

kleine Gewichtsabnahmen zeigten. Es erschien deshalb interessant, das Verhalten von Fließpapier im ultravioletten Lichte zu untersuchen, obwohl von vornherein feststand, daß natürlich eine Übertragung der Ergebnisse auf das viel langwelligere Tageslicht nicht ohne weiteres angängig ist. Es wurden (V. 164) Fließpapierscheiben (7 cm) (Munktell Nr. 0), von denen seitlich zwei Segmente von etwa 1,5 cm Scheitelhöhe abgeschnitten waren, vor und nach der Belichtung unter Beobachtung aller Kautelen getrocknet und gewogen. Eine ca. dreistündige Belichtung in ca. 10 cm verursachte eine Gewichtsabnahme von 0,8 mg, während das im Dunkeln gehaltene Kontrollfilter 0,1 mg zugenommen hatte. Die Differenz von 0,1 mg erscheint bedeutungslos, weil solche Differenzen schon durch den durch Temperatur und Druck veränderten Luftauftrieb des Glasvolumens des Filterröhrchens verursacht werden können.

### 15. Die Oxydation von Schwefel bei Gegenwart von Wasser.

Das Studium dieser Reaktion schien insofern interessant, als zu erhoffen war, daß hierdurch die Verwendung des Schwefels zur Schädlingsbekämpfung an Pflanzen eine wissenschaftliche Begründung erhalte. Die Oxydation von in Wasser suspendierten Schwefels ist schon Gegenstand älterer Untersuchungen<sup>26)</sup> gewesen. Aus der mir zugänglichen Literatur ist aber nicht zu ersehen, wie weit hierbei Lichtwirkungen vorhanden oder ausgeschlossen waren.

Bei meinen Versuchen kamen drei Sorten von Schwefel zur Anwendung: a) käufliche Schwefelblumen, b) käuflicher Stangenschwefel, c) Schwefel aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Die erforderlichen Emulsionen wurden durch Auskochen im Vakuum hergestellt, da sich gezeigt hatte, daß die nach Art der Apotheken bereiteten Suspensionen beim Durchleiten von Luft den größten Teil des Schwefels wieder auf der Oberfläche abschieden. Vers. 170—172. Belichtet 20 cm Suspension mit ca. 1% Schwefel in ca 8 mm Entfernung  $3\frac{1}{2}$  h unter Sauerstoffdurchleitung. Titration (gegen Rosolsäure in Siedehitze) nach dem Versuch: Schwefel a) 44,8 mg, b) 39,0 mg, c) 34,6 mg  $\text{SO}_3$ .

In gleicher Weise wurden Versuche mit Sonnenlicht (unter Luftdurchleitung) vorgenommen.

Nach dreitägiger Belichtung wurden 0,5<sub>2</sub> mg  $\text{SO}_3$ , bei einem analogen Versuch im Dunkeln 0,2<sub>4</sub> mg  $\text{SO}_3$  gefunden. Die nichtbehandelte Suspension gab 0,2<sub>1</sub> mg  $\text{SO}_3$ , d. i. innerhalb der Fehlergrenzen dasselbe Resultat wie beim Dunkelversuch. Hiernach ist im Dunkeln keine nachweisbare, im Sonnenlicht sehr schwache, im Quecksilberlicht sehr starke Oxydation eingetreten.

<sup>26)</sup> Polacci, Jahresber. 1884, 338.

## Wirkung des Lichtes auf Farbstoffsysteme.

(2. Mitteilung.)

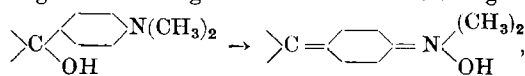
Von Dr. KURT GEBHARD.

(Eingeg. 13./10. 1909.)

### 2. Allgemeines über den Reaktionsverlauf und die Wirkung von Zusätzen<sup>1)</sup>.

Die Kenntnis aller beim Verschießen der Farbstoffe stattfindenden Reaktionen ist zur Herstellung lichtechter Färbungen äußerst wichtig und notwendig. In der Praxis liegen die Verhältnisse sehr kompliziert, da die Farbstoffe sich in Gegenwart von anderen Körpern auf einem Substrat befinden; es finden gleichzeitig verschiedene Reaktionen statt, die sich zum Teil gegenseitig hemmen oder begünstigen. Ich beschränke mich an dieser Stelle auf die Besprechung der Hauptreaktionen.

Das Ausbleichen der Farbstoffe beruht in erster Linie auf Oxydation und Hydrolyse. Diese Reaktionen müssen also hintangehalten werden, um lichtechte Färbungen herzustellen. Oft spielen auch Zwischenreaktionen eine Rolle, verursacht durch intramolekulare Umlagerung. So beobachtete L i m m e r, daß eine durch Bogenlicht ausgebleichte Malachitgrünlösung in gewöhnlichem Tageslicht regeneriert wurde. Bei Nachprüfung<sup>2)</sup> dieses Versuches fiel es mir auf, daß die am Tageslicht wieder entstandene Lösung im Dunkeln wieder farblos wird. Es gelang mir indirekt nachzuweisen, daß unter dem Einfluß des Bogenlichtes die farblose (Pseudobase) entsteht, die sich im Tageslicht in die gefärbte wirkliche Base umlagert



die ihrerseits im Dunkeln wieder in die Pseudobase übergeht.

