

Arsen, sind auch heute noch nicht absolut ausgeschlossen, wenn sie auch, die denkbar größte Geschicklichkeit des Chemikers vorausgesetzt, bei der hohen Vollendung, zu der sich die anorganische Analyse entwickelt hat, zum mindestens sehr unwahrscheinlich sind.

Wir werden aber bald sehen, daß der Nachweis organischer Gifte noch nicht zu dem gleichen Grade der Sicherheit gelangt ist, wie der der anorganischen, und daß daher dort die größte Vorsicht bei der Beurteilung chemischer Gutachten durch den Richter noch heute in hohem Maße am Platze ist.

Zu Vorstehendem sei noch folgendes ergänzend hinzugefügt. Auf Grund der Veröffentlichung Löwigs ist schließlich eine wiederholte Untersuchung der Leiche angeordnet und von A. W. Hofmann 1887 ausgeführt worden. Sein Gutachten ist m. W. nicht veröffentlicht worden. Es soll jedoch im Gegensatz zu dem Befunde Sonnenscheins sowohl in den Leichenteilen wie auch in der Bekleidung Arsen aufgefunden worden sein.

Trotzdem möchte ich der Löwigschen Auffassung bis zur sicheren Aufklärung den Vorzug geben, schon weil Sonnenschein dadurch als Chemiker weniger belastet erscheint. [A. 27.]

## Wirkung des Lichtes auf Farbstoffsysteme.

(3. Mitteilung.)

VON DR. KURT GEBHARD.

(Eingeg. 21./2. 1910.)

### Nachweis der primären Bildung von Farbstoffperoxyden.

In meiner letzten Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, wie alles darauf hindeutet, daß wir es beim Verschießen<sup>2)</sup> der Farbstoffe mit einer primären Peroxydbildung zu tun haben. Und zwar handelte es sich um Farbstoffperoxyde, nicht um Wasserstoffsperoxyd.

Wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, hat sich diese Vermutung bestätigt.

Die Untersuchung erstreckte sich auf Farbstofflösungen und gefärbte Gewebe. Es kamen zur Verwendung Dianilblau, als ein direkt ziehender Baumwollfarbstoff, Malachitgrün, als Vertreter der Triphenylmethanfarbstoffe und Alizarin<sup>3)</sup>, da ich mich speziell mit dem Studium der Oxyanthrachinone beschäftige.

#### I. Die verwendeten Peroxydreaktionen.

Organische Peroxyde und Peroxysäuren wirken bekanntlich auf Chromsäure, Molybdänsäure und

<sup>1)</sup> Diese Z. 22, 2484 (1909).

<sup>2)</sup> Ich behalte vorläufig das unschöne Wort „Verschießen“ bei, da „Ausbleichen“ dem Dunklerwerden bzw. Entstehen anderer Farbtöne nicht gerecht wird.

<sup>3)</sup> In wässriger Lösung kam Alizarin als Natriumsalz, auf der Faser als Aluminium-Calciumlack zur Verwendung.

Titansäure nicht ein<sup>4)</sup>; mit diesen Reagenzien wird man nur dann eine Reaktion erhalten, wenn sekundär Wasserstoffsperoxyd entsteht.

Farbenreaktionen sind naturgemäß im vorliegenden Fall, wo es sich um Farbstoffe handelt, mit großer Vorsicht aufzufassen; die Titansäureprobe ist daher auch fast nie anwendbar.

Wenn es sich um sehr geringe Mengen Wasserstoffsperoxyd handelt, ist auch die Chromsäureprobe bedenklich, da Äther selbst häufig Spuren von Wasserstoffsperoxyd enthält. Es empfiehlt sich daher, stets Parallelversuche mit Äther ohne die auf Wasserstoffsperoxyd zu prüfende Lösung zu machen.

Bei Benutzung der Chromsäureprobe muß auch darauf Rücksicht genommen werden, daß die Zersetzung der Peroxyde mit Säuren meist nicht sofort erfolgt. So trat in einigen Fällen die Reaktion erst nach mehrstündigem Stehen oder bei Erwärmung ein. Hierbei hat man nun wieder mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die Peroxyde unter Sauerstoffentwicklung zersetzt werden.

Die besten Resultate erhielt ich durch Jodausscheidung aus Jodkaliumlösung, mit Kaliumpermanganat und mit Diphenylamin; außerdem ist in einigen Fällen die Reaktion mit Anilin erfolgreich anzuwenden; es bildet sich hierbei kristallisiertes Nitrosobenzol<sup>5)</sup>.

Für die Jodkaliumprobe wurde die auf Peroxyd zu prüfende Lösung oder das gefärbte Gewebe (in einem Becherglase mit Wasser) angesäuert, mit überschüssigem Jodkali und Stärke versetzt, einige Zeit stehen gelassen und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat zurücktitriert. Durch einen Parallelversuch mit einer im Dunkeln aufbewahrten Farbstofflösung und einem Gewebe läßt sich der Unterschied gegen die Lichtreaktion gut feststellen. Zusatz von einigen Tropfen Ferrosulfat beschleunigt die Ausscheidung von Jod in hohem Maße (ist nicht empfehlenswert).

Für den quantitativen Nachweis von Peroxyden auf der Faser dunkel gefärbter Gewebe ist die Jodkaliumprobe nicht geeignet, da sich das Jod zum Teil auf der Faser niederschlägt, und das Farbloswerden beim Zurücktitrieren nicht genau zu beobachten ist. In diesem Falle wendet man vorteilhafter die Permanganatreaktion an, muß aber auch einen Parallelversuch mit einem im Dunkeln aufbewahrten Gewebe machen, da dieses allein schon Permanganat zu reduzieren vermag. Beim Nachweis der Peroxyde in Lösung mit Kaliumpermanganat habe ich stets in alkalischer Lösung gearbeitet. Für die Wirkung von Permanganat Peroxyden gegenüber lassen sich einstweilen noch keine Gesetzmäßigkeiten aufstellen.

Im Gegensatz zu Clover und Richmond<sup>6)</sup>, die auf Zusatz von wenig Permanganat keine Entfärbung erhielten und erst beim Vorherrschen des Reagens Reduktion beobachteten konnten, wurde bei meinen Versuchen die Farb-

<sup>4)</sup> Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, S. 926.

<sup>5)</sup> Weyl, Die Methoden der organischen Chemie S. 386.

<sup>6)</sup> Loc. cit.

<sup>6)</sup> Amer. chem. Journ. 29, 190 (1903).

stoffsperoxydlösung durch geringe Mengen<sup>7)</sup> Permanganat vollständig zerstört unter gleichzeitiger Entfärbung des letzteren, während die im Dunkeln aufbewahrte Lösung nicht angegriffen wurde. Bei Anwendung einer stärkeren Permanganatlösung wurde dagegen die im Dunkeln aufbewahrte Farbstofflösung vollkommen zerstört, während in der Farbstoffperoxydlösung (Alizarin) ein violetter Niederschlag entstand. In diesem Fall enthält der Niederschlag Mangan; er entsteht jedoch ebenfalls bei Anwendung von Wasserstoffsperoxyd an Stelle von Permanganat, sowie bei längerer Belichtung. Der Niederschlag ist je nach den äußeren Bedingungen rötlicher oder mehr violett. Über seine mutmaßliche Zusammensetzung sowie die der Farbstoffperoxyde werde ich in meiner nächsten Abhandlung bei Besprechung der Reaktionsprodukte berichten.

