

feuchten Zustand im Freien empfindlicher sein, aber im allgemeinen zeigen meine Notierungen, daß kein wesentlicher Unterschied besteht. Natürlich kann dies nur für Ölfarben gelten.

Die Aufgabe, die mir vorliegt, besteht nun darin, die als echtest befundenen Farben (sowohl Wasser- als Ölfarben) in Ausmischung mit andern Weißfarben, also insbesondere mit Zinkweiß zu prüfen und zugleich die Teerfarblacke, die inzwischen noch in den Handel gekommen sind, im Vergleich mit den 1911 vorhandenen zu belichten. [A. 3.]

Rasche Lichtechnheitsprüfung von Farbstoffen und Pigmenten.

Von Dr. KURT GEBHARD.

(Eingeg. 9./12. 1912.)

Bei dem Verschießen von Färbungen im Lichte findet in den meisten Fällen eine photochemische Oxydation statt. Diese schon früher festgestellte Tatsache¹⁾ konnte von mir in weitestgehendem Maße bestätigt werden¹⁾. Es wurde jedoch verschiedentlich der Einwand erhoben, es könne sich nicht stets um eine Oxydation handeln, denn der Versuch, die Lichtechnheitsprobe durch die oxydierende Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes zu ersetzen, habe keine übereinstimmenden Resultate geliefert. Dieses Ergebnis deckt sich vollkommen mit meinen eigenen Erfahrungen und ist auch gar nicht anders zu erwarten, wie ich im folgenden zeigen werde.

Die Klarstellung dieser Verhältnisse scheint notwendig, da auf dem Internationalen Kongreß für Angewandte Chemie in Washington Wilder D. Bancroft von neuem allen Ernstes vorschlug, die Lichtechnheitsprüfung durch eine solche mit Wasserstoffsuperoxyd oder Persulfat zu ersetzen, und dieser Vorschlag mehr oder minder ausführlich ohne jegliches Kommentar in alle Fachblätter überging.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß viele Reaktionen unter dem Einfluß des Lichtes anders verlaufen als im Dunkeln. Am eingehendsten untersucht wurden in dieser Richtung die Chlorierung und Bromierung von Benzol und seinen Derivaten. Hierbei ist festgestellt worden, daß

1. im Licht stabile Körper entstehen können im Gegensatz zur Dunkelreaktion;

2. in vielen Fällen die Gegenwart von Feuchtigkeit notwendig ist;

3. die Substitution im Licht an anderer Stelle als im Dunkeln erfolgt;

4. die Substitution im Sonnenlicht an anderer Stelle als im diffusen Tageslicht erfolgt;

5. in einigen Fällen die Substitution nur unter dem Einfluß des Lichtes stattfindet.

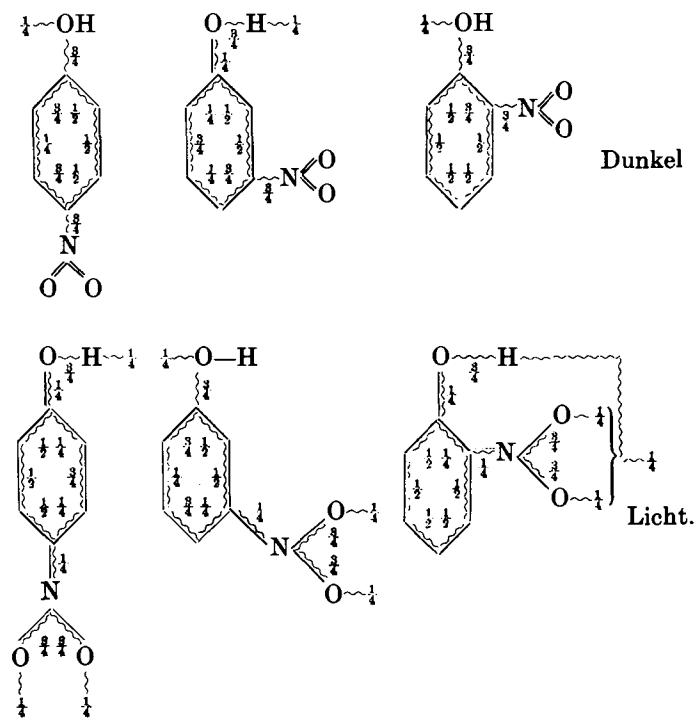
Ganz analog liegen die Verhältnisse bei der Oxydation im Licht und im Dunkeln.