#### I. Oxydation.

Von Berthollet<sup>3)</sup>, Gros<sup>4)</sup> und Stobbe wurde einwandfrei nachgewiesen, daß Sauerstoff beim Ausbleichen verbraucht wird. Es fragt sich nun, ob bei der Oxydation der Farbstoffe eine einfache Sauerstoffaufnahme unter dem Einfluß des Lichtes stattfindet, ob primäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd oder von Peroxyden vorangeht. Verschiedene Überlegungen und Versuche sprechen für die Bildung von Peroxyden. Näher hierauf einzugehen, würde an dieser Stelle zu weit führen.

Wir haben es also mit Autoxydationsvorgängen zu tun. Die Auffassungen über das Wesen derselben sind sehr verschieden; die bedeutendsten, experimentell am besten gestützten sind wohl die Ansichten von Engler und Weißberg<sup>5)</sup> und von M u m m<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> In erweiterter Form der Vortrag, gehalten vor der Fachgruppe für Textil-Industrie, Frankfurt 1909.

<sup>2)</sup> Photogr. Korresp. April 1909, Nr. 583.

<sup>3)</sup> *Éléments de l'art de la teinture*. Paris 1791.

<sup>4)</sup> *Z. physik. Chem.* **37**, 157 (1901).

<sup>5)</sup> Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation. Braunschweig 1904.

<sup>6)</sup> *Z. physik. Chem.* **59**, 459 (1907).

Nach Engler und Weißberg vereinigen sich aufgespaltene Sauerstoffmoleküle  $O-O$  mit dem autoxydablen Stoff zu superoxydartigen Verbindungen; sekundär entsteht durch Vermittlung von Wasser häufig Wasserstoffsuperoxyd. Mumm nimmt ebenfalls in erster Linie die Bildung einer superoxydartigen Verbindung an, denkt sich diese aber durch Anlagerung von aufgespaltenem Sauerstoff an die Ionen des Wassers entstanden.

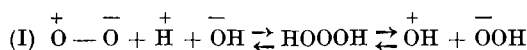
Es fragt sich nun, ob sich die Vorgänge, die beim Verschießen der Farbstoffe stattfinden, auf diese Weise deuten lassen, und die Zwischenreaktionen nachgewiesen werden können.

Da beim Ausbleichen der Farbstoffe stets Wasser, wenn auch nur spurenweise zugegen ist, außerdem Wasser das Bleichen außerordentlich begünstigt, so ist eine Mitwirkung der Ionen des Wassers sehr wahrscheinlich.

Noch ein zweiter Punkt spricht hierfür.

Auf Zusatz von Alkalien trat stets eine Beschleunigung, auf Zusatz von Säuren stets eine Verzögerung des Bleichens ein. Wenn auch im allgemeinen die Wirkung der Alkalien und Säuren in der Beeinflussung (Dissoziation usw.) der die Autoxydation verursachenden autoxydablen Stoffe, d. h. in der Bildung autoxydabler Spaltstücke besteht, so war die Gesetzmäßigkeit in der Wirkung dieser Stoffe doch auffallend. Diese Erscheinung läßt sich nur durch die Mitwirkung der Ionen des Wassers erklären.

Nimmt nämlich in dem Gleichgewicht



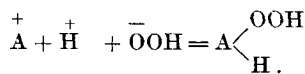
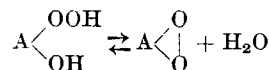
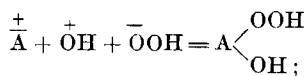
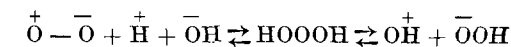
auf Zusatz von Säuren die Konzentration der  $H$ -Ionen zu, so muß bei gleichbleibender Konzentration an gelöstem Sauerstoff die Konzentration der  $OOH$ -Ionen abnehmen, denn in der Lösung ist ja auch folgendes System im Gleichgewicht



Eine Verminderung der  $OOH$ -Ionenkonzentration bedeutet aber eine Verzögerung des Bleichens, denn die  $OOH$ -Ionen sind in erster Linie für die Zerstörung der Farbstoffe verantwortlich zu machen, wie ich später zeigen werde. Zusatz von Alkalien, mit anderen Worten Erhöhung der  $OH$ -Ionenkonzentration bedingte dagegen Verminderung der  $H$ -Ionenkonzentration (Gleichung I) und nach Gleichung (II) Zunahme von  $OOH$ -Ionen.