Ein weiterer, gut anwendbarer Nachweis von organischen Peroxyden ist der von Vanino<sup>8)</sup> angegebene mit Diphenylamin und konzentrierter Schwefelsäure. Nach Vanino entsteht hierbei eine Blaufärbung, die jedoch bald mißfarben wird. Nach meinen Erfahrungen mit diesem Reagens entsteht auch schon auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure Blaufärbung, die allerdings schnell ganz mißfarben wird, während in Gegenwart von Peroxyden die Lösung länger blau und dann rein grün bleibt. Bei Parallelversuchen ist der Unterschied sehr gut wahrnehmbar. Wie man aus den angeführten Reaktionen sieht, ist es in allen Fällen eine dringende Notwendigkeit, Parallelversuche zu machen mit einer im Dunkeln aufbewahrten Lösung. Für quantitative Versuche dürfte sich die Jodkaliummethode am besten eignen, die genau von Clover und Richmond<sup>9)</sup>, Houghton<sup>10)</sup>, Baeyer und Villiger<sup>11)</sup> beschrieben ist.

Da die vorliegende Untersuchung sich mit der Festlegung der geeignetsten Prüfungsmethoden befaßt, und es mir vorläufig nicht auf quantitative Versuche ankam, bringe ich nachstehend absichtlich keine Zahlenangaben, die doch nur illusorischen Wert hätten. Bei quantitativen Versuchen ist es nämlich durchaus nötig, auch die Temperatur zu berücksichtigen, mit wohl definierten Farbfiltern und Gefäßen zu arbeiten und die Lösung während der ganzen Dauer der Belichtung zu schütteln, da die Versuche sonst nicht quantitativ reproduzierbar sind.

## II. Nachweis der Farbstoffperoxyde in Lösung.

Häufig lassen sich die Peroxyde ohne irgend welche Vorsichtsmaßregeln nachweisen, in andern Fällen dagegen geben sie ihren aktiven Sauerstoff an noch unangegriffene Moleküle des Farbstoffes oder andere im System befindliche Körper ab. Bei einigen Farbstoffen zerfallen die im Licht

<sup>7)</sup> Es ist natürlich Ansichtssache, was man unter „geringen Mengen“ versteht; ich habe angenommen, daß eine hellrosa Lösung des Reagenses gemeint ist.

<sup>8)</sup> Berl. Berichte **33**, 1048 (1900).

<sup>9)</sup> Amer. Chem. Journ. **29**, 184 (1903).

<sup>10)</sup> Amer. Chem. Journ. **32**, 45 (1904).

<sup>11)</sup> Berl. Berichte **34**, 740 (1901).

gebildeten Peroxyde im Dunkeln unter Sauerstoffabgabe und Rückbildung des Farbstoffes; wir haben es hier also mit umkehrbar verlaufenden Reaktionen zu tun.

Zuerst mußten deshalb die Bedingungen festgelegt werden, unter denen die Peroxyde sich in gut nachweisbaren Mengen ansammeln konnten.

Dahin gehende Versuche ergaben nun, daß es bei Farbstoffen in rein wässriger Lösung ohne Zusätze hauptsächlich von der Lichtquelle abhängt, um die Peroxyde in genügender Menge zu erhalten. Auf der Faser spielt außerdem die Natur des Gewebes sowie dessen Feuchtigkeitsgehalt eine Rolle, und es ist die Gegenwart von Beizen sowie beim Ausfärben benutzter Salze zu beachten<sup>12)</sup>. Um festzustellen, welche Strahlen des Spektrums die Peroxydbildung veranlassen, wurden die Farbstofflösungen hinter roten, gelben, grünen und blauen Lichtfiltern und an der offenen Bogenlampe belichtet. Bei diesen Versuchen stellte sich nun heraus, daß es die dem Farbstoff komplementären Strahlen sind, welche die Bildung von Peroxyden in gut nachweisbarer Menge ermöglichen. Die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen wirken zersetzend auf die gebildeten Peroxyde oder übertragen den aktiven Sauerstoff auf noch unangegriffene Moleküle des Farbstoffes.

Es ließen sich aber auch öfters an der offenen Lichtquelle Peroxyde in größerer Menge nachweisen. In diesem Falle wirkt die Farbstofflösung wohl selbst als Filter.

Bei Versuchen, um den eventuellen Einfluß der Bestandteile des Glases festzustellen, ergab sich die auffallende Tatsache, daß in einer Platinschale die Peroxydbildung äußerst kräftig ist. (Durch vorsichtiges Abdampfen lassen sich hierbei die Farbstoffperoxyde in fester Form gewinnen<sup>13)</sup>. Der katalytische Einfluß von Platin ist ja bekannt; auffallend war diese Tatsache aber trotzdem, da ich eine Zersetzung der Peroxyde oder Übertragung des aktiven Sauerstoffes an noch unangegriffene Farbstoffmoleküle erwartet hatte. Dieser Versuch zeigt jedenfalls schon die relative Beständigkeit der Peroxyde.

Auch die unter dem Einfluß der komplementären Strahlen gebildeten Farbstoffperoxyde sind meist als solche haltbar. In einigen Fällen läßt sich aus ihnen der ursprüngliche Farbstoff regenerieren. Durch geeignete Bestrahlung kann diese Rückbildung des Farbstoffes ebenfalls erfolgen. Ich hatte diese Beobachtung zuerst bei Tageslicht gemacht. Solche Versuche können wertvolle Fingerzeige geben, sind aber meist nicht reproduzierbar, da die Zusammensetzung des Tageslichtes zu schwankend ist.

Folgender Versuch bei künstlichem Licht zeigt ziemlich den gleichen Verlauf, wenn auch nicht quantitativ. Belichtet man eine Alizarin-Na-Lösung hinter einer Gelscheibe, so erhält man starke Peroxydreaktion. Die Lösung (I) wird dann geteilt<sup>14)</sup>,

<sup>12)</sup> Über ihre allgemeine Wirkungsweise, vgl. diese Z. **22**, 2484 (1909), über ihre spezielle werde ich später a. a. O. berichten.

<sup>13)</sup> Vgl. S. 826, Anm. 42.

<sup>14)</sup> Für den ersten Nachweis der Peroxyde muß man natürlich einen gesonderten Versuch machen.

und die eine Hälfte weiter hinter der Gelbscheibe, die andere hinter einem blauen Glase belichtet. Erstere Lösung zeigt nach einiger Zeit eine noch stärkere Reaktion auf Peroxyde, während die zweite Lösung diese Reaktion nicht mehr gibt und etwas heller geworden ist. Für diese geringe Farbstoffzerstörung können aber die zuerst gebildeten Peroxyde nicht verbraucht worden sein. Würde nämlich eine der Lösung I entsprechende Menge Peroxyde ihren aktiven Sauerstoff abgeben, verbunden mit Oxydation von noch unverändertem Farbstoff, so müßte die Lösung stärker ausgebleicht sein.

Ganz analog ist der Verlauf, wenn man von Anfang an die eine Lösung (I) hinter gelbem, die andere (II) hinter blauem Glase belichtet. Nach einiger Zeit ist Lösung II heller. Trotzdem ist Lösung I tiefergehend verändert. Behandelt man beide Lösungen mit einer verdünnten Permanganat- oder Wasserstoffsperoxydlösung<sup>15)</sup>, so wird Lösung I vollkommen entfärbt, während Lösung II nicht weiter verändert wird. Man sieht hieraus, daß die ausschließlich colorimetrische Beurteilung kein Maß für die Wirkung des Lichtes auf Farbstoffe ist. Wird bei diesem Versuch Alizarin-Na benutzt und mehr Wasserstoffsperoxyd oder Kaliumpermanganat angewendet, so entfärben sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad — wie oben schon angegeben — die im Dunkeln aufbewahrte und die hinter blauem Glase belichtete Lösung vollkommen, während sich in der hinter dem gelben Glase befindlichen Lösung der oben schon erwähnte violette Niederschlag bildet.

Die Peroxyde sind nicht immer, aber meistens im Farbton von dem ursprünglichen Farbstoffe verschieden; häufig sind sie dunkler gefärbt.

Die Malachitgrünperoxydlösung ist grün-schwarz und undurchsichtig. Man kann sie auch künstlich herstellen durch Erwärmen einer Malachitgrünlösung mit Wasserstoffsperoxyd auf dem Wasserbad. Diese Lösung auf Papier gegossen oder verdünnt, bleicht äußerst schnell (im violetten Licht). Durch Aussalzen mit Glaubersalz erhält man das Farbstoffperoxyd in fester Form. Es wird mit Glaubersalzlösung gewaschen, um eventuell noch vorhandenes Wasserstoffsperoxyd zu entfernen. Mit Hilfe der Titan- oder Chromsäureprobe überzeugt man sich, daß dies geschehen ist. Kochsalz ist zum Aussalzen nicht anwendbar, da durch das Peroxyd wahrscheinlich Chlor in Freiheit gesetzt wird, welches den Farbstoff zerstört. Das Malachitgrünperoxyd gibt mit allen Reagenzien auf organische Peroxyde äußerst kräftige Reaktionen.

Noch weniger ändert sich die Nuance von Dianilblau. Bei Belichtung der Lösung beobachtete ich in einem gewöhnlichen Glasrohr (I) nur ein Hellerwerden, in einer Platinschale (II) dagegen ein starkes Dunklerwerden. Hierbei bleibt aber der Farbton der gleiche. Auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure wird die Lösung I violett, während in Lösung II eine starke schwarze Jodausscheidung stattfindet. Durch diese bedeutenden Unterschiede

<sup>15)</sup> Hier findet eine wechselseitige Zersetzung zwischen Farbstoffperoxyd und Wasserstoffsperoxyd statt.

(Dunkellösung: reinblau; Lösung I: hellviolett; Lösung II: schwarzer Niederschlag) dürfte sich der Versuch gut zur Demonstration eignen.

Während im allgemeinen die Farbstoffperoxyde nur unter dem Einfluß des blauen, violetten und ultravioletten Lichtes zersetzt werden oder ihren aktiven Sauerstoff auf andere Moleküle übertragen, kann man auch die hinter dem gelben Glase entstehenden Peroxyde schon während der Belichtung reaktionsfähig machen, wenn man einen Stoff zusetzt, der als Überträger für peroxydartigen Sauerstoff wirkt. Ein solcher Körper ist Magnesia usta. In der Tat bleicht in Gegenwart von Magnesia usta der Farbstoff schneller hinter gelbem Glase als hinter blauem.

### III. Nachweis der Farbstoffperoxyde auf der Faser.

Auf der Faser sind die Superoxyde oft schwierig nachzuweisen, da die Faser selbst schon begierig Sauerstoff aufnimmt. Beim Behandeln von Wolle und Baumwolle mit Kaliumpermanganat wird dieses bekanntlich schnell entfärbt. Wolle reagiert hierbei bedeutend kräftiger und schneller als Baumwolle. Auch Fahrion<sup>16)</sup> hat ja gezeigt, daß Wolle sehr energisch mit Peroxyden reagiert, während Baumwolle sich denselben gegenüber ziemlich indifferent verhielt. Dasselbe gilt von diesen Fasern, wenn es sich um den Nachweis der Farbstoffperoxyde handelt. Auf Baumwolle sind die Peroxyde leichter nachzuweisen<sup>17)</sup> als auf Wolle. Um dieselben in größerer Menge zu erhalten, empfiehlt sich auch hier Belichtung mit dem Farbstoffkomplementären Strahlen. Es gibt außerdem noch eine zweite Möglichkeit, eine Vermehrung der Peroxydbildung zu bewirken, welche darauf beruht, daß die Farbstoffperoxyde nur in Gegenwart von Feuchtigkeit ihren aktiven Sauerstoff abgeben. Belichtet man nämlich ein gefärbtes Gewebe in trockener Luft, so ist auch nach längerer Zeit für das Auge nur eine geringe Veränderung zu bemerken. Es ist dies die bekannte Tatsache, daß Farbstoffe in trockener Luft haltbar sind. Diese größere Haltbarkeit ist aber, wie man sieht, nur scheinbar. Tatsächlich hat der Farbstoff eine tiefgehende Veränderung erlitten. Es haben sich Farbstoffperoxyde gebildet.

Außer durch Jodausscheidung und Reduktion von Permanganat läßt sich die unter geeigneten Bedingungen leichte Reaktionsfähigkeit dieser Peroxyde wie folgt zeigen: Das in trockener Luft belichtete und scheinbar noch wenig veränderte Gewebe belichtet man gemeinschaftlich mit einem im Dunkeln aufbewahrten Teil des gleichen Gewebes weiter in feuchter Luft. Das vorher schon in trockener Luft belichtete Gewebe bleicht nun äußerst schnell vollkommen aus, während sich das andere erst wenig verändert. Man macht den Versuch zweckmäßig so, daß man zuerst die eine Hälfte des Gewebes (Feld 1 und 2) mit schwarzem Papier bedeckt und längere Zeit in trockener Luft

<sup>16)</sup> Diese Z. 22, 2093 (1909).

<sup>17)</sup> Man bringt zu diesem Zwecke die zu prüfenden Muster, von denen eins stets im Dunkeln aufbewahrt war, in Bechergläser, die angesäuerte Jodkaliumlösung und Stärke enthalten, und fährt im übrigen, wie oben angegeben wurde.

belichtet. Darauf wird das Papier entfernt, Feld 1 und 3 mit schwarzem Papier bedeckt und noch kurze Zeit in feuchter Luft belichtet. Feld 4 bleicht nun schnell ganz aus, während Feld 2 wenig verändert wird.

Nimmt man zu diesem Versuch ein mit Malachitgrün gefärbtes Gewebe, so entsteht beim Belichten in trockener Luft derselbe schwarzgrüne Ton, den das künstlich hergestellte Malachitgrünperoxyd zeigte. Diese schwarzgrüne Färbung auf der Faser gibt eine sehr starke Peroxydreaktion.

Bei der kurzen Belichtung in feuchter Luft wird Feld 2 ebenfalls schwarzgrün. Es kommt also hier trotz feuchter Luft wegen der kurzen Dauer der Belichtung nur bis zur Bildung von Farbstoffperoxyden.

Für diesen Versuch dürfte sich Baumwolle besser eignen als Wolle; denn erstere begünstigt in Gegenwart von Feuchtigkeit die Peroxydbildung ungemein infolge der Aufnahme von OH<sup>-</sup>-Ionen<sup>18</sup>). Wie ich früher gezeigt habe, bewirkt Fortschaffung der OH<sup>-</sup>-Ionen eine Vermehrung der Perhydroxyl-

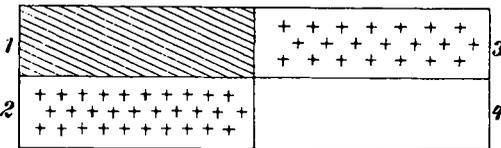


Fig. 1.

ionen und damit Erleichterung der Peroxydbildung. Die Faser wirkt in diesem Fall dem Farbstoff gegenüber als Acceptor.

Zur Fortschaffung der OH<sup>-</sup>-Ionen muß aber das Gewebe negativ geladen sein. Dies ist auch tatsächlich der Fall, wie J. Languier des Bancel's<sup>19</sup>) in seinen Untersuchungen über die elektrische Ladung der in Wasser oder Elektrolytlösungen getauchten Textilstoffe gezeigt hat. Durch basische Lösungen wird die negative Ladung noch erhöht, durch Säuren vermindert. Erstere steigern also die Tendenz der Faser, OH<sup>-</sup>-Ionen aufzunehmen, während letztere sie verringern. Hierdurch wird die Wirkung, welche Säuren und Alkalien auf den Oxydationsvorgang ausüben<sup>20</sup>), noch verstärkt. Wie groß dieser Einfluß beim Verschießen gefärbter Gewebe ist, habe ich a. a. O. gezeigt<sup>21</sup>). Auf welche Weise erklärt sich nun die Tatsache, daß die meisten Färbungen auf Wolle haltbarer sind als auf Baumwolle? Die für die Lichtechtheit so günstig wirkenden H<sup>+</sup>-Ionen sind auf Baumwolle nicht beständig, wie man sich leicht mittels einer Kongorotafärbung überzeugen kann. Ferner zeigt Baumwolle hauptsäch-

<sup>18</sup>) In Gegenwart von Feuchtigkeit belichtete Baumwolle verhält sich basischen Farbstoffen gegenüber wie mercerisierte Baumwolle. Auch bei gleichzeitiger Belichtung von Baumwolle und Farbstofflösung färbt sich erstere im Licht kräftiger an als im Dunkeln. Ich erinnere auch an die ähnliche Beobachtung Möhlaus über das Verhalten von Eisenbeizen. Chem.-Ztg. 1909, 1020.

<sup>19</sup>) Compt. r. d. Acad. d. sciences 149, 316 (1909).

<sup>20</sup>) Diese Z. 21, 2484 (1908).

<sup>21</sup>) Färber-Ztg. (Lehne).

lich Verwandtschaft zu OH<sup>-</sup>-Ionen, beschleunigt also das Ausbleichen der Farbstoffe, während Wolle außerdem begierig OOH<sup>-</sup>-Ionen aufnimmt. Hierdurch wird einerseits ein Teil der Perhydroxylionen dem Zerstörungsprozeß der Farbstoffe entzogen, andererseits können durch die Oxydation der Faser Produkte entstehen, die für die Haltbarkeit der Farbstoffe günstig sind. So erhielt Schulz<sup>22</sup>), als er Eieralbumin mit Wasserstoffsuperoxyd behandelte, ein Oxyprotein, das dem Ausgangsmaterial gegenüber einen ausgesprochenen Säurecharakter zeigte.

Ähnlich kann sich Wolle verhalten.

Noch ein dritter Punkt kommt hinzu und m. E. der wichtigste: Wenn die Faser aus dem gebildeten Farbstoffperoxyd Sauerstoff aufnimmt und sich gleichzeitig mit dem Reduktionsprodukt verbindet, so wird man natürlich eine viel innigere Bindung zwischen Farbstoff und Faser erhalten. Es wäre dies ein ähnlicher Vorgang, wie ihn Fariön<sup>23</sup>) in seiner schönen Arbeit über Lederbildung bei der Sämschgerbung nachgewiesen hat. Voraussetzung für diese innigere Bindung ist natürlich, daß das Farbstoffperoxyd durch die Reduktion nicht zerstört wird. Bei geeigneter Behandlung läßt sich die Reaktion tatsächlich so leiten.

Auf indirektem Wege gelangt man zu noch günstigeren Resultaten. Auch bei Baumwolle wird man auf ähnliche Weise das gleiche Ergebnis erzielen.

Um die in Aussicht stehende gewerbliche Verwertung des Verfahrens zu schützen, kann ich leider über diese interessanten Verhältnisse noch nichts Näheres berichten.

#### IV. Sauerstoffverbrauch beim Belichten.

Daß der Sauerstoffverbrauch (Peroxydbildung) beim Belichten von Farbstoffen größer ist, als einer einfachen Oxydation entspricht, wurde früher schon beobachtet. So fand Gros<sup>24</sup>) bei seinen Versuchen eine um ca. 50% größere Sauerstoffaufnahme. Diese Versuche können allerdings nicht als quantitativ gelten, da ja nur ein Teil der Farbstoffe unter den gewählten Bedingungen zum Peroxyd oxydiert und ein anderer Teil durch übertragenen aktiven Sauerstoff zerstört wurde. Der Mehrverbrauch von Sauerstoff im Licht läßt sich auch bei Farbstofflösungen durch anodische Oxydation derselben im Licht und Dunkeln nachweisen.

Versuch: Alizarin-Na wurde mit einem geringen Überschuß von Natronlauge im Licht und im Dunkeln in einem Knallgasvoltmeter 28 Stunden lang mit einer Spannung von 4 Volt elektrolysiert. Das Voltmeter war etwas schräg geneigt, damit die Sauerstoffblasen an der der Lichtquelle zugewandten Seite des betreffenden Schenkels in die Höhe steigen und so die Lichtstrahlen direkt beim Eindringen in die Farbstofflösung die Reaktion zwischen Farbstoff und Sauerstoff einleiten konnten.

Das Verhältnis der ausgeschiedenen Mengen Wasserstoff zu Sauerstoff war

<sup>22</sup>) Z. physiol. Chem. 1899, 86.

<sup>23</sup>) Loc. cit.

<sup>24</sup>) Z. phys. Chem. 37, 185 (1901).

nach 10 Stunden im Licht	6 : 1 ;	im Dunkeln	4 : 1
„ 17 „ „ „	4 : 1 ;	„ „	—
„ 20 „ „ „	3,5 : 1 ;	„ „	—
„ 28 „ „ „	3 : 1 ;	„ „	3 : 1

Während also anfangs im Licht eine größere Sauerstoffaufnahme stattfindet, nähern sich beim Ausbleichen der Farbstofflösungen die Dunkel- und Lichtwerte immer mehr, bis sie bei den fast vollkommen ausgebleichten Lösungen gleich werden. Dies besagt wohl, daß sich die zuerst entstehenden Farbstoffperoxyde an der weiteren Oxydation des unangegriffenen Farbstoffes beteiligen. Wenn auch zuletzt die ausgeschiedenen Mengen Sauerstoff gleich werden, so sind die Zersetzungsprodukte in den ausgebleichten Lösungen trotzdem verschieden. Schon an der Farbe ist dies zu erkennen: die im Dunkeln zerstörte Farbstofflösung war hellviolett, die im Licht ausgebleichte Lösung dagegen hellgelb-rosa.

#### V. Versuche, die gegen eine primäre Bildung von Wasserstoffsperoxyd sprechen.

Wenn es auch bei den oben angeführten Versuchen nicht gelungen ist, die für Wasserstoffsperoxyd typischen Reaktionen zu erhalten, so konnte immerhin eine allerdings nicht wahrscheinliche intermediäre Bildung von Wasserstoffsperoxyd angenommen werden, welches dann den Farbstoff zum Farbstoffperoxyd oxydieren würde. Von der Annahme einer primären Bildung von Wasserstoffsperoxyd ist man aber bei Autoxydationsvorgängen ziemlich allgemein abgekommen. In diesem speziellen Fall der Autoxydation — dem Ausbleichen der Farbstoffe — sprechen folgende Gründe gegen die Annahme einer primären Bildung von Wasserstoffsperoxyd:

1. Man erhält wohl sämtliche Reaktionen auf organische Peroxyde, nicht aber die typischen auf Wasserstoffsperoxyd.
2. Das Verhalten von Zusätzen dem Farbstoff gegenüber in wässriger und Wasserstoffsperoxydlösung ist oft entgegengesetzt. Wäre Wasserstoffsperoxyd das wirksame Agens, müßten sich die Zusätze in beiden Lösungen regelmäßig verhalten. Beschleunigt z. B. ein Zusatz in wässriger Lösung das Bleichen, und verzögert er dasselbe in Wasserstoffsperoxydlösung, so kann das in letzterem Falle nur daher rühren, daß er in irgend einer Form mit Wasserstoffsperoxyd reagiert oder die Dissoziation desselben ändert. Entstände Wasserstoffsperoxyd als primäres Produkt, so müßte dieser Zusatz auch in wässriger Lösung das gleiche Verhalten zeigen. Diese in vielen Fällen gemachte Beobachtung<sup>25)</sup> spricht also gegen primäre Bildung von Wasserstoffsperoxyd.
3. In verschiedenen Lösungsmitteln verläuft das Ausbleichen in Gegenwart und Abwesenheit von Wasserstoffsperoxyd ebenfalls ganz verschieden, und zwar bleicht der Farbstoff in denjenigen Lösungsmitteln in Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd am stärksten, in denen

dieses am meisten dissoziiert ist. Wasser steht hier obenan. Dagegen bleicht der Farbstoff in Abwesenheit von Wasserstoffsperoxyd in organischen Lösungsmitteln, die ihm gegenüber als Acceptor dienen können (durch Aufnahme von OH'-Ionen) am schnellsten aus. Auch dieses Verhalten spricht gegen primäre Bildung von Wasserstoffsperoxyd.

4. Daß Wasserstoffsperoxyd nicht das oxydierende Agens sein kann, geht auch daraus hervor, daß in Gegenwart vieler Körper das Bleichen rascher erfolgt als in Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd.

Ein spezieller hierhin gehöriger Fall ist folgender:

Von Moritz Traube<sup>26)</sup> wurde wiederholt nachgewiesen, daß Indigosulfosäure in saurer Lösung von Wasserstoffsperoxyd in Abwesenheit von Katalysatoren nicht oder nur äußerst langsam oxydiert wird. Dagegen wird Indigosulfosäure in saurer Lösung in Gegenwart von Benzaldehyd durch Autoxydation zerstört. Entstände also hier als primäres Produkt Wasserstoffsperoxyd, so würde dies nach dem oben angeführten Versuch Indigosulfosäure nicht zerstören. Außerdem würde es zur Oxydation des anfangs im Überschuß vorhandenen Benzaldehyds verwendet. Blicke Wasserstoffsperoxyd aber unverändert in der Lösung, so müßte es sich bei der nachfolgenden Messung der unzersetzten Indigosulfosäure mit Permanganatlösung bemerkbar machen, da dann ein Teil der Permanganatlösung von Wasserstoffsperoxyd verbraucht würde, was, wie Jorissen<sup>27)</sup> nachgewiesen, nicht der Fall ist. Tatsächlich wird auf jedes Molekül Benzaldehyd genau ein Äquivalent der Indigosulfosäure entfärbt. Dieses Resultat ist aber mit der Annahme einer primären Bildung von Wasserstoffsperoxyd nicht vereinbar.

5. Während durchschnittlich<sup>28)</sup> Zusatz von Alkalien Beschleunigung des Bleichens verursacht, tritt häufig auf Zusatz von größeren Mengen Alkali Verzögerung ein. Wie Mumm<sup>29)</sup> gezeigt hat, ist diese Tatsache so zu erklären, daß beim Überschuß von OH'-Ionen OH'-Ionen unter Bildung von Wasserstoffsperoxyd weggefangen werden. Wenn sich also bei steigender Alkalikonzentration die Bildungsmöglichkeiten für Wasserstoffsperoxyd steigern, so kann letzteres nicht die Ursache sein, durch welche Farbstoffe in wässriger Lösung und bei geringem Alkaligehalt so energisch zerstört werden.

#### VI. Versuche, um den Einfluß der Feuchtigkeit oder der Ionen des Wassers zu zeigen.

Bezugnehmend auf die allgemeine Darlegung in meiner letzten Abhandlung habe ich im vor-

<sup>26)</sup> Bodländer, Über langsame Verbrennung. Sammlung Ahrens III. S. 469.

<sup>27)</sup> Loc. cit.

<sup>28)</sup> Diese Z. 22, 2484 (1909).

<sup>29)</sup> Z. physik. Chem. 59, 467 (1907).

<sup>25)</sup> Gebhard, Über die Einwirkung des Lichtes auf Farben. Berlin (1908).

stehenden verschiedentlich mit der Existenz der OH<sup>-</sup>- und OOH<sup>-</sup>-Ionen gerechnet als mit etwas Feststehendem. Es dürfte daher wohl an dieser Stelle angebracht sein, etwas genauer die Verhältnisse darzulegen, die zu der Annahme dieser Ionenarten führten. Die Wirkungsweise des Sauerstoffes bei Oxydationsvorgängen ist trotz aller Untersuchungen noch nicht geklärt, und es wird noch mancher Arbeit bedürfen, bis wir ein ganz klares Bild des Reaktionsmechanismus erhalten. Bekanntlich verhalten sich verschiedene Oxydationsmittel einem und demselben Stoffe gegenüber verschieden, ferner zeigt ein und dasselbe Oxydationsmittel verschiedenen Stoffen gegenüber ein verschiedenes Verhalten, endlich kann ein Oxydationsmittel in Gegenwart eines oxydablen Körpers eine andere auf diese Weise sonst nicht angreifbare Substanz oxydieren. Hierbei wird genau die eine Hälfte des verbrauchten Sauerstoffes von dem autoxydablen Stoff, die andere Hälfte von dem sonst nicht oxydierbaren Körper, den wir Acceptor nennen, aufgenommen. Hätten wir es nur mit einer „Sauerstoffmodifikation“ zu tun, so ist nicht recht einzusehen, warum ein schwer oxydabler Körper leichter oxydierbar wird, wenn noch ein anderer oxydabler Stoff vorhanden ist.

Die ersten Angaben über entgegengesetzt geladenen Sauerstoff stammen wohl von Brodie<sup>30)</sup>, aber erst Schönbein<sup>31)</sup> drang tiefer in die bei der Oxydation stattfindenden Vorgänge ein und fand bei seinen Untersuchungen oft einen augenscheinlichen Unterschied in der Wirkung des „aktiven“ Sauerstoffes. Diese Beobachtung führte ihn zu der Annahme von Ozon und Antozon bzw. von Ozoniden und Antozoniden.

Ferner ist die Hypothese von Clausius<sup>32)</sup> zu erwähnen, der positiv und negativ polarisierten Sauerstoff annahm. Richarz<sup>33)</sup> erklärt das verschiedene Verhalten durch die Annahme verschiedener Bindung des Sauerstoffes und dadurch, daß die Atome in den Molekülen durch entgegengesetzte elektrische Ladungen gebunden sind.

Nach van't Hoff<sup>34)</sup> ist der Sauerstoff in positive und negative Ionen dissoziiert; bei der Autoxydation verbraucht der Autoxydator die eine Ionengattung, während der Acceptor durch die andere Ionengattung oxydiert wird.

Endlich sind hier die Anschauungen und Untersuchungen von O. Mumm<sup>35)</sup> zu erwähnen, der wie Engler<sup>36)</sup> in erster Linie die Bildung von aufgespaltenen Sauerstoffmolekülen —O—O— annimmt. Bei der nassen Autoxydation glaubt er aber im Gegensatz zu Engler, daß die Anlagerung der aufgespaltenen Sauerstoffmoleküle primär nicht an den Autoxydator, sondern an die Ionen des Wassers erfolgt<sup>37)</sup>. Hierbei entstehen

<sup>30)</sup> Phil. Transact. 1850, II, 759; Jahresber. f. Chem. 1850, 248; s. a. Engler u. Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge bei der Autoxydation. Braunschweig (1904).

<sup>31)</sup> Literatur vgl. Engler, loc. cit.

<sup>32)</sup> Pogg. Ann. 103, 644.

<sup>33)</sup> Berl. Berichte 21, 1678 (1888).

<sup>34)</sup> Berl. Berichte 29, 1707; 30, 1951. Z. physik. Chem. 16, 315, 411; 22, 34; 23, 667.

<sup>35)</sup> Z. physik. Chem. 59, 459 (1907).

<sup>36)</sup> Kritische Studien usw.

<sup>37)</sup> Diese Auffassung ist durch elektrochemische Versuche bestens gestützt.

über Wasserstofftrioxyd die OH<sup>-</sup>- und die OOH<sup>-</sup>-Ionen nach folgendem Schema:



Auf das Für und Wider dieser verschiedenen Ansichten kann ich an dieser Stelle nicht eingehen; ich verweise auf die sehr übersichtliche und gründliche kritische Behandlung des Gegenstandes bei Engler.

Worauf es hier in erster Linie ankommt, ist die Frage: Auf welche Weise lassen sich die Vorgänge, die beim Verschießen der Farbstoffe stattfinden, am besten und weitgehendsten erklären und welche Ansicht bietet uns Fingerzeige, tiefer in dieses Gebiet einzudringen?

Ich habe früher schon gesagt<sup>38)</sup>, daß ich von diesem Gesichtspunkte aus mit Mumm primäre Anlagerung der aufgespaltenen Sauerstoffmoleküle an die Ionen des Wassers annehme unter Zwischenbildung von Wasserstofftrioxyd, sekundär mit Engler die Bildung von Peroxyhydraten oder Peroxyden. Der große Einfluß von Feuchtigkeit, sowie das allen Farbstoffen (beim Verschießen) gegenüber gleichmäßige Verhalten von Alkalien und Säuren<sup>39)</sup>, ferner die Wirkung von Zusätzen wie Traubenzucker, Oxalsäure usw., die das Bleichen beschleunigen, hatten mich zu dieser Annahme geführt.

Auf diese Weise läßt sich auch der Einfluß der Faser auf die Lichtechtheit gut erklären, wie ich oben gezeigt habe.

Der Nachweis der Peroxybildung ist, wie aus meinen Versuchen hervorgeht, gelungen; es handelte sich nun noch darum, auch direkt den Nachweis zu erbringen, daß es die Perhydroxyionen sind, welche für die Zerstörung der Farbstoffe verbraucht werden.

Schon Luther<sup>40)</sup> und Mumm<sup>41)</sup> haben gezeigt, daß man bei Autoxydationsvorgängen den Autoxydator oder den Acceptor durch die Kathode oder Anode einer elektrolytischen Zersetzungszelle ersetzen kann. Werden nämlich an dem positiven Pol die OOH<sup>-</sup>-Ionen entladen, so tritt eine Vermehrung der OH<sup>-</sup>-Ionen ein und umgekehrt. So stellte Mumm experimentell fest, daß bei der Oxydation der Oxalsäure OH<sup>-</sup>-Ionen verbraucht werden.

Es schien mir jedoch bedenklich, ohne weiteres dieses Verfahren auf die sehr empfindlichen Farbstofflösungen zu übertragen. Die Platinelektroden konnten einen katalytischen Einfluß ausüben, ferner konnte bei der langen Dauer der Belichtung (8 Stunden) der Farbstoff durch die Elektrolyse allein zerstört werden. Vorversuche zeigten, daß dies auch tatsächlich der Fall war.

Ich arbeitete deshalb hauptsächlich mit schwachen Strömen von 1/2—1 Volt, also unterhalb des Zersetzungspunktes der Lösung. Bei An-

<sup>38)</sup> Diese Z. 22, 2484 (1909).

<sup>39)</sup> Dieser Einfluß der Alkalien und Säuren bei der Autoxydation, allerdings in einem speziellen Falle, ist schon von Richardson beobachtet worden. J. chem. soc. 63, 1109 (1893); diese Z. 22, 2480 (1909).

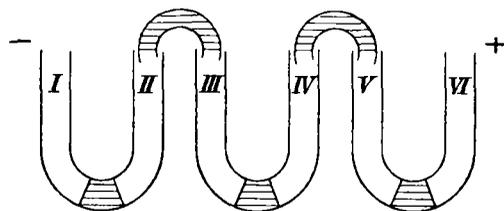
<sup>40)</sup> Z. physik. Chem. 46, 777 (1903); Z. f. Elektrochem. 8, 645 (1902).

<sup>41)</sup> Z. physik. Chem. 59, 492 (1907).

wendung so schwacher Ströme werden die positiven Ionen an die Kathode, die negativen Ionen an die Anode gedrängt. Ob hierbei ein minimaler Teil der Ionen ihre Elektrizität verliert und an den Elektroden entladen wird oder nicht, ist meines Wissens noch nicht endgültig entschieden.

Im vorliegenden Falle würde an der Anode eine Anreicherung der  $\text{OH}'$ - und  $\text{OOH}'$ -Ionen stattfinden und an der Kathode die Konzentration der  $\text{OH}'$ - und  $\text{H}'$ -Ionen vermehrt werden. In der Nähe der Anode müßte man also die stärkste Peroxydreaktion erhalten, und dort müßte die Lösung am tiefsten gehend verändert sein.

Bei diesen Versuchen bestand die Farbstofflösung wieder aus reinem Alizarin-Na. Sublimiertes Alizarin wurde in einer zur vollständigen Lösung nicht hinreichenden Menge Natriumhydroxyd gelöst, abfiltriert und mit Äther ausgeschüttelt, bis kein freies Alizarin mehr vorhanden war. Ich muß hier schon folgendes über das Verhalten der Alizarin-Na-Lösung beim Ausbleichen sagen, da dasselbe bei der Analyse der elektrolysierten Lösung nutzbar gemacht wird. Belichtet man eine neutrale Alizarin-Na-Lösung in einem Glase oder in einer Platinschale, so scheidet sich nach einiger Zeit freies Alizarin aus. Das dadurch frei gewordene Natriumhydroxyd ist verschwunden, ein Zeichen, daß gleichzeitig ein Körper<sup>42)</sup> entstanden ist, der stärker saure Gruppen besitzt als Alizarin selbst. Bei einer alkalischen Lösung verschwindet nach einiger Zeit die alkalische Reaktion, und, wenn man nicht von neuem Alkali zugibt, scheidet sich ebenfalls Alizarin aus. Die Hydrolyse des Alizarins, über die ich schon früher berichtet habe<sup>43)</sup>, findet also im Gegensatz zu meiner damaligen Vermutung an den  $-\text{ONa}$ -Gruppen statt<sup>44)</sup>. Da diese Hydrolyse nur in Gegenwart von Sauerstoff vor sich geht<sup>45)</sup>, gibt die Ausscheidung von Alizarin ein Maß für das Entstehen der Körper mit stärker sauren Eigenschaften.



Elektrolysiert wurde die Farbstofflösung anfangs in 2, später in 3 U-Rohren. Um möglichst den Ausgleich der Konzentrationsänderung durch Diffusion zu vermeiden, wurden im unteren Teil der U-Röhre Zwischenwände aus Agar-Agar ein-

42) Näheres später bei den Zersetzungsprodukten.

43) Diese Z. 22, 190 (1909).

44) Zusatz von Na-Salzen drängt die Hydrolyse zurück.

45) Im Vakuum ist die Alizarin-Na-Lösung selbst bei höherer Temperatur vollkommen haltbar. Dies zeigt, daß man Versuche bei „Luftabschluß“ nicht in ausgekochtem Wasser mit Paraffin oder Petroleum machen darf, wie es bei meinen ersten Versuchen geschehen ist. Vgl. diese Z. 22, 1890 (1909).

gegossen. Als Verbindungsstück zwischen den einzelnen U-Rohren dienten dünne Glasröhren, die ebenfalls mit Agar-Agar ausgegossen waren. Zum Leitendmachen wurden der Agarlösung einige Tropfen Farbstoff zugegeben. — Die Elektroden bestanden aus dünnen, spiralförmig gewundenen Platindrähten.

Die Schenkel I und VI wurden im allgemeinen bei der Analyse nicht berücksichtigt, da, wie oben schon erwähnt, durch Entladung der Ionen an den Elektroden sowie durch Zersetzung der Peroxyde durch die Platindrähte Komplikationen hervorgerufen wurden. Die Schenkel II und V zeigten einen genügenden Unterschied; III und IV verhielten sich meist gleich.

Bei der Belichtung wurde anfangs die Lösung in V dunkler als in den übrigen Schenkeln, dann heller. Da die Lösungen bei der achtstündigen Belichtung nie vollständig ausbleichten, außerdem die Beurteilung der Farbänderung sehr subjektiv und kein Maß für die Veränderung des Farbstoffes ist, glaube ich, hierüber keine Angaben machen zu sollen. Die Proben mit Kaliumpermanganat, Wasserstoffsperoxyd, Jodkalium und Äther liefern viel genauere Resultate. Beim Ausschütteln mit Äther fand sich in den Schenkeln nach dem positiven Pol zu stets mehr freies Alizarin als in I, II und III. Die beim Ausbleichen entstehenden Körper mit stärker sauren Gruppen entstehen also vorwiegend in der Nähe des positiven Pols, wo die Konzentration der Perhydroxyionen am größten ist.

Die übrigen Reaktionen zeigen, daß wir es hier mit Bildung von Peroxyden zu tun haben. Mit der Jodkaliumstärkeprobe gab Schenkel V die bei weitem stärkste Jodausscheidung. Kaliumpermanganat oder Wasserstoffsperoxyd entfärbten die Lösung im Schenkel V oder gaben den schon oben erwähnten violetten Niederschlag.

Im Dunkeln erhielt man diese Reaktionen nicht. Ein weiterer Versuch, um zu zeigen, daß es tatsächlich die Perhydroxyionen und nicht die  $\text{OH}'$ -Ionen sind, welche die Farbstoffe am meisten schädigen, wurde mit 4 U-Rohren gemacht. Das erste U-Rohr, mit dem negativen Pol der Batterie verbunden, enthielt Farbstofflösung, das zweite Wasserstoffsperoxyd, durch eine Pappscheibe gegen das Licht geschützt, das dritte und vierte Farbstofflösung hinter einer Gellscheibe. Im 3. U-Rohr, in welches aus der Wasserstoffsperoxydlösung die  $\text{OOH}'$ -Ionen unter dem Einfluß des Stromes gewandert waren<sup>46)</sup>, wurde die stärkste Peroxydreaktion erhalten.

Wenn auch aus den oben angeführten Gründen geringe Spannungen von 0,5—1 Volt die gleichmäßigsten Resultate ergaben, so erhielt ich trotzdem bei höherer Spannung (2—8 Volt) oder in alkalischer Lösung im wesentlichen dieselben Ergebnisse. Das Gleichgewicht zugunsten der Peroxyde wird hierbei allerdings nach dem negativen Pol verschoben. Das Auftreten von Peroxyden an der Kathode bei stärkeren Strömen war zu erwarten<sup>47)</sup>, da in diesem Falle  $\text{OH}'$ -Ionen

46) Calvert, Z. physik. Chem. 38, 513 (1901).

47) Vgl. M u m m, loc. cit.

entladen werden, also eine Anreicherung von  $\text{OOH}'$ -Ionen am negativen Pol stattfindet.

Zum Schluß möchte ich noch auf den großen Einfluß des Elektrodenmaterials hinweisen. Bei Vergleichsversuchen mit Platin und verzintem Eisenblech entstand nur bei Anwendung von letzterem unter bestimmten Bedingungen<sup>48)</sup> an der Anode Purpurin (Oxydation durch  $\text{OH}'$ -Ionen).

Vorstehende Versuche, die mit Farbstoffen aus ganz verschiedenen Klassen ausgeführt wurden, lassen auf ein analoges Verhalten der übrigen Farbstoffe schließen<sup>48)</sup>. Eine systematische Untersuchung in dieser Hinsicht dürfte lohnend sein.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. G. Schultz für das meinen Versuchen entgegengebrachte Interesse bestens zu danken.

München, Chemisch-technisches Institut der Technischen Hochschule. [A. 41.]

## Die Tätigkeit der chemischen Laboratorien in den deutschen Schutzgebieten im Jahre 1908/1909.

(Eingeg. 21.2. 1910.)

In Kiautschou berührte das Arbeitsfeld der chemischen Untersuchungsstation des Gouvernementslazareths im Berichtsjahre vom Oktober 1908 bis Oktober 1909 die verschiedensten Gebiete der angewandten Chemie. Behörden des Schutzgebietes und Geschäftsleute nahmen oft Gelegenheit, durch eine Untersuchung über Gegenstände aller Art sich Klarheit zu verschaffen. Die Gesamtzahl der Untersuchungen betrug 400. Von 195 Wasserproben waren 124 als Trinkwasser zu beurteilen; Beanstandungen kamen nur selten vor.

Es handelte sich entweder um Wasser aus der Leitung von Tsingtau oder aus Einzelbrunnen. Weniger günstig mußten die übrigen 71 Proben als Kesselspeisewasser bezeichnet werden. Oft wurde wegen zu großer Härte, hohen Salzgehaltes und Abdampfdruckstandes vor Verwendung zu genanntem Zwecke gewarnt.

130 Untersuchungen betrafen Nahrungs- und Genußmittel. Von 71 Proben Tsingtauer Markt-milch wurden 9 wegen Verfälschung durch Wasser-zusatz, der meist recht erheblich war, beanstandet. Die durchschnittlich sehr gute Zusammensetzung der im Schutzgebiet im Verkehr befindlichen un-geläuterten Milch mit ihrem selten unter 5% liegenden Gehalt an Fett hat keine Änderung erfahren. Fleisch und Backwaren, Speisefette, Limonaden und alkoholische Getränke waren im wesentlichen von guter Beschaffenheit. In einem Falle war zu lange gelagertes Dauergemüse infolge Schimmelbildung verdorben. Mehrere Fässer aus Deutschland eingeführten Faßbieres waren während der Tropenreise schal geworden und zeigten Essigstich.

<sup>48)</sup> Inzwischen wurden die Versuche auf weitere Farbstoffe mit dem gleichen Resultate ausgedehnt.

Aus Anlaß der Maßnahmen gegen den Vertrieb von Opium unter den Chinesen kam eine größere Anzahl sog. Opiumabgewöhnungsmittel zur Untersuchung. Die meist in Pillenform von den Händlern vertriebenen Fabrikate enthielten mit wenigen Ausnahmen starke Mengen Morphin oder Opium. Ihr Wert dürfte demnach ein recht zweifelhafter sein und eher dem Opiumverbrauche Vorschub leisten.

Die zahlreichen, dem technischen Gebiete angehörenden Untersuchungen betrafen Schmieröle, Farben, Mineralsäuren, Talge und Seifen, über deren Reinheit und Verwendbarkeit zu den in Frage kommenden Zwecken Aufschluß gewünscht wurde.

In zwei Fällen konnten aus tierischen Objekten starke Mengen Arsen oder Strychnin abgeschieden werden.

Die Arbeiten im chemischen Laboratorium des biologisch-landwirtschaftlichen Institutes zu Amani im Schutzgebiet Deutschostafrika wurden im Berichtsjahre dadurch erheblich beeinträchtigt, daß der eine der beiden Chemiker ausgeschieden ist, ohne daß bisher ein Nachfolger ernannt wurde, und der andere Chemiker seinerzeit an der Expedition des Staatssekretärs D e r n b u r g teilnahm.

Durch die Anstellung eines Laboranten ist eine Aushilfe, aber kein Ersatz geschaffen worden, da dieser, seiner Vorbildung entsprechend, nur unter Anleitung arbeiten kann, und bei Abwesenheit des Chemikers die Arbeiten im Laboratorium fast vollständig stocken. Es ist deshalb unbedingt nötig, daß sobald als möglich die Anstellung eines zweiten wissenschaftlich gebildeten Chemikers erfolgt.

In erster Linie wurde der neue Laborant in die technischen Arbeiten der Bodenuntersuchungen eingeführt, besonders da diese durch die Expedition des Staatssekretärs eine große Ausdehnung angenommen haben. Diese Proben sind noch in Bearbeitung, wenigstens zum größten Teil, so daß sie erst später im Zusammenhange besprochen werden können.

Außerdem kamen zur Untersuchung 6 Proben aus der Cocospflanzung Denars bei Daressalam, 7 Proben aus der Sisalpflanzung der vogtländischen Pflanzungsgesellschaft in Steinbruch bei Tanga, und 3 Proben aus der Palmen- und Kautschukpflanzung von Byarn in Boma bei Tanga. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im laufenden Jahre veröffentlicht werden.

Auch eine physikalische Untersuchung von verschiedenen Bodenschichten auf Wasserabsorption und Durchlässigkeit wurde für die Medizinalabteilung ausgeführt, um einen bei Morogoro gegebenen Brunnen zu charakterisieren.

Von zahlreichen chemischen Analysen von Manihotkautschuk ostafrikanischer Pflanzungen und aus Amani selbst wurde abgesehen, weil derartige Untersuchungen nach den bisher üblichen Methoden für die Schaffung eines Standards ostafrikanischen Cuavakautschuks wenig oder gar keinen Wert haben. Diese Frage muß bei der Gewinnung und Aufbereitung des Rohkautschuks zu lösen versucht werden. Drei Proben von Manihotkautschuk mußten wegen Abwesenheit des Chemikers nach Berlin zur Untersuchung geschickt werden. In Amani wurden je eine Probe eines