1. Dies kommt schon bei Anwendung des gleichen Oxydationsmittels in beiden Fällen zur Geltung. Versetzt man z. B. eine Neu-Blau R-Lösung [By] mit einer hinreichenden Menge von Wasserstoffsuperoxyd, so bleicht diese Lösung im Dunkeln aus, im Licht dagegen bildet sich das intensiver gefärbte Neu-Blau R-Peroxyd, welches je nach der Beleuchtung sehr beständig ist²⁾ (analog Punkt I bei der Chlorierung). Auf die Ursache dieser verschiedenen Einwirkung komme ich bei Punkt 4 zurück.

2. Ist nun schon der Reaktionsverlauf bei Anwendung des gleichen Oxydationsmittels im Lichte und im Dunkeln ein verschiedener, um wie viel mehr wird dieser Unterschied zur Geltung kommen, wenn auch die oxydierenden Agentien verschieden sind. Während wir es im Dunkeln bei Anwendung von Oxydationsmitteln meist mit atomistischem Sauerstoff zu tun haben, ist dies im Licht, bei der photo-

chemischen Veränderung der Farbstoffe nicht der Fall²⁾. In Abwesenheit von Feuchtigkeit lagern sich aufgespaltene Sauerstoffmoleküle (Engler) an den Farbstoff an unter Bildung von Farbstoffperoxyden; in Gegenwart von Feuchtigkeit dagegen findet zunächst eine Umsetzung des aufgespaltenen Sauerstoffs mit den Ionen des Wassers statt, und es treten $+OH$ und $-OOH$ in Reaktion (Mumm); hierbei entstehen die relativ labilen Peroxyhydrate. Infolge der großen Reaktionsfähigkeit dieser Peroxyhydrate und ihrer Fähigkeit, durch intermolekulare Oxydation den ganzen Farbstoff zu zerstören, übt Feuchtigkeit vielfach, besonders bei Baumwollfärbungen eine ganz enorme Wirkung aus (analog Punkt 2 bei der Chlorierung).

3. Außer in der Natur des oxydierenden Agens ist die Ursache der verschiedenen Einwirkung von Sauerstoff im Licht und im Dunkeln in folgendem begründet: die Fähigkeit der Farbstoffe mit Sauerstoff in Reaktion zu treten, beruht auf ihrem ungesättigten Charakter. Bei dem genauen Studium der Farbstoffnatur einer Verbindung und des Zusammenhangs zwischen Lichtempfindlichkeit und Konstitution³⁾ hat sich ergeben, daß bei Farbstoffen, welche befähigt sind, mit Sauerstoff in Reaktion zu treten, nicht alle verfügbare Valenz innerhalb des Farbstoffkomplexes verbraucht, sondern noch ein Teil disponibel ist. Sind die Farbstoffe nicht zu kompliziert zusammengesetzt, so läßt sich mit einiger Sicherheit der Sitz dieser „ionisierten“ Valenz feststellen (vgl. loc. cit.). Nun beruht aber die Reaktionsfähigkeit eines Farbstoffes im Lichte nicht nur auf dem Vorhandensein dieser ionisierten Valenz, sondern in ebenso hohem, wenn nicht höherem Maße auf der Fähigkeit vieler Atome, von einer niederen Oxydationsstufe in eine höhere überzugehen. Kommt dieses Sättigungsbestreben unter dem Einfluß des Lichtes zur Geltung, so werden die hierbei auftretenden Valenzkräfte entweder direkt mit Sauerstoff in Reaktion treten oder aber die Valenzverteilung innerhalb des Farbstoffkomplexes beeinflussen, wodurch der Angriffspunkt für Sauerstoff an eine andere Stelle des Moleküls verschoben, oder überhaupt die Reaktionsfähigkeit des Farbstoffes geändert wird. Im ersten Falle wird der Reaktionsverlauf demjenigen im Dunkeln einigermaßen entsprechen, dagegen im letzteren im Lichte ein anderer sein als im Dunkeln. Daß dies zutreffend ist, und zwar daß im Dunkeln reaktionsfähige Verbindungen im Lichte stabil sein können und umgekehrt, möge zunächst an einem ganz einfachen Beispiel gezeigt werden.