Während diese Reaktionen die Mumm'sche Auffassung stützen, sind andererseits bei einer ganzen Reihe hier in Betracht kommender Oxydationsprozesse von Engler u. a. Peroxyde nachgewiesen worden, und nur durch ihre Gegenwart sind viele Reaktionen möglich und zu deuten. Da also beide Erklärungsweisen einen Teil der Reaktion klarzustellen vermögen, lag eine Zusammenfassung der beiden Erklärungen nahe. Ich nehme daher mit Mumm primäre Anlagerung der aufgespaltenen Sauerstoffmoleküle an die Ionen des Wassers an unter Zwischenbildung von Wasser-

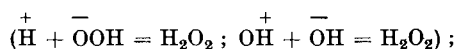
stofftrioxyd, sekundär mit Engler die Bildung von Peroxyhydraten oder Peroxyden.



Daß zuerst die sehr labile Verbindung  $H_2O_3$  entsteht, steht gut mit der Ostwald'schen Stufenregel im Einklang, nach der von den möglichen Produkten zuerst die entstehen, deren Bildung mit dem geringsten Verlust an freier Energie verbunden ist.

Die sekundär entstehenden Peroxyhydrate sind in vielen Fällen nachgewiesen worden. An verschiedenen Stellen machen Engler und Weißberg<sup>7)</sup> darauf aufmerksam, daß die Aktivität der Peroxyde durch die Hydratbildung (Gruppe  $OOH$ ) bedingt ist. Eingehend wurde dies auch durch spätere Untersuchungen von Baeyer<sup>8)</sup> nachgewiesen. Außerdem gelang es mir in verschiedenen Fällen festzustellen, daß in Gegenwart von Zusätzen, die das Zustandekommen der Peroxydbildung verhindern, der Luftsauerstoff wirkungslos ist, und das Bleichen verhindert wurde. (Ausgenommen sind die Fälle, in denen gleichzeitig Hydrolyse stattfindet. Wurde auch diese hintangehalten, so war auch hier der Farbstoff lichtecht.)

Außer den Peroxyden wurde häufig die Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd beobachtet, entstanden aus der nicht verbrauchten Ionenart und der entgegengesetzt geladenen des Wassers



in anderen Fällen dagegen, wo es zu erwarten war, konnte es nicht nachgewiesen werden, was leicht erklärlich ist, da auch hier der von Engler und Weißberg ausgesprochene Satz seine Gültigkeit behält: „Es hängt nur von der relativen Geschwindigkeit des Verlaufs der beiden Reaktionen ab, ob man das Superoxyd beobachten kann oder nicht. Verläuft der primäre Prozeß (Superoxydbildung) rascher als der sekundäre (weitere Oxydationswirkungen), so wird man das Superoxyd wahrnehmen, im anderen Fall entgeht das rasch wieder verschwindende Superoxyd unseren Beobachtungen.“

Oben sagte ich, daß die  $OOH$ -Ionen nach meiner Auffassung in erster Linie für das Ausbleichen der Farbstoffe in Betracht kommen.

Wir haben gesehen, daß eine Verminderung der  $H$ -Ionenkonzentration oder eine Erhöhung der  $OH$ -Ionenkonzentration in allen Fällen das

<sup>7)</sup> Berl. Berichte **31**, 3054; **33**, 1104.

<sup>8)</sup> Berl. Berichte **33**, 1569.

Bleichen beschleunigt. Einer Verminderung der  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration entspricht aber nach der Gleichung  $\text{HOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OOH}^-$  Erhöhung der  $\text{OOH}^-$ -Ionenkonzentration. Ebenso wie man indirekt die  $\text{OOH}^-$ -Ionenkonzentration durch Verringerung der  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration vergrößern kann, kann man sie auch direkt durch Zusatz eines Stoffes vermehren, der  $\text{OOH}^-$ -Ionen zu bilden vermag. Ein solcher Stoff ist  $\text{H}_2\text{O}_2$ , das in wässriger Lösung überwiegend nach der Gleichung dissoziiert  $\text{HOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OOH}^-$ .

Tatsächlich beschleunigt  $\text{H}_2\text{O}_2$  das Bleichen ungemein. Ziehen wir nun noch die Dissoziation des  $\text{H}_2\text{O}_2$  nach  $\text{OH}^+ + \text{OH}^-$  in Betracht, so bewirkt eine Erhöhung der  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration (Alkali) eine Verminderung der  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration, Verminderung der  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration entspricht aber nach Gleichung (I) einer Erhöhung der  $\text{OOH}^-$ -Ionenkonzentration.

Es tritt also stets bei Erhöhung der  $\text{OH}^-$ - oder  $\text{OOH}^-$ -Ionenkonzentration eine Beschleunigung des Bleichens ein, dagegen eine Verzögerung bei Erhöhung der  $\text{H}^+$ - oder  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration (vgl. S. 2485).

Die  $\text{OOH}^-$ -Ionen sind auch die für die sekundäre Peroxyhydratbildung in Betracht kommenden Ionen.

