

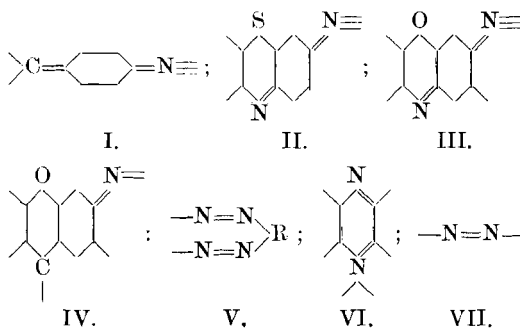
Zusammenhang zwischen Lichtempfindlichkeit und Konstitution von Farbstoffen.

Von Dr. KURT GEBHARD.

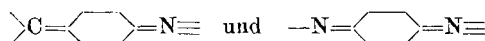
(Eingeg. d. 2./2. 1903.)

Auf Grund meiner Untersuchungen über den Einfluß des Lichts auf Farbstoffe¹⁾ kam ich zu der Überzeugung, daß die sensibilisierenden Eigenschaften einer Verbindung in engem Zusammenhang mit bestimmten Substituentengruppen stehen. Es drängte sich mir die Frage auf, ob vielleicht die Gegenwart der gleichen Substituentengruppen in dem Farbstoffmolekül selbst die Lichtempfindlichkeit des Farbstoffes veranlaßt. Eine größere Anzahl nach diesem Gesichtspunkte ausgewählter Farbstoffe zeigte bei experimenteller Prüfung die Richtigkeit dieser Auffassung.

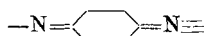
Legen wir die hierbei gefundenen Ergebnisse unserer Betrachtung zugrunde, so reihen sich die charakteristischen Komplexe der Farbstoffe in erster Annäherung, wenn wir sie nach abnehmender Lichtempfindlichkeit in wässriger Lösung anordnen, zu folgendem Schema aneinander:



Die Lichtempfindlichkeit wird augenscheinlich am meisten durch chinoide Struktur bedingt; in den instabilsten Farbstoffen sind die Komplexe



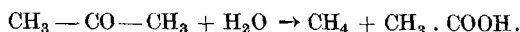
enthalten. Die Beständigkeit wird, wie ein Vergleich zwischen der Triphenylmethanreihe (I) und den Pyroninen (IV) ergibt, erhöht, wenn die eine chinoide Gruppe $\text{C} = \text{C} <$ innerhalb eines Ringes steht. Es wäre interessant, Körper mit der freien Kette



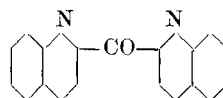
zu untersuchen; vielleicht überträte deren Lichtempfindlichkeit die der Triphenylmethanderivate. Daß chinoide Konfiguration der photochemischen

Autoxydation günstig ist²⁾, geht schon aus der Lichtempfindlichkeit des Chinons hervor.

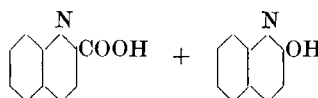
Es fragt sich nun, ob auch an der Stelle einfacher Bindungen ein Lichtangriff erfolgen kann. G. C i a m i c i a n und P. S i l b e r³⁾ haben gezeigt, daß sich im Licht folgende „photochemische Hydrolyse“ abspielt:



Analog geht Menthon in Decilsäure über. Möglicherweise könnte bei Mitwirkung des Sauerstoffs eine Autoxydation an der gleichen Stelle stattfinden. E. B e s t h o r n und J. I b e l e⁴⁾ stellten einen Farbstoff von folgender Konstitution

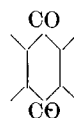


her, der außerordentlich lichtempfindlich ist. Durch Oxydationsmittel ging er in



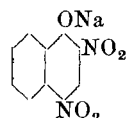
über; bei der photochemischen Autoxydation werden wohl die gleichen Produkte auftreten. Hier hätten wir also sicher einen Fall photochemischen Angriffs an einer einfachen Bindung.

Es ist möglich, daß bei den Farbstoffen der Alizarin-Gruppe, die ich nur in alkalischer Lösung untersuchen konnte, der photochemische Autoxydationsvorgang ähnlich in dem Ring



verläuft. Doch muß man daran denken, daß diese Körper OH-Gruppen in o- bzw. p-Stellung haben, also leicht in Chinone usw. übergehen können. Dann läge — wenigstens im ersten Stadium — ein Fall von photochemischer Zerstörung infolge Oxydation von Substituenten ohne Bindungsspaltung vor. Diese würde allerdings im weiteren Verlauf des Prozesses höchstwahrscheinlich auch eintreten.

