuerst mit etwas Ammoniak und Alkohol löst und alsdann die übliche Farbflotte herstellt, ziehen sehr rasch und gut auf. Die Nuance ist schwarzviolett. Aber auch diese Färbungen sind nicht pottingecht.

Man kommt zum Schluß, daß die Chromierung auf der Faser in einer andern Art verläuft, die wir nicht kennen. Daher die verschiedenen färberischen Eigenschaften. Auch die Nuancen sind entsprechend verschieden. Beispiel:

Farbstoff S färbt die Wollfaser

nicht chromiert	nachchromiert mit	nachchromiert mit	gebeizte Wolle	primärer Chromlack
	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	(vorchromiert!)	
	+	+		
	H_2SO_4	H_2SO_4		
zinnoberrot	rostrot	purpur (rotstichig)	rostrot	purpur (blaustichig)

Diese Untersuchungen mögen damit einen Hinweis geben für eine neue Aufgabe, deren Lösung für die Erkenntnis des Chromierungsvorganges sehr fruchtbringend wäre.

³⁵⁾ Vgl. Formel XV, Seite 65.

6. Zusammenfassung

1. Die Chromierung der Monoazofarbstoffe kann in alkalischem Medium ausgeführt werden. Sie verläuft unvollständig in Richtung der sekundären Verbindungen (= Komplexe mit zwei Molekülen Azofarbstoff und einem Atom Chrom).

2. Die neutrale Chromierung, ausgeführt in Wasser oder Alkohol (je nach Löslichkeit der Azofarbstoffe), erzeugt die primären Lacke (enthalten 1 Molekül Azofarbstoff und 1 Atom Chrom), welche in einer wasserlöslichen und einer (evtl. zwei) wasserunlöslichen Form, entstanden durch Trocknen, isoliert werden können.

3. Saure Chromierung bewirkt Bildung der primären und sekundären Chromlacke (identisch mit denen, welche bei der alkalischen Chromierung entstehen), wobei bei Anwendung von weniger Chrom als Farbstoff das Gleichgewicht zu Gunsten der sekundären Verbindungen verschoben wird. Beim Verhältnis 2 Moleküle Farbstoff zu einem Atom Chrom erfolgt quantitative Bildung der Sekundärkomplexe. Unter gewissen Bedingungen verläuft die Chromierung anders. Es werden Lacke gebildet, welche nicht eindeutig als Primärlacke oder Sekundärkomplexe angesprochen werden können. Ihre Konstitution ist noch unbekannt.

4. Tertiäre Verbindungen, enthaltend drei Moleküle Azofarbstoff und ein Atom Chrom, werden nicht gebildet.

5. Die Chromierung auf der Faser und in vitro verläuft in verschiedener Weise. Die Ursache dieser Feststellung ist nicht bekannt.

**Zusammenstellung der besprochenen Patente
(Literaturzitate nach Friedländers Fortschritte in der
Teerfarbenfabrikation und Chemisches Zentralblatt)**

				Frdl.		C.
1.	D. R. P. Nr.	648152	GEIGY	23 II	873	
2.	„	280505	BASF	11	1199	15 I 30
3.	„	282897	„	11	1201	15 I 815
4.	„	556544	CIBA	19 II	1714	
5.	„	557196	„	19 II	1696	
6.	„	564695	„	19 II	1705	
7.	„	564820	I. G. Farben	19 II	1727	
8.	„	600250	„	21 II	916	35 I 483
9.	„	455277	„	16 I	965	27 I 890
10.	„	537232	„	17 I	1022	
11.	„	338086	CIBA	13	511	21 IV 425
12.	„	467349	„	16 I	948	
13.	„	576546	I. G. Farben	20 II	1172	33 II 288
14.	„	474997	„	16 I	968	29 I 445
15.	„	615477	CIBA	22 II	904	
16.	„	620256	„	22 II	901	
17.	„	622983	I. G. Farben	22 II	890	36 I 2637
18.	„	349023	CIBA	14	981	22 II 746
19.	„	480225	„	16 I	955	2
20.	„	366095	„	14	986	23 II 1254
21.	„	575112	I. G. Farben	19 II	1722	
22.	„	610761	„	21 II	928	
23.	„	636356	„	23 II	856	
24.	„	621079	„	22 II	893	
25.	„	621473	„	22 II	892	36 I 1723
26.	„	369585	CIBA	14	987	
27.	„	419825	BASF	15	514	
28.	„	600545	CIBA	21 II	923	34 II 3051
29.	„	603570	„	21 II	911	
30.	„	616387	„	22 II	910	
31.	„	655007	Kuhlmann	24 II	664	
32.	„	351648	CIBA	14	984	22 IV 164*
33.	„	282647	BASF	11	1202	
34.	„	473527	CIBA	16 I	954	
35.	„	519911	„	17 I	1045	
36.	„	592088	„	20 II	1184	*
37.	„	623347	I. G. Farben	21 II	917	*
und	„	618748	„	22 II	918	32 II 1082*
38.	„	615413	„	22 II	882	*

				Frdl.		C.	
39.	D. R. P. Nr.	350319	CIBA	14	984	22	II 1029
40.	"	525942	"	18	I 1011	29	I 304
41.	"	548300	"	18	I 1007		
42.	"	561097	"	19	II 1684		
43.	"	617999	"	22	II 915		
44.	"	604033	"	21	II 913		
45.	"	606095	I. G. Farben	21	II 915		
46.	"	525943	CIBA	18	I 1015		
47.	"	620257	"	22	II 897		
48.	"	621598	"	21	II 919		*
49.	"	479373	I. G. Farben	16	I 975		
50.	"	637882	CIBA	23	II 850		
51.	"	528165	"	18	I 1018		
52.	"	493895	I. G. Farben	16	I 981	27	I 2362
53.	"	501231	CIBA	17	I 1040		
54.	"	588608	"	20	II 1174		
55.	"	489301	I. G. Farben	16	I 978	30	I 2318
56.	"	537020	"	18	I 972		
57.	"	626776	"	22	II 927		
58.	"	616138	CIBA	22	II 906		
59.	"	566370	I. G. Farben	19	II 1729		
60.	"	298670	CIBA	13	508		
61.	"	480827	I. G. Farben	16	I 976		
62.	"	441867	"	15	I 513		
63.	"	617085	"	22	II 891		

Die mit * bezeichneten Patente erwähnen Farbstoffe, die keine Sulfo-
gruppen im Kern besitzen und daher wasserunlöslich sind.

Lebenslauf

Ich wurde am 3. November 1918 in Olten (Solothurn) als Sohn des Theodor Grauer und der Anna, geb. Guggenbühl, geboren. Nach Übersiedlung der Familie nach Horn (Thurgau) besuchte ich die Primar- und einen Teil der Sekundarschule. Im Frühling 1932 trat ich in die Kantonsschule Trogen ein, wo ich an der Oberrealschule im Herbst 1937 die Reifeprüfung bestand. Dann erfolgte der Beginn des Studiums an der Abteilung für Chemie an der E. T. H. Das Diplom als Ingenieur-Chemiker erwarb ich im November 1941. Die vorliegende Arbeit wurde im Januar 1942 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. E. Fierz-David begonnen. Während zwei Semestern (1943/44) war ich als Vorlesungsassistent am gleichen Institut tätig.

Zürich, im November 1944.