

dünnungsgrad überschritten haben, und zwar entschieden überschritten haben, wenn der Grundsatz der mehrfachen Sicherheit auch bei Verhütung dieser Gefahr gelten soll.“

Endlich S. 80 am Schluß in der Zusammenfassung der Ergebnisse:

„Damit die erforderliche mehrfache Sicherheit erzielt wird, kann nach den bisherigen Prüfungen des tatsächlich unschädlichen Verdünnungsgrades für die Fichte (0,0005 Vol.-% SO<sub>2</sub>) beim Abstand von 1 Hektometer oder wenig mehr höchstens der vier- bis fünffache Wert jenes Unschädlichkeitsgrades, also etwa 0,002 bis 0,0025 Vol.-% SO<sub>2</sub>, d. i. etwa 0,06 bis 0,08 g SO<sub>2</sub> oder rund 0,08 bis 0,10 g SO<sub>3</sub> im Kubikmeter zulässig erscheinen.“

Würde der aus dem Schwefelgehalt der Kohle berechnete Volumprozentgehalt der Rauchgase an SO<sub>2</sub> zu 0,066% tatsächlich sich vorfinden, so müßten beim Durchsaugen von 100 l der Rauchgase 0,2350 g SO<sub>3</sub> entsprechend 0,684 g BaSO<sub>4</sub> sich nachweisen lassen. Die durchschnittlichen Mengen von BaSO<sub>4</sub>, die bei achtständigem und auch bei dreistündigem Durchleiten von 130—340 l erhalten würden, betragen wechselnd aber nur 0,003—0,0070 g BaSO<sub>4</sub>, nur bei einigen Versuchen (Nr. 9, 10, 11, 12 und 13 der Zahlen-tafel 4) waren dieselben Mengen von BaSO<sub>4</sub>, aber für ein geringeres Rauchgasquantum festzustellen. Enthielten die Rauchgase wirklich die rechnerisch anzugebenden Volumprozente an SO<sub>2</sub>, so hätte ganz entschieden mehr Schwefelsäure gefunden werden müssen. Ich vermag wenigstens keine plausible Erklärung dafür zu finden, daß sich solche Mengen von SO<sub>2</sub>, welche durch die Absorptionsgefäße gegangen sind, der Bestimmung entziehen könnten.

Die beträchtliche Herabminderung des Gehaltes an schwefliger Säure in den Rauchgasen auf 0,0003 Vol.-% kann nur so erklärt werden, daß sowohl die Ammoniakbildung wie die Oxydation der SO<sub>2</sub> zu Schwefelsäure und Bindung der letzteren durch NH<sub>3</sub> oder Absorption derselben durch die Flugasche innerhalb des Schornsteins einen derartig hohen Betrag erreicht, daß eben der Volumprozentgehalt der Rauchgase an SO<sub>2</sub> gar nicht der bisher angenommene hohe von ca. 0,05—0,06% ist, sondern mehr den von mir erhaltenen Werten entspricht<sup>28)</sup>. Ob dieses für andere Kesselfeuerungen zutrifft, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Zusammenfassung: Als Resultat vorstehender Untersuchungen ergibt sich:

1. Die aus der Analyse der Heizmaterialien für die Dampfkesselfeuerungen bisher übliche Berechnung der Konzentration der Abgase an schwefliger Säure ist unter Umständen fehlerhaft. Die Beurteilung der Gefahrenklasse der Dampfkesselfeuerungen ist zu korrigieren. Es ist durchaus notwendig, gründliche analytische Untersuchungen der Rauchgase am Fuße der Esse auszuführen, um die Natur der Rauchgase charakterisieren zu können.

28) Die niedrigen Werte für den SO<sub>2</sub>-gehalt der Rauchgase sind nicht auf einen außerordentlich großen Luftüberschuß während der Verbrennung zurückzuführen. Der CO<sub>2</sub>-gehalt der Rauchgase wurde bei wiederholten Analysen zu 12% gefunden. Daraus ergibt sich, daß die Verbrennung mit dem ca. 1,6fachen der theoretischen Luftpumenge vor sich ging.

2. Als Bestimmungsmethode kommt am besten die gravimetrische in Anwendung. Zur Untersuchung sollen 100—150 l in nicht zu raschem Strome durch eine genügende Sicherheit gewährlerende Absorptionseinrichtung geführt werden. Der Bestimmung der Schwefelsäure als schwefelsaures Barium ist besondere Sorgfalt zuzuwenden. Einzelheiten ergeben sich aus den vorstehenden Bestimmungen.

3. Der Gehalt der Rauchgase und der Flugasche an Ammoniak bzw. Ammoniumsalzen ist bei Beurteilung der Dampfkesselfeuerungen in bezug auf den Schädlichkeitsgrad der Abgase ganz entschieden in Betracht zu ziehen.

4. Der schädigenden Wirkung des Lokomotivrauches, der nicht nur Schwefelsäure sondern auch viel SO<sub>2</sub> enthält, ist mehr als bisher Beachtung zu schenken. Wenn auch Schröter an zahlreichen Stellen seiner Schrift bei Besprechung der sichtbaren Schäden in den einzelnen Forstrevieren auf die Einwirkung von Bahnhofsanlagen hinweist, so ist doch auch dem Rauch der fahrenden Lokomotive namentlich auf den verkehrsreichen Strecken in bezug auf die Rauchschädigung ganz entschieden eine größere Bedeutung zuzumessen, als es von Seiten Wisslicenus<sup>29)</sup> geschieht, zumal die auf den Lokomotiven verwendeten Kohlen oft viel schwefelreicher sind als dies für eine gut geleitete Dampfkesselfeuerung im allgemeinen zutrifft. [A. 156.]

## Wirkung des Lichtes auf Farbstoffsysteme.

(1. Mitteilung.)

Von Dr. KURT GEBHARD.

(Eingeg. 17/8. 1909.)

### 1. Alizarinfarbstoffe.

Nach meinen orientierenden Versuchen über den Einfluß des Lichtes auf Farben<sup>1)</sup> und über den Zusammenhang zwischen Lichtempfindlichkeit und Konstitution derselben<sup>2)</sup>, habe ich mich aus verschiedenen Gründen dem speziellen Studium der Alizarinfarbstoffe zugewandt.

Der große Wert der Alizarinfarbstoffe für die Textilindustrie braucht wohl nicht betont zu werden; andererseits macht sie ihre hohe Lichtempfindlichkeit, verbunden mit der Eigenschaft, durch Lackbildung<sup>3)</sup> lichtecht zu werden, geeignet, in der direkten Farbenphotographie Verwendung zu finden.

Der Verlauf des Ausbleichens verschiedener Farbstoffe ist je nach den Bedingungen, unter denen sie Verwendung finden, verschieden.

29) Grundlagen technischer und gesetzlicher Maßnahmen S. 33.

1) Über die Wirkung des Lichtes auf Farben. Berlin 1908. Verlag f. Textilindustrie.

2) Diese Z. 22, 433 (1909).

3) Die Substrate, die für photographische Papiere und Platten in Betracht kämen, erlauben, durch geeignete Behandlung auch ohne Lackbildung einen hohen Grad von Lichtechtheit zu erlangen; es spielen hierbei Adsorptions- und Gerbungsscheinungen eine Rolle.

Einige Farbstoffe bleichen beim Belichten anfangs sehr schnell, dann langsam weiter; bei anderen ist das Umgekehrte der Fall; wieder andere ändern ihre Farbe oder erhalten schmutzige Töne, während bei einigen Farben nur der Ton heller wird und die Nuance die gleiche bleibt. Auf die Ursache dieser Erscheinung und ihre Verhütung komme ich später zurück. Zunächst werde ich die Wirkung des Lichesters auf den Typ der Oxyanthrachinone, das Alizarin, besprechen.

I

Beim Zerstören der Farbstoffe durch Licht haben wir es aller Wahrscheinlichkeit nach mit Autoxydationsvorgängen<sup>4)</sup> zu tun. Äußere Einflüsse üben auf diese eine wesentliche Änderung, so die Gegenwart von Alkalien, Säuren und Salzen, oder die Wirkung von Wärme, Druck, Elektrizität und Licht<sup>5)</sup>. Gerade das Licht spielt bei der Autoxydation eine große Rolle, und es ist schon zum Gegenstand mancher Untersuchung gemacht worden: einstweilen herrscht auf diesem Gebiete aber noch ziemliches Dunkel.

Das Licht wirkt nicht nur beschleunigend oder verzögernd auf die Autoxydation, sondern es löst sie in vielen Fällen erst aus.