Daß im übrigen die Anwesenheit einfacher Bindungen für die Lichtechtheit günstig ist, zeigte die große Beständigkeit z. B. des Martiusgelb,



²⁾ Den Grund meiner Auffassung einer Autoxydation s. a. a. O.

³⁾ Eders Jahrbuch 1907, 384.

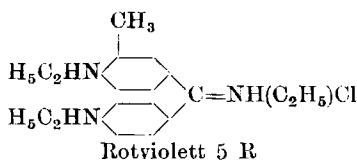
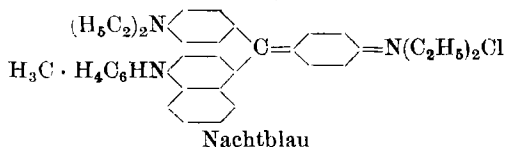
⁴⁾ Berl. Berichte 37, 1237.

¹⁾ Dr. K. Gebhard, Über die Einwirkung des Lichtes auf Farben. (Verlag für Textilindustrie, Berlin 1908.)

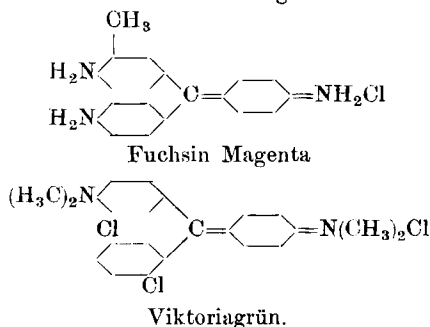
das nach meinen Versuchen sowohl in H_2O - als auch in H_2O_2 -Lösung, selbst bei Zusatz von OH -Ionen, kaum verändert wird.

Der Chromophor ist also keineswegs allein maßgebend für die Lichtbeständigkeit; man sehe z. B. den Unterschied zwischen Nachtblau, Rotviolett und Fuchsin Magenta, Viktoriagrün.

Sehr lichtempfindlich:



lichtbeständig:



Es spielen also fraglos auch die Substituenten usw. eine große Rolle, deren Einfluß wir dahin zusammenfassen können, daß

1. solche Farbstoffe, die für beschleunigend wirkende Zusätze charakteristische Komplexe enthalten, besonders lichtempfindlich sind;

2. solche Farbstoffe, die für verzögernd wirkende Zusätze charakteristische Gruppen enthalten, besonders lichtecht sind;

3. solche Farbstoffe, die beschleunigende Komplexe enthalten, durch Einführung verzögernder Gruppen lichtecht gemacht werden können und umgekehrt.

Die meisten Farbstoffe fallen unter 1. und 2., und es tritt dann, je nachdem sie mehr beschleunigende oder verzögernde Komplexe enthalten, Kompensation nach der einen oder anderen Seite hin ein.

ad 1. Von beschleunigend wirkenden Gruppen kommt als erste die OH -Gruppe in Betracht, deren Einfluß wir z. B. bei Gallein⁵⁾ und den Alizarinfarbstoffen beobachten können. Die zunehmende Lichtempfindlichkeit bei zunehmender Anzahl der OH -Gruppen läßt sich gut bei Alizarinblau R, Alizarin Orange, Purpurin und Alizarinindigblau J verfolgen. Tritt jedoch die dritte OH -Gruppe in den zweiten Benzolkern, so werden die Farbstoffe wieder

weniger lichtempfindlich, z. B. Alizarinblau X und Alizarin SX.

Ferner kommen die Na-Salze schwacher Säuren infolge hydrolytischer Spaltung unter Bildung von $\text{Na} \cdot \text{OH}'$ in Frage, wie wir es am besten bei Diamantfuchsin und Säurefuchsin sehen, von denen letzteres lichtempfindlicher ist als ersteres. Von besonderer Wichtigkeit ist die Hydrolyse, wenn sie unter dem Einfluß des Lichts vermehrt wird oder in Erscheinung tritt⁶⁾, worauf schon weiter oben hingewiesen wurde.

Von Komplexen möchte ich ihrer Bedeutung für die Farbstofftechnik halber noch die substituierten Amidgruppen erwähnen, die im Gegensatz zu den Amidgruppen beschleunigend wirken, besonders wenn nur ein H -Atom durch ein Radikal ersetzt ist; z. B. Rhodamin B im Gegensatz zu Rhodamin G; letzteres ist lichtempfindlicher.

ad 2. Von verzögernd wirkenden Substituenten kommt in erster Linie das H -Ion in Betracht; so ist z. B. Gallein als Säure beständiger wie als Salz; ferner sehen wir den stark verzögernden Einfluß von H' bei Diamantgelb und Diamantflavin, wo die verzögernde Wirkung von H' noch die beschleunigende von OH' übertrifft. Der stark verzögernde Einfluß der H' -Ionen, den ich in allen Fällen beobachten konnte, dürfte vielleicht auch für die Erhaltung der Pflanzenfarbstoffe wichtig sein.