Meine Behauptung, daß alle Säuren verzögernd wirken, steht im Widerspruch mit Angaben aus der Literatur. Die verzögernde Wirkung der anorganischen Säuren erwähnen schon *Senebier*<sup>9)</sup> und *Landgrebe*<sup>10)</sup> in ihren Studien über Pflanzenfarbstoffe. Dagegen finden sich verschiedene Angaben in der Literatur, daß durch Zusatz von organischen Säuren die Lichtempfindlichkeit einiger Farbstoffe erhöht würde. Die betreffenden Versuche wurden nachgeprüft und gefunden, daß die in Frage kommenden Farben (Methylviolett, Methylgrün, Malachitgrün usw.) an sich schon säureempfindlich sind, und das Ausbleichen also keine Lichtreaktion darstellt. Eine Beschleunigung konnte durch schwaches Erwärmen erzielt werden, was vielleicht mit zu den irrtümlichen Angaben geführt hat.

Auf Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , wodurch die Lichtreaktion gegenüber der Säurereaktion beschleunigt wurde, trat auch bei diesen Farbstoffen eine Verzögerung des Bleichens ein. Einige Säuren, wie z. B. Oxalsäure, können unter bestimmten Verhältnissen auch als Acceptor dienen durch Aufnahme der  $\text{OH}^-$ -Ionen, wobei sie zersetzt werden.

Dieser Vorgang wird bekanntlich durch Licht stark beschleunigt. Durch Fortschaffung der  $\text{OH}^-$ -Ionen tritt eine Erhöhung der  $\text{OOH}^-$ -Ionenkonzentration ein, wodurch die Beschleunigung des Bleichens stattfindet. Findet diese Acceptorwirkung nicht statt, so verzögert auch Oxalsäure das Bleichen, wie ich es in vielen Fällen festgestellt habe.

Außerdem kann Oxalsäure die Hydrolyse begünstigen und dadurch das Ausbleichen der Farbstoffe beschleunigen.

Wleche Rolle in der Natur die organischen Säuren zur Erhaltung der Farben spielen, würde ein Gegenstand lohnender Betrachtung sein. Die Natur arbeitet mit lichtempfindlichen Farbstoffen in lichtechten Systemen.

Bei den soeben besprochenen Reaktionen besteht die Wirkung des Lichtes in erster Linie in der Änderung des Dissoziationszustandes oder in der Aufspaltung gebundener Valenzen, mit anderen Worten: das Licht versetzt die Körper in einen reaktionsfähigeren Zustand und bildet ein System, welches ungesättigte aktive Teile mit freien Valenzen enthält.

Bei dem Ausbleichen der Farbstoffe durch Oxydation haben wir es also mit zwei Hauptvorgängen zu tun:

1. Reaktion zwischen Wasser und Sauerstoff unter Bildung von Perhydroxylionen.
2. Reaktion der Perhydroxylionen mit dem Farbstoff.

Reaktion (1) muß so beeinflusst werden, daß der Gleichgewichtszustand stets zuungunsten der Perhydroxylionen verschoben wird.

Bei Reaktion (2) muß durch einen geeigneten Katalysator die Reaktion der Perhydroxylionen mit dem Farbstoff verhindert, oder es müssen die genannten Ionen durch einen Zusatz fortgeschafft werden.

## II. Hydrolyse.

Das Verschleßen der Farbstoffe infolge von Hydrolyse ist verbreiteter, als man annehmen sollte. In manchen Fällen ist der hydrolytische Vorgang auch von Vorteil, da er hemmend auf die Autoxydation wirkt. Das Umgekehrte ist ebenfalls der Fall; manche Farbstoffe bleichen unter bestimmten Bedingungen bei Luftabschluß schneller als bei Luftzutritt (vgl. auch meine vorige Abhandlung). Ob es Farbstoffe gibt, die in Gegenwart von Luft, also unter den Bedingungen, mit denen wir es in der Praxis zu tun haben, nur durch Hydrolyse zerstört werden, läßt sich noch nicht sagen, da die hierbei stattfindenden Vorgänge noch nicht genügend erforscht sind.

Ob Hydrolyse oder Autoxydation vorherrschend ist, hängt ab

1. von der Natur des Farbstoffes,
  2. „ dem Substrat,
  3. „ der Gegenwart von Zusätzen (z. B.  $[\text{COOK}]_2^{11)}$ ),
  4. „ ihrer Konzentration (z. B.  $\text{KAsO}_2^{12)}$ ),
  5. „ der Zusammensetzung des Lichtes<sup>13)</sup>.
- Als Beispiel verweise ich auf das in meiner

<sup>9)</sup> Mémoires physico-chimiques sur l'influence de la lumière solaire pour modifier les êtres des trois règnes de la nature. Genève 1782.

<sup>10)</sup> Über das Licht. Marburg i. H. 1834.

<sup>11)</sup> Diese Z. 22, 1890ff. (1909).

<sup>12)</sup> l. c.

<sup>13)</sup> l. c.

letzten Abhandlung<sup>14)</sup> besprochene Ausbleichen von Alizarin.