Seine Wirkung besteht in der Änderung der Dissoziationsverhältnisse und der dadurch verursachten Änderung der Konzentration der reagierenden Teile oder in der Bildung hydrolytischer Komponenten. Wird z. B. die Konzentration einer reagierenden Komponente erhöht, so wird auch die Reaktion beschleunigt; wird andererseits die Bildung einer für die Reaktion notwendigen Komponente hintangehalten oder verhindert, so tritt naturgemäß eine Reaktionsverzögerung ein.

Ganz allgemein können wir sagen, daß Körper, die unter Aufnahme von Hydroxyl oder von anderen Gruppen additionsfähige Spaltstücke liefern, den Autoxydation zugänglich sind. Die Autoxydation der Oxyanthrachinone, deren hohe Lichtempfindlichkeit, wie ich a. a. O. gezeigt, durch den Chinonkern und die Hydroxylgruppen bedingt ist, bildet durch nebeneinander verlaufende Reaktionen einen sehr komplizierten Vorgang.

Einmal können die Substituenten angegriffen werden; es werden sich chinonartige oder oxychinonartige Körper bilden; außerdem dürfte eine Aufspaltung an dem



Ring stattfinden. Bei der Oxydation zu chinonartigen Körpern, die ihrerseits selbst lichtempfindlich sind und das Bleichen der Farbstoffe beschleunigen, entsteht bei der Abgabe der H-Atome als sekundärer Vorgang Wasserstoffsuperoxyd, das energetisch weiter oxydierend wirkt.

Da bei den meisten Phenolen das Parawasserstoffatom labil ist, ist es wahrscheinlich, daß dieses

<sup>4)</sup> Vgl. loc. cit. (Fußnote 1); dort findet sich auch die in Betracht kommende Literatur.

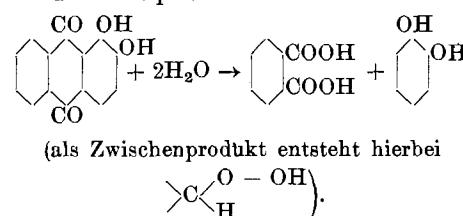
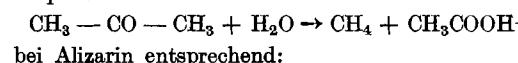
auch die in Betracht kommende Literatur.  
5) Engler und Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation. Braunschweig 1904.

H-Atom mit Sauerstoff reagiert. Unter Umständen sind auch die H-Atome der Hydroxylgruppen beweglich.

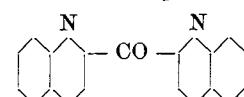
Welche Reaktionen stattfinden, läßt sich erst sagen, wenn es gelingt, die Zwischen- und Endprodukte bei der Zerstörung des Farbstoffs zu fassen.

Die Sprengung des Kerns kann durch photochemische Hydrolyse oder Autoxydation erfolgen.

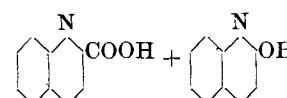
Ciamician und P. Silber<sup>6)</sup> haben gezeigt, daß sich beim Aceton im Licht folgende Hydrolyse abspielt:



Unter Mitwirkung des Sauerstoffs könnte eine Autoxydation an der gleichen Stelle stattfinden. So geht z. B. der sehr lichtempfindliche Farbstoff

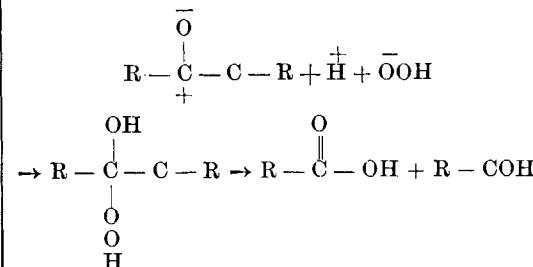


den E. Besthorn und S. Ibele<sup>7)</sup> dargestellt haben, durch Oxydationsmittel in

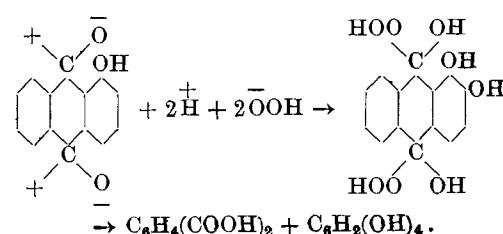


über. Bei der photochemischen Autoxydation werden wohl die gleichen Produkte auftreten.

Legen wir die Auffassung der nassen Autoxytationserscheinungen, auf die ich in einer weiteren Abhandlung eingehen werde, zugrunde, so verläuft dieser Vorgang etwa nach folgendem Schema:



### Auf Alizarin angewandt



<sup>8)</sup> Eders Jahrbuch 1907, 384.

<sup>7)</sup> Berl. Berichte Ges. 37, 1237

An Stelle von  $\text{H}^+$  Ionen können auch die  $\text{OH}^-$  Ionen verbraucht werden; außerdem kann das entstehende Peroxyhydrat oxydierend auf weitere Moleküle des Farbstoffes wirken.

Meine Untersuchungen zeigten, daß je nach den Versuchsbedingungen entweder Hydrolyse oder Autoxydation stattfindet; meistens werden wohl beide Vorgänge nebeneinander verlaufen. Dabei kann die eine Reaktion hemmend auf die andere wirken; so bleichte z. B. unter bestimmten Verhältnissen die Farbstofflösung bei Luftabschluß schneller als bei Luftzutritt. Das schnellere Bleichen bei Luftabschluß hatte ich schon vorher bei einer Farbplatte beobachtet, die Ursache aber in dem schnelleren Austrocknen der Vergleichsplatte durch Luftzutritt gesucht. Dieser Grund mag ja mitgespielt haben, war aber, wie die Versuche in Lösung zeigten, nicht allein maßgebend.

Folgende Versuche sprechen in erster Linie für das Eintreten der Hydrolyse:

1. Der Farbstoff<sup>8)</sup> bleichte in ausgekochtem Wasser bei Luftabschluß, in einigen Fällen langsamer als bei Luftzutritt, in anderen schneller (im Dunklen war er haltbar).

2. Manchmal bleicht der Farbstoff auf Zusatz von sehr wenig KOH schneller aus, als in Gegenwart von überschüssigem KOH.

3. Behandelt man während des Bleichens den Farbstoff mit KOH, so wird die Färbung wieder stärker<sup>9)</sup> (durch Zurückdrängen der Hydrolyse).

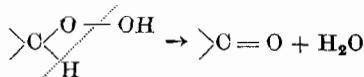
4. Wasser als Lösungsmittel (bei Luftabschluß) sowie die Gegenwart von Wasser beschleunigen die Reaktion.

5. Verschiedene Zusätze, z. B.  $(\text{COOH})_2$  und neutrales  $(\text{COOK})_2$  beschleunigen bei Luftabschluß das Bleichen.

$(\text{COOH})_2$ <sup>10)</sup>, sowie  $(\text{COOK})_2$ <sup>11)</sup> werden im Licht bei Luftzutritt oxydiert, mit anderen Worten, es tritt eine Erhöhung der Dissoziation ein. Bei Luftabschluß kann keine Oxydation stattfinden, dagegen wird eine Erhöhung der  $\text{H}^+$ -Konzentration eintreten, wie dies die Farbe<sup>12)</sup> der Lösung auch zeigt. Alizarin bietet nämlich einen guten Anhalt, um die Ionenkonzentration zu beurteilen. Bei Erhöhung der  $\text{OH}^-$ -Konzentration geht die Farbe mehr nach Blau, während sie bei zunehmender  $\text{H}^+$ -Konzentration rotstichiger wird. Die Untersuchung der Wirkung von Zusätzen in dieser Beziehung bei Luftzutritt und -abwesenheit, sowie bei verschiedener Beleuchtung ergab sehr interessante Resultate, auf die ich in einer weiteren Abhandlung genauer eingehen werde.

<sup>8)</sup> Kam als K-Salz zur Verwendung.

<sup>9)</sup> Durch Wasserabspaltung aus dem primären Produkt der Hydrolyse:



<sup>10)</sup> E d e r, Photochemie 1906, S. 347.

<sup>11)</sup> Z. anal. Chem.; Phot. Arch. 1864, S. 430.

<sup>12)</sup> Anfangs glaubte ich, es mit molekularer Umlagerung zu tun zu haben; diese kann möglicherweise in einzelnen Fällen stattfinden. Jedenfalls ist die Färbung von Alizarin im allgemeinen eine Funktion der Ionenkonzentration.

Die Konzentration der Zusätze beeinflußt ebenfalls das Vorwiegen von Autoxydation oder Hydrolyse. So bewirkt z. B. eine sehr verd. Lösung von  $\text{KAsO}_2$  in erster Linie Hydrolyse, während bei einer konz. Lösung der Autoxydationsvorgang stark überwog.

6. Der Farbstoff kann auch durch Licht z. T. regeneriert werden (Zurückdrängen der Hydrolyse<sup>13)</sup>). Licht verschiedener Wellenlänge wirkt hierbei oft entgegengesetzt. Wir haben es bei wechselnder Beleuchtung also zuweilen mit umkehrbar verlaufenden Vorgängen zu tun<sup>14)</sup>, die für die Haltbarkeit der Farben sehr wichtig sind, da Färbungen, die im Sonnenlicht gebleicht, im Schatten z. T. wieder entstehen können. Bei Geweben, Tapeten usw. läßt sich dieser Vorgang nicht beobachten, weil sich stets nur kleine Mengen des Farbstoffes in Reaktion befinden; außerdem besitzt unser Auge gar nicht die nötige Schulung, um feine Unterschiede in der Färbung zu beobachten, zumal, wenn kein Vergleichsobjekt vorliegt.

Die Zusammensetzung des Lichtes bewirkt aber nicht nur Beschleunigung oder Verzögerung der Hydrolyse, sondern ist auch maßgebend für das Zustandekommen von Hydrolyse oder Autoxydation.

Wie aus den vorstehenden Versuchen hervorgeht, haben wir es oft mit Hydrolyse zu tun; in allen Fällen aber, bei denen infolge von Luftzutritt rascheres Bleichen eintritt, herrscht ohne Zweifel der Autoxydationsvorgang vor. Gegenwart indirekter Autoxydatoren beschleunigt diesen Vorgang ungemein. Ihre Wirksamkeit wird später besprochen.

Der Verlauf dieser Reaktionen, mit anderen Worten das Bleichen, kann durch geeignete Versuchsbedingungen verzögert oder verhindert werden. Ist es jedoch einstweilen noch nicht möglich, ein System zu schaffen, in dem sowohl der Kern, als auch die Substituenten „geschützt“ sind, so scheint es mir nach meinen bisherigen Erfahrungen das Richtigere, eine Anordnung zu treffen, bei der die Substituenten nicht angegriffen werden, und die Autoxydation bzw. Hydrolyse am Kern stattfindet. Auf diese Weise erreicht man nämlich in erster Linie, daß der Farbstoff zwar heller wird, aber die Nuance erhalten bleibt, während bei dem Angriff auf die Substituenten oft ganz andere Farbtöne auftreten. Je genauer daher die beim Bleichen stattfindenden Reaktionen erforscht werden, um so mehr bekommt man es in die Hand, lichtechte Systeme zu schaffen.

Der Farbwechsel bzw. die Entstehung schmutziger und trüber Färbungen kann seine Ursache haben in

1. molekularer Umlagerung,
2. Änderung der Dissoziationsverhältnisse,
3. Oxydation unter Aufnahme weiterer  $\text{OH}^-$ -Gruppen oder Peroxyhydratbildung.

4. Zersetzungsprodukten des Farbstoffes, und hängt ab von

- a) der Natur des Farbstoffes,
- b) der Art des Anfärbens,

<sup>13)</sup> Vgl. auch Punkt 3.

<sup>14)</sup> S. a. den Versuch mit Malachitgrün. Photogr. Korresp. 1909, 583.

- c) den dabei verwandten Zusätzen,
- d) dem Substrat.

Auf die letzten Punkte (a—d) kann ich an dieser Stelle nur hinweisen. Die richtige Wahl der hierbei in Betracht kommenden Faktoren ist in erster Linie für die Haltbarkeit der Färbungen maßgebend. Nehmen wir nur als Beispiel die Tapeten, die meist leicht verschieben: Papier und Stärke sind der ungünstigste Boden für lichtechte Farben, was sich besonders bei den billigen Sorten geltend machte, bei denen die Stärke tief in das Papier eindringt. Eingehend werde ich diese Verhältnisse später behandeln, ebenso die Wirkung der Zersetzungspprodukte, die sich so verhalten, als ob sie gesondert dem System zugesetzt wären (sie fallen hiermit unter Punkt c).

Oben wurde erwähnt, daß manche Farbstoffe zuerst schnell und dann langsam weiter bleichen, während bei anderen das Umgekehrte der Fall ist. Es erklärt sich dies leicht aus der Wirkung der Zersetzungspprodukte, von denen schon geringe Mengen genügen, um das Ausbleichen in positiver oder negativer Richtung zu beeinflussen. Ein sehr lichtempfindlicher Farbstoff wird (wenn im übrigen die Bedingungen günstig sind) anfangs schnell bleichen; bilden sich dabei Zersetzungspprodukte, die das Bleichen verzögern, so schreitet naturgemäß das weitere Bleichen langsam fort, obgleich die größere Lichtabsorption<sup>15)</sup> das Umgekehrte erwarten läßt. Im zweiten Fall findet das Gegenteil statt.

## II.

Der Einfluß der Substituenten auf die Lichempfindlichkeit der Oxyanthrachinone hängt ab

1. von ihrer Stellung,
2. von ihrer Anzahl,
3. von ihrer Natur.

Da sich diese drei Punkte nicht trennen lassen, ist es schwer, allgemeine Regeln aufzustellen. So viel läßt sich jedoch sagen: Zunehmende Lichempfindlichkeit ist zu beobachten bei zunehmender Anzahl der OH-Gruppen, wird aber bei bestimmten Stellungen der OH-Gruppen wieder geringer.

Als Beispiel mögen die Di- und Trioxyanthrachinone dienen. Durch Eintritt einer dritten OH-Gruppe in Parastellung erhält man aus Alizarin einen bedeutend lichtempfindlicheren Farbstoff — das Purpurin. Tritt dagegen die dritte OH-Gruppe in Metastellung, so wird die Lichempfindlichkeit geringer (Anthracenbraun). Eintritt der dritten OH-Gruppe in den zweiten Benzolkern erzeugt Farbstoffe von größerer Lichempfindlichkeit als das Purpurin (Alizarin SDG und Alizarin SX). Alizarin SDG, bei

<sup>15)</sup> Voraussetzung hierfür ist natürlich, daß die Zersetzungspprodukte nicht ebenfalls stark gefärbt sind.

dem die drei OH-Gruppen in Stellung 1, 2, 6 stehen, ist lichtempfindlicher als Alizarin SX, das die OH-Gruppen in Stellung 1, 2, 7 enthält.

Der Eintritt weiterer OH-Gruppen erhöht die Lichempfindlichkeit zum Teil noch; man kann dabei die Beobachtung machen, daß Farbstoffe, bei denen die Substituenten symmetrisch angeordnet sind, lichtechter sind als solche mit unsymmetrischem Bau. Es mag dies seinen Grund darin haben, daß das eine Ringsystem „schwerer“ und der Farbstoff dadurch instabiler wird.

Im übrigen spielt die „Erschwerung“ des ganzen Systems durch Eintritt von Substituenten keine Rolle.

Eintritt bzw. Ersatz einer OH-Gruppe durch SH erhöht die Lichempfindlichkeit (Säurealizaringrün lichtempfindlicher als Säurealizarinblau). Ebenso wirkt in dieser Richtung der Chinolinkern (Alizaringrün S, Alizarinblau, Alizarinindigblau), und in noch stärkerem Maße die Amidogruppe (Alizaringranat, Alizarinmarron). Nach meinen früheren Erfahrungen würde die substituierte Amidogruppe die Lichempfindlichkeit noch mehr erhöhen. Es standen mir leider keine Farbstoffe, die solche Gruppen enthielten, zur Verfügung. Die Nitrogruppe wirkt günstig auf die Lichetechtheit ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitroalizarin).

Was die Stellung der Substituenten anbetrifft, so ist die Parastellung am ungünstigsten für die Lichetechtheit, während die Metastellung die Lichetechtheit erhöht. Ist bei Farbstoffen die Metastellung nicht besetzt, dürfte es zweckmäßig sein, verzögernd wirkende Gruppen einzuführen, um so in doppelter Beziehung die Lichetechtheit zu erhöhen.

## III.

Die Lichempfindlichkeit der Oxyanthrachinone könnte möglicherweise in ursächlichem Zusammenhang mit ihrer Herstellung stehen. Diesbezügliche Versuche mit sorgfältigst gereinigten Farbstoffen ergaben keine Gesetzmäßigkeiten. Ob ein Farbstoff durch Oxydation oder Reduktion entsteht, scheint also keinen Einfluß auf die Lichempfindlichkeit zu haben.

Während die vorliegende Untersuchung sich mit der Frage beschäftigte, welche Veränderung das Farbstoffmolekül erleidet, soll in einer weiteren Abhandlung das System:

Farbstoff — Zusätze  
                          ↓  
                          Substrat

behandelt werden.

Der Badischen Anilin- und Sodaefabrik, sowie den Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. und Meister, Lucius & Brüning, die mir in liebenswürdiger Weise die Farbstoffe zur Verfügung gestellt haben, sage ich auch hier meinen besten Dank.