¹⁾ Angew. Chem. 23, 820 (1910); Färber-Ztg. (Lehne) 1910, 95, 253; J. prakt. Chem. 84, 591 (1911); Eders Jahrb. für Photograpie 1912, S. 51.

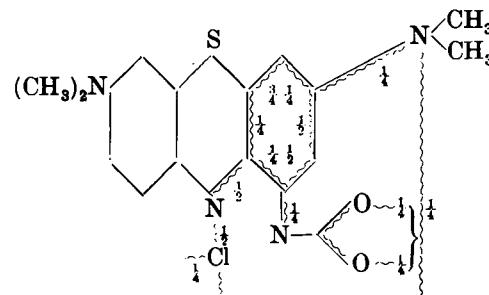
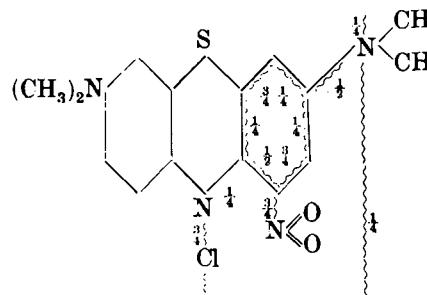
²⁾ Angew. Chem. 23, 820 (1910); 24, 1807 (1911); Färber-Ztg. (Lehne) 1911, 6, 26.

³⁾ J. prakt. Chem. 84, 561 (1911).

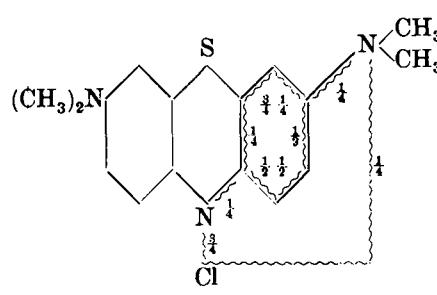
Formulieren wir die drei Nitrophenole unter Berücksichtigung der Bindungsverhältnisse und relativen Bindungskräften entsprechend meiner früheren Ausführungen⁴⁾, so ist ersichtlich, daß im Dunkeln nur der Hydroxylwasserstoff von m-Nitrophenol in Reaktion treten wird, während im Licht der Wasserstoff in der o- und p-Verbindung reaktionsfähig, in der m-Verbindung dagegen nicht reaktionsfähig ist. Die im letzteren Falle gelockerte Hydroxylgruppe macht sich auch — trotz der Reaktionssteigerung der Nitrogruppe — bei der Belichtung durch Aufhellung der Farbe geltend; da die Lockerung der Hydroxylgruppe die Steigerung der Reaktionsfähigkeit der Nitrogruppe hemmt (was aus der Formel allerdings nicht zu ersehen ist, da ich keine

kleineren Bruchteile als Viertel angewendet habe), so erhält man bei der Belichtung in Gegenwart von Luft eine sehr viel geringere Peroxydreaktion an der Nitrogruppe als bei Nitrobenzo⁵⁾.