### Wirkung von Zusätzen.

Da in der Praxis die Farbstoffe fast immer bei Anwesenheit anorganischer oder organischer Körper ausgefärbt werden, und häufig Farbstoffgemische zur Anwendung kommen, ist die Kenntnis der Beeinflussung der Lichtempfindlichkeit derselben durch „Zusätze“ äußerst wichtig. Unter „Zusätzen“ sollen hier alle Körper verstanden sein, die sich außer dem Farbstoff in dem Farbstoffsystem befinden. Es gehören hierzu also auch die anfänglichen Zersetzungsprodukte, die beim Verschießen der Farbstoffe entstehen, sowie das Substrat und andere Farbstoffe, die zugegen sind. Das Verhalten dieser Zusätze dem Farbstoff gegenüber kann ein sehr mannigfaltiges sein und unter verschiedenen Bedingungen ein ganz verschiedenes, so daß man nicht schlechthin von das Bleichen verzögernden oder beschleunigenden Zusätzen sprechen kann, wie dies häufig geschieht.

Einige Körper können das System von Anfang an ganz unabhängig von Licht und Dunkelheit günstig oder ungünstig für spätere Lichtwirkung disponieren. Ich bezeichne diese als Zusätze, welche primäre oder indirekte Wirkungen hervorbringen. In vielen anderen Fällen dagegen wird erst unter dem Einfluß des Lichtes eine Verschiebung im Gleichgewicht der reagierenden Stoffe stattfinden.

Ich ziehe daher eine Einteilung vor, wie sie nachstehende Tabelle zeigt:

primäre oder indirekte Wirkungen	feuchthaltende (begünstigen das Bleichen)
	Gerben (Alaun usw.) (verzögern das Bleichen)
Farbstoff + Zusatz	Doppelverbindung, Salz- u. Lackbildung
	Änderung der Dissoziationsverhältnisse
Wirkungen unter dem Einfluß des Lichtes	Änderung der Dissoziationsverhältnisse Verbindungen (farblose, oder Löslichkeitsändernde)
	Gerben (Phenol usw.)
	Katalytische
	Begünstigung von Oxydationsprozessen
	Begünstigung von Reduktionsprozessen

Daß Körper, die primäre oder indirekte Wirkungen veranlassen, außerdem unter dem Einfluß des Lichtes Änderungen in dem System hervorbringen können, ist selbstverständlich. Ich beschränke mich an dieser Stelle darauf, die Beeinflussung zu besprechen, welche durch Zusätze auf die im vorgehenden besprochenen Hauptreaktionen (Autoxydation und Hydrolyse) erfolgt.

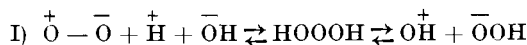
#### I. Beeinflussung der Autoxydation.

Farbstoffe, die unter gewöhnlichen Verhältnissen nur sehr langsam von Sauerstoff angegriffen werden, können häufig in Gegenwart eines anderen Körpers leicht oxydiert werden. In andern Fällen dagegen bewirken Zusätze vielfach eine Verzö-

rung des Bleichens. Es kann dies verschiedene Ursachen haben:

1. Ein Zusatz kann katalytisch wirken, d. h. nur durch seine Gegenwart die Oxydation des Farbstoffes beschleunigen oder verzögern.

2. Ein Zusatz kann durch Änderung der Dissoziationsverhältnisse die Autoxydation befördern oder hintanhaltend. Es wurde oben schon gezeigt, daß in der Gleichung



Erhöhung der  $\overset{+}{H}$ -Ionenkonzentration Verzögerung des Bleichens, Vermehrung der  $\overset{-}{OH}$ -Konzentration Beschleunigung des Bleichens entspricht.

3. Ein Zusatz kann dem Farbstoff gegenüber als Acceptor wirken, indem er eine Ionenart verbraucht, z. B.  $\overset{+}{OH}$ . Durch Fortschaffung der  $\overset{+}{OH}$ -Ionen wird nach dem Massenwirkungsgesetz

die Konzentration der  $\overset{-}{OOH}$ -Ionen erhöht (Beschleunigung des Bleichens). Hieraus erklärt sich auch, warum Körper, die leicht oxydiert werden, (Traubenzucker, Phenol usw.), das Ausbleichen beschleunigen, während bei einfacher Sauerstoffaufnahme Verzögerung eintreten müßte.

4. Ein Zusatz kann dieselbe Ionenart verbrauchen, wie der Farbstoff (Verzögerung des Bleichens).

5. Ein Zusatz kann beide Ionenarten verbrauchen (z. B. Benzaldehyd siehe weiter unten).

6. Ein Zusatz kann als Autoxydator wirken und das gebildete Peroxyd oxydierend a) auf den Farbstoff wirken (Beschleunigung), b) auf unveränderte Moleküle des Zusatzes wirken (Verzögerung).

7. Ein Zusatz wirkt als Acceptor und überträgt den Sauerstoff auf den Farbstoff (z. B.  $KAsO_2$ ).

8. Ein Zusatz wirkt zersetzend auf das gebildete Peroxydhydrat unter Entwicklung von molekularem Sauerstoff (Verzögerung des Bleichens).

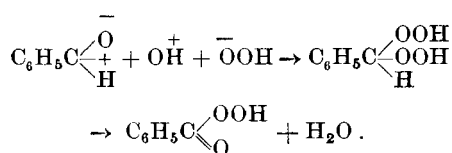
Von diesen Reaktionen werden diejenigen stattfinden, die unter den gewählten Versuchsbedingungen mit dem geringsten Verlust an freier Energie vor sich gehen.

Die Wirkung einiger Zusätze soll nun besprochen werden.

Aldehyde, die Sauerstoff energisch aktivieren, sind ein schönes Beispiel für die allgemeine Regel, die für die Wirkung von ähnlich konstituierten Zusätzen gilt, daß nämlich ein Zusatz beschleunigend wirkt, wenn das gebildete Peroxydhydrat direkt oxydierend auf den Farbstoff wirkt, dagegen das Bleichen verzögert, wenn das Peroxyd zerfällt oder oxydierend auf weitere Moleküle des Zusatzes wirkt, und hierbei Produkte entstehen, die das Bleichen verzögern.

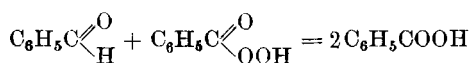
Je nach den Versuchsbedingungen wird die eine oder die andere Reaktion vorherrschend sein. Als Beispiel diene Benzaldehyd.

<sup>14)</sup> l. c.



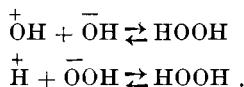
Diese Auffassung des Reaktionsverlaufes deckt sich gut mit den Ergebnissen v. Baeyers, der aus Benzoylperoxyd und Natriumäthylat ein Benzoylperoxydhydrat erhielt, dem alle die Autoxydation von Benzaldehyd begleitenden aktivierenden Eigenschaften zukommen.

Das Benzoylhydroperoxyd kann nun je nach den Versuchsbedingungen entweder mit einem weiteren Molekül  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$  Benzoesäure bilden



oder oxydierend auf den Farbstoff wirken. In ersterem Fall wird durch die entstehende Benzoesäure Verzögerung des Bleichens eintreten, wodurch die Angaben von der verzögernden Wirkung der Aldehyde erklärt sind.

Von ätherischen Ölen will ich ihrer Wichtigkeit für die Ölfärbentechnik halber das Terpentinöl erwähnen. Von Engler wurde nachgewiesen, daß die „aktivierende“ Wirkung des Terpentinöls weder auf der Bildung von Ozon, noch von atomistischem Sauerstoff, noch von  $\text{H}_2\text{O}_2$  beruht, sondern daß sich ein Peroxyd des Terpentinöls bildet. Das häufig beobachtete  $\text{H}_2\text{O}_2$  entsteht besonders bei langsamem Reaktionsverlauf auf folgende Weise:



Im Interesse unserer Ölgemälde wäre ein Zusatz, der diese Peroxydbildung verhindert. Die weitere Wirkung des Terpentinölperoxydhydrates auf Farbstoffe oder auf unangegriffene Moleküle des Terpentinöls oder der Zerfall des Terpentinölperoxydhydrates verläuft analog wie bei Benzoylperoxydhydrat.

Es wären noch die Hydrazokörper, Leukokörper, Phenole, Naphthole, Oxybenzole usw. zu erwähnen, die das Bleichen häufig stark beschleunigen. Welche Vorgänge stattfinden, läßt sich noch nicht genau sagen; mit Autoxydationsvorgängen haben wir es sicher zu tun. So treten z. B. bei den Naphtholen nach Angaben verschiedener Forscher wie Volhard, Mylius, Zincke, Manchot u. a. Hydroxylgruppen ein, die für das Bleichen günstig sind, und neben Oxynaphthochinonen bilden sich kompliziert zusammengesetzte Körper, deren Auftreten durch Bildung peroxydartiger aktiver sauerstoffhaltiger Verbindungen zu erklären ist. Welche Vorgänge hier stattfinden, und welche vorzugsweise unter dem Einfluß des Lichtes stattfinden, müssen weitere Versuche lehren.

Cellulose und Stärke, die beide ja ausgedehnte Verwendung in der Färberei und im Druck finden, beschleunigen das Bleichen der Farbstoffe in hohem Grade. Da ihre Verwendung meist nicht zu umgehen ist, ist ein entsprechender

Zusatz notwendig. Hat man bei Anwendung von Stärke die Möglichkeit, dieselben in Dextrin überzuführen, so sollte es nie unterlassen werden, da Dextrin das Bleichen stark verzögert.

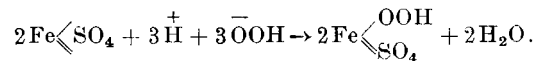
Befinden sich in dem Farbstoffsystem noch ein oder mehrere andere Farbstoffe — wenn auch in sehr geringer Konzentration —, so können diese dem ersten Farbstoff gegenüber ebenfalls als Acceptor wirken, und es können die verschiedenen Fälle eintreten, wie sie allgemein für Zusätze oben besprochen sind. Außerdem ist die Wirkung ihrer Substituenten in Betracht zu ziehen, die das Bleichen des ersten Farbstoffes beschleunigen oder verzögern können. Hierauf muß beim Färben Rücksicht genommen werden. Über den Einfluß verschiedener Substituenten wurde früher schon bei der Besprechung des Zusammenhanges zwischen Lichtempfindlichkeit und Konstitution<sup>15)</sup> berichtet.

Von anorganischen Salzen kommen in erster Linie die gesättigten und ungesättigten Metallsalze in Betracht, die so ausgedehnte Verwendung in der Färberei und im Zeugdruck finden. Die gesättigten Metallsalze werden häufig durch Licht reduziert, so daß wir uns an dieser Stelle mit der Betrachtung der ungesättigten begnügen können. Es ist bekannt, daß durch die Gegenwart von Mangansalzen, Ferrosalzen, Kupfersalzen usw. gewisse Oxydationsprozesse herbeigeführt oder beschleunigt werden. Andererseits verzögern sie, wie die Praxis lehrt, und wie ich es in vielen Fällen festgestellt habe, das Bleichen der Farbstoffe. Es hat dies wiederum hauptsächlich seinen Grund in der Verschiebung des Gleichgewichtes zuungunsten

der  $\text{OOH}$ -Ionen. Da bei dem Übergang von dem ungesättigten in den gesättigten Zustand meist

$\text{OH}$ -Ionen verbraucht werden, tritt eine Vermehrung der  $\text{H}$ -Ionenkonzentration ein, mithin eine Verminderung der für das Bleichen in Betracht kommenden  $\text{OOH}$ -Ionen. Die Vermehrung der  $\text{H}$ -Ionenkonzentration ist in vielen Fällen nachgewiesen worden.

Bei bestimmten Bedingungen der Konzentration, Temperatur, anderer Zusätze und Schnelligkeit der konkurrierenden Vorgänge können sich auch die  $\text{OOH}$ -Ionen an das ungesättigte Metallsalz anlagern und peroxydartige Verbindungen liefern. Bei  $\text{FeSO}_4$  gelang es Manchot, dieses Superoxyd nachzuweisen, als er bei  $0^\circ$   $\text{H}_2\text{O}_2$  auf  $\text{FeSO}_4$  einwirken ließ. Bei der Autoxydation werden sich die  $\text{OOH}$ -Ionen an  $\text{FeSO}_4$  anlagern.



Ob bei diesen Vorgängen der superoxydartige Sauerstoff erhalten bleibt und nachgewiesen werden kann oder auf andere anwesende Stoffe oxydierend wirkt, hängt wiederum von der Schnelligkeit der einzelnen Reaktionen sowie von der Intensität ab, mit der die verschiedenen anwesenden Körper den „aktivierten“ Sauerstoff an sich zu

<sup>15)</sup> Diese Z. 22, 433, 1909.

reißen suchen. Häufig sind es gerade die unveränderten Moleküle des Autoxydators, die durch die entstehenden Superoxyde oxydiert werden. In diesem Fall verzögern oder verhindern die Metallsalze das Bleichen. Setzt man dagegen einen Acceptor zu, der noch energischer als das ungesättigte Metallsalz den „aktivierten“ Sauerstoff aufzunehmen vermag und ihn weiter auf den Farbstoff übertragen kann — ich nenne nur  $\text{NaAsO}_2$  —, so tritt eine Beschleunigung des Ausbleichens ein. Das Gleiche ist der Fall, wenn der Farbstoff selbst ein besserer Acceptor ist als das Metallsalz, was ich öfters bei den Kobaltsalzen beobachtet habe. Gute „Selbstacceptoren“ sind unter bestimmten Bedingungen Kupfer- und Chromverbindungen, die ja auch zum Haltbarmachen von Färbungen ausgedehnte Verwendung finden. In Gegenwart besserer Acceptoren oder sonstiger Verschiebung im Gleichgewicht der reagierenden Teile kommt auch ihre starke Sauerstoff aktivierende Eigenschaft zum Vorschein, und schaden sie dann mehr, als sie nützen, was ja hinlänglich aus der Praxis bekannt ist.

Wurden die entstehenden Metalloxyde durch das Licht oder andere im System befindliche Körper wieder zu Oxydulsalzen reduziert, so sind diese von neuem befähigt, Sauerstoff zu aktivieren. Es genügen in diesem Fall ganz geringe Mengen eines Autoxydators, um das Ausbleichen der Farbstoffe in positiver oder negativer Richtung zu beeinflussen, eine Erscheinung, die gewöhnlich als „katalytisch“ bezeichnet wird. Ich schließe mich dieser Auffassung nicht an, da ich unter katalytischen Erscheinungen hier nur solche verstehen möchte, die allein durch ihre Gegenwart, durch Kontakt wirken.