Es wären noch besonders zu erwähnen die Amidogruppe, ferner SO_4^{--} , Br' - und Cl' -Ionen; für die verzögernde Wirkung des letzteren haben wir in der größeren Lichtechtheit des Viktoriagrüns im Gegensatz zu Malachitgrün ein schönes Beispiel.

ad 3. Es war die Frage, ob solche Farbstoffe, die beschleunigende Komplexe enthalten, durch Einführung verzögernder Gruppen lichtecht gemacht werden können und umgekehrt. Dieses trifft in der Tat zu, wie wir es z. B. bei Viktoriagrün sehen, das durch Einführung von zwei Cl lichtecht wird als Malachitgrün, mit dem es sonst die gleiche Konstitution hat,

oder bei Rose bengale, welches sich von Tetraiodfluorescein nur durch den Gehalt von vier Cl unterscheidet und lichtecht ist wie dieses,

oder bei Rhodamin B, welches lichtecht ist als Rhodamin G, da bei ersterem das H -Atom der $-\text{NHC}_2\text{H}_5$ -Gruppe durch $-\text{C}_2\text{H}_5$ ersetzt ist.

Durch Einführung beschleunigend wirkender Gruppen können umgekehrt Farbstoffe lichtempfindlicher gemacht werden, wie es z. B. beim Methylviolett der Fall ist, das durch Eintritt des Restes $-\text{NHCH}_3$ lichtempfindlicher als Malachitgrün wird, mit dem es sonst die gleiche Konstitution hat.

Es wurden auf diese Weise ca. 60 Farbstoffe untersucht, die aber nur z. T. in meiner zit. Abhandlung aufgenommen wurden, da ich diese Versuche in größerem Umfange fortzusetzen gedenke, um ein möglichst klares und genaues Bild dieser interessanten Verhältnisse zu erhalten. Hierzu müssen möglichst viele Farbstoffe der gleichen Klasse geprüft werden, um die Einflüsse der Chromo-

⁵⁾ Die Konstitutionsformel dieses sowie der folgenden Farbstoffe vgl. man in Schultz, Tabellarische Übersicht der künstlichen organischen Farbstoffe, Berlin 1902.

⁶⁾ Vgl. auch v. Soden, Chem. Zentralbl. 1895, II, 858; F. Kohlrausch, Z. physikal. Chem. 33, 257 (1900); Ciamician u. Silber, Berl. Berichte 1903, 1583.

phore und der verschiedenen Atomgruppen sukzessive zu verfolgen.

Ich möchte deshalb an alle Fabriken organischer Farbstoffe die Bitte richten, mir Proben von Farbstoffen zur Weiterführung dieser Versuche zu überlassen. Die untersuchten Farbstoffe wurden mir in liebenswürdigster Weise von den Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zur Verfügung gestellt.

Siegburg.

Bestimmung des Chlormagnesiums im Wasser.

Von Dr. Pfeiffer,

Chemiker der städt. Gas- und Wasserwerke, Magdeburg

(Eingeg. 1./2. 1900.)

Eine Anzahl von Tagewässern Mittel- und Norddeutschlands, welche die Kaliumsalz führenden Gebiete durchfließen und demgemäß die Endlaugen abführen müssen, die sich aus der Gewinnung und Veredlung dieser Salze ergeben, sind infolgedessen reich an Magnesiumsalzen und dadurch in ihrer Verwendbarkeit zu Genuß- und gewerblichen Zwecken oft stark beeinträchtigt. Dabei kommt die Verhärtung des Wassers erst in zweiter Linie in Betracht, weil sie sich im allgemeinen nur um wenige Grade erhebt; für den Trinkwassergebrauch macht sie als solche überhaupt nichts aus. Um so mehr macht sich der Einfluß der Endlaugenbestandteile auf die Genußfähigkeit des Wassers geltend zufolge einer spezifischen Geschmackswirkung, welche nicht der Magnesia schlechthin sondern nur ihrer Chlorverbindung und etwa noch dem Sulfat zukommt. Die Kaliendlaugen enthalten aber in 1 cbm im wesentlichen 380 kg Chlormagnesium, daneben 33 kg Magnesiumsulfat und verschwindende Mengen anderer Salze.

Nach den sehr eingehenden physiologischen Versuchen von Rubner und Schmidtman¹⁾ liegt die Geschmacksschwelle für Chlormagnesium bei dem Verdünnungsgrad 90—110 mg/l, aber noch bei 30 mg/l macht sich ein unangenehmer Nachgeschmack bemerkbar. Mit Recht verwirft daher der Reichsgesundheitsrat in einem Gutachten²⁾ das, wenn auch nur bis zur äußersten Geschmacksschwelle verunreinigte Wasser, als nicht mehr hygienisch einwandfrei für den Trinkgebrauch.

Demgegenüber ist das Magnesiumcarbonat und Bicarbonat, als natürlicher Bestandteil aller Grund- und Tagewässer, auf die Geschmacksempfindung

¹⁾ Gutachten der Königl. wissenschaftl. Deputation für das Medizinalwesen über die Einwirkung der Kalindustriearbässer auf die Flüsse“. Vierteljahrsschrift für gerichtl. Medizin und öffentl. Sanitätswesen, **21**, Suppl., S. 1—25. — Rubner, ebenda, **24**, 1—28, 79—119.

²⁾ „Über den Einfluß der Ableitung von Abwässern aus Chlorkaliumfabriken auf die Schunter, Oker und Aller“. Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte, **25**, Heft 2, 1907.

eher von wohlthätigem Einfluß, wie das Beispiel am Apollinarisbrunnen deutlich lehrt. Dieses köstliche Tafelgetränk verdankt seinen Wohlgeschmack nicht zuletzt einem Gehalt von 150 mg/l Magnesia, welche als Bicarbonat vorhanden ist, beiläufig 21 Härtegraden entsprechend. Wenn man aber das Carbonat durch Neutralisation mit Salzsäure in Chlormagnesium verwandelt, so ist das Wasser schlechterdings nicht mehr zu trinken; es schmeckt bitter, zusammenziehend, mit längere Zeit anhaltendem Nachgeschmack, kurz mit allen das Chlormagnesium kennzeichnenden Geschmacksmerkmalen. Daß nicht das Chlorion für sich solche Wirkung auslöst, geht ohne weiteres aus dem Umstand hervor, daß die äquivalente Menge Chlornatrium, nämlich 141 mg/l, nicht einmal an dem rein salzigen Geschmack wahrgenommen werden kann. Hierzu würde es etwa der achtfachen Kochsalzmenge bedürfen.

Bei der Untersuchung von mit Kaliendlauge verunreinigtem Trinkwasser kommt es also nicht so sehr auf die Bestimmung der Magnesia in ihrer Gesamtheit als auf die des Chlormagnesiums an. Einen direkten Weg dazu hat es bis jetzt nicht gegeben. Die Berechnung aus der Vollanalyse beruht auf Annahmen und ist daher unsicher, abgesehen von der Weitläufigkeit des Verfahrens. — In dem unterschiedlichen Verhalten des Chlormagnesiums, bei mäßigem Erhitzen mit dem Krystallwasser alles Chlor in Form von Salzsäure abzuspalten, während alle andern Chloride bestehen bleiben, glaubte nun Verf. den Weg für eine direkte Bestimmung vorgezeichnet zu finden. Der Ausfall grundlegender Versuche spricht für die Richtigkeit dieser Ansicht. Je 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lösungen von Kochsalz, Chlorkalcium und Chlormagnesium wurden für sich allein oder gemischt in einer Platinschale eingedampft und sodann $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde lang auf 400—450° erhitzt. Dann wurde das zurückbleibende Chlor durch Titration gemessen. a) 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $MgCl_2$, wie angegeben behandelt, zeigte keine Chlorreaktion mehr; alles Chlormagnesium war also zersetzt. b) 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $NaCl + 5$ ccm $\frac{1}{10}$ -n. $MgCl_2$ zeigte nur noch 5 Äquivalente Chlor an; das Chlormagnesium war zersetzt, Chlornatrium unzersetzt. c) 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $MgCl_2 + 5$ ccm $\frac{1}{10}$ -n. $CaCl_2$ verhielt sich genau wie zuvor. d) 5 ccm $NaCl + 5$ ccm $CaCl_2 + 5$ ccm $MgCl_2$ zeigte noch 10 Äquivalente Chlor an; Chlormagnesium war also zersetzt, Chlorkalcium und Chlornatrium unzersetzt. — Die Wasseruntersuchung gestaltet sich demgemäß wie folgt:

Nach Bestimmung des Chlorgehalts, durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung und chromsaurem Kalium, als Indicator wird eine zweite Probe in einer Porzellanschale mit $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure und ganz wenig Dimethylamidoazobenzol als Indicator genau neutralisiert, um die basische Wirkung des Calciumcarbonats, welches die später vom Chlormagnesium abzuspalten Salzsäure binden würde, aufzuheben. Die Größe der Wasserprobe wird so bemessen, daß zur Titration des Chlors etwa 5—8 ccm Silberlösung verbraucht werden. Man dampft ein, spült den Rückstand mit wenig Wasser in eine geräumige Platinschale und dampft abermals ein, so daß der Trockenrückstand im wesentlichen nur den Boden der Schale bedeckt. Diese bettet man sodann in ein