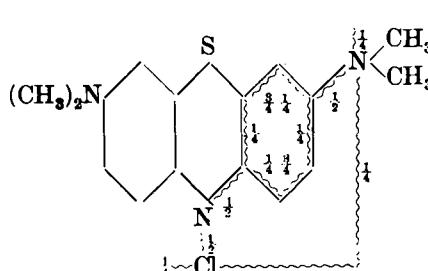
o- und p-Nitrophenol sind im Gegensatz zum Dunkeln im Licht sehr reaktionsfähig. Dabei zeigt aber die o- und p-Verbindung ein grundverschiedenes Verhalten; während die p-Verbindung eine sehr starke Peroxydreaktion gibt, ist dies bei der o-Verbindung nicht der Fall. Die Reaktionssteigerung der letzteren äußert sich in einem sehr starken Dunklerwerden, was auf Verstärkung der äußeren Bindung zwischen Nitrogruppe und Hydroxylgruppe infolge ihrer benachbarten Stellung zurückzuführen ist.



Methylengrün



Dunkel



Licht

Methylenblau

Von Farbstoffen eignen sich zur Demonstration dieser Verhältnisse sehr gut Methylenblau und dessen Nitroverbindung Methylenegrün. Im letzteren steht die Nitrogruppe in m-Stellung zur Dimethylamidogruppe. Bei Berücksichtigung der Bindungsverhältnisse war zu erwarten, daß Methylengrün im Dunkeln durch Oxydationsmittel, z. B. Chlorkalk, leichter angegriffen wird als Methylenblau, daß dagegen die Lichtechnheit bei Methylengrün besser ist, als bei Methylenblau, denn in ersterem Falle ist bei Methylengrün, im letzteren bei Methylenblau ionisierte Valenz an der Amidogruppe vorhanden. Dieser aus den Bindungsverhältnissen gefolgte Schluß erwies sich in der Tat als zutreffend. Das Auftreten der ionisierten Valenz ergibt sich aus der intermolekularen Valenzverteilung. Beim Belichten strebt der Stickstoff der Amidogruppe der fünfwertigen Form zu; er sucht sich mit dem peroxydartigen Sauerstoff zu vereinigen; diese Peroxydbildung konnte bei Methylenblau nachgewiesen werden. Bei Methylengrün geht beim Belichten gleichzeitig die Nitrogruppe in die reaktionsfähige Form über (vgl. loc. cit.) und hat mithin das Bestreben (infolge der m-Stellung, siehe loc. cit.), die Bindung Amidogruppe-Kern zu lockern. Die Folge wird ein Gleichgewicht dieser beiden entgegengesetzten Bestrebungen sein, welchem Umstande der Farbstoff seine höhere Lichtechnheit gegenüber Methylenblau verdankt.

Auch die verschieden starke Absorption der einzelnen absorbierenden Gruppen eines Farbstoffes kann die photochemische Oxydation in andere Bahnen lenken als die der Dunkelreaktion. Enthält nämlich ein Farbstoff mehrere absorbierende Gruppen, so wird bei der photochemischen Oxydation der Sauerstoff mit derjenigen Gruppe in Reaktion treten, welche am kräftigsten absorbiert, deren Reaktionsfähigkeit also am meisten gesteigert ist, während im Dunkeln die am leitesten oxydable angegriffen wird.

Als Beispiel nenne ich Viktoriaviolett 4 BS und Echtaure-fuchsins B⁶⁾ bei denen im Licht Peroxydbildung an den Auxochromen stattfindet, im Dunkeln dagegen Spaltung an der Azogruppe eintritt. (Analog Punkt 3 bei der Chlorierung.)