Die Superoxyde und Oxyde beschleunigen das Bleichen in hohem Grade. Bei den Oxyden werden wir wohl auch eine primäre Peroxydbildung annehmen dürfen. Es ist bekannt, daß Baryt bei hoher Temperatur Bariumperoxyd bildet; das Licht könnte analog wirken. Hieraus erklärt sich vielleicht auch die Beobachtung Sausures<sup>16)</sup>, daß verdünnte wässrige Lösung von Barythydrat bei Berührung mit Luft in der Kälte Bariumperoxyd bildet. Dieser Befund konnte von Engler und Weißberg<sup>17)</sup> nicht bestätigt werden. Das Versuchsgefäß von Sausure war vielleicht der Sonne ausgesetzt; möglicherweise spielt auch die spurenweise Gegenwart von organischen Substanzen eine Rolle.

Der Säurerest der anorganischen Salze sowie verschiedene Substituenten organischer Verbindungen spielen auch eine Rolle, zwar keine gleichmäßige allen Farbstoffen gegenüber, aber in Gegenwart ein und desselben Farbstoffes ergeben sich Gesetzmäßigkeiten, die zwar kein großes Interesse für die Herstellung lichtechter Färbungen haben dürften, wohl aber zur Erforschung des Reaktionsverlaufes und zur Herstellung lichtechter Farbstoffe. Ich erwähne sie daher an dieser Stelle nur und verweise auf meine früher zitierte Broschüre. Wichtig dagegen sind die Substituenten organischer

Verbindungen, wenn es sich um Farbstoffgemische handelt, worauf oben schon hingewiesen wurde.

## II. Beeinflussung der Hydrolyse.

Die Beeinflussung der Haltbarkeit von Farbstoffen, die infolge von Hydrolyse ausbleichen, durch Zusätze richtet sich ganz nach den Regeln, die für die Hydrolyse im allgemeinen gelten: schwache Säuren, schwache Alkalien, saure und alkalische Salze, die die Hydrolyse begünstigen, beschleunigen das Bleichen, während durch Mittel, die die Hydrolyse zurückdrängen, das Bleichen verzögert wird. Beispiele anzuführen, erübrigt sich wohl; in meiner letzten Abhandlung<sup>18)</sup> habe ich schon einen hierhin gehörigen Fall erwähnt.

## Das neue japanische Patentgesetz vom 2. April 1909.

In Kraft getreten am 1. November 1909.

Das neue japanische Patentgesetz kann im allgemeinen als klar und zweckmäßig bezeichnet werden. Im Nachstehenden sollen einige der wichtigsten Bestimmungen kurz wiedergegeben werden.

### I. Allgemeine Bestimmungen.

Anspruch auf ein Patent hat derjenige, welcher eine neue gewerbliche Erfindung macht, d. h. also der Erfinder. Das Recht der Angestellten an ihren Erfindungen wird durch folgende Bestimmungen geregelt: Das Recht auf ein Patent an einer dienstlich oder vertragsmäßig gemachten Erfindung steht, sofern in den dienstlichen Bestimmungen oder im Verträge nichts anderes vorgesehen ist, demjenigen zu, der die dienstliche Tätigkeit veranlaßt hat, bzw. dem Arbeitgeber. Bestimmungen darüber, daß Erfindungen, die von einem Arbeitnehmer während des Dienstes, jedoch nicht in Ausführung des Vertrages oder Auftrages, gemacht sind, von vornherein abgetreten werden sollen, sind ungültig. — Sind mehrere Personen vorhanden, von denen jede getrennt berechtigt ist, ein Patent für die gleiche Erfindung zu erhalten, so erhält nur derjenige, der zuerst die Erfindung gemacht hat, ein Patent. Sind die Erfindungen gleichzeitig gemacht, oder ist der Zeitpunkt, an dem die einzelnen Erfindungen gemacht sind, zweifelhaft, so erhält nur der erste Anmelder ein Patent. — Von der Patentierung ausgeschlossen sind Getränke, Nahrungs- und Genußmittel, ferner Arzneien und — was neu ist — auch Herstellungsverfahren der letzteren. — Dem Präsidenten des Patentamtes ist die Befugnis gegeben, falls er der Ansicht ist, daß ein Vertreter eines Patentes nicht geeignet ist, einen anderen Vertreter oder sogar die Vertretung durch einen Patentanwalt zu verlangen.

II. Das Patentrecht entsteht mit der Eintragung. Dauer des Patentes 15 Jahre; es kann durch kaiserliche Verordnung um 3—10 Jahre verlängert werden. Die Wirksamkeit des Patentrechtes tritt nicht ein gegenüber demjenigen, der

<sup>16)</sup> Ann. Chim. 44, 19.

<sup>17)</sup> Berl. Berichte 33, 1106.

<sup>18)</sup> I. c. 11.