4. Der Oxydationsverlauf kann ferner je nach der Beleuchtung ein ganz verschiedener sein; stets werden die Gruppen, welche bei der gegebenen Beleuchtung am stärksten absorbieren, auch am leitesten entweder selbst mit Sauerstoff in Reaktion treten oder benachbarte Wasserstoffatome lockern, die dann ihrerseits mit Sauerstoff reagieren können. Der Dunkelreaktion stehen also in diesem Falle ganz verschiedene Reaktionen im Lichte gegenüber⁷⁾ (analog Punkt 4 bei der Chlorierung). So findet bei der Belichtung von Malachitgrün mit kurzwelligen Strahlen hauptsächlich Carbinolbildung statt, während bei der Insolation mit langwelligem Lichte in erster Linie die Amidogruppe in Mitleidenschaft gezogen wird. Die hier stattfindenden Vorgänge habe ich früher⁸⁾ eingehend dargelegt, und es dürfte daher an dieser Stelle ein kurzer Hinweis genügen.

5. Da die Oxydation der Farbstoffe im Dunkeln eine schnell verlaufende Reaktion ist, die Zerstörung der Farbstoffe im Lichte dagegen eine langsam verlaufende, so können im letzteren Falle Substituenten, welche in o-Stellung zu den mit Sauerstoff in Reaktion tretenden Gruppen stehen, durch sterische Hinderung diese Reaktion hemmen oder unmöglich machen, während sie bei der schnell verlaufenden Dunkelreaktion ohne Einfluß sind (vgl. hierzu die Studien von V. Meyer über sterische Hinderung). Spezielle Untersuchungen liegen in dieser Richtung noch nicht vor; es ist auch schwierig, einen Entscheid zu treffen, ob es sich tat-

⁵⁾ Vgl. auch H. Suida, Wiener Monatshefte 1912, S. 911.

⁶⁾ J. prakt. Chem. 84, 601 (1911).

⁷⁾ Angew. Chem. 24, 1807 (1911); J. prakt. Chem. 84, 548 (1911).

⁸⁾ J. prakt. Chem. 84, 586 (1911).

⁴⁾ Loc. cit.

sächlich um sterische Hinderung handelt, oder ob die bessere Lichtechtheit auf die Änderung in den Bindungsverhältnissen zurückzuführen ist. Da in den von mir studierten Fällen letzteres wahrscheinlicher war, sehe ich an dieser Stelle davon ab, Beispiele anzuführen.

Diese 4 bzw. 5 Punkte, welche deutlich den großen Unterschied zwischen der Oxydation von Farbstoffen mittels oxydierender Agenzien im Dunkeln und der photochemischen Autoxydation erkennen lassen, machen es wahrscheinlich, daß man bei der Mehrzahl der Farbstoffe keinen Parallelismus zwischen Licht- und Dunkeloxydation finden wird. Eine Prüfungsmethode der Lichtechtheit von Färbungen oder Farblacken mittels Wasserstoffsuperoxyd oder Persulfat ist daher nicht angängig. Diese Tatsache war ja in der Praxis längst bekannt, um so weniger sollte daher eine schon vom theoretischen Standpunkte aus unzutreffende Methode von wissenschaftlicher Seite vorgeschlagen werden.

Über die Krystallisation reiner Aluminiumsalze aus eisenhaltigen Lösungen, sowie über die künstliche Darstellung des Halotrichits.

Von F. WIRTH.

(Eingeg. 17./12. 1912.)

Die Darstellung eisenfreien Aluminiumsulfates aus sauren Bauxitaufschläßen ist auch heute noch mit Schwierigkeiten verbunden. Durch Krystallisation der eisenhaltigen Lauge kann man niemals das Eisen gänzlich vom Aluminium trennen. Will man daher eine technisch vollkommen eisenfreie schwefelsaure Tonerde herstellen, so muß das Eisen auf chemischem Wege beseitigt werden¹⁾. Man ermittelt die vorhandene Menge Eisen, gibt die berechnete Menge Chlorkalklösung zu und fällt alles Eisen mit Ferrocyankalium. Diese Fällung erfordert ein sehr genaues Arbeiten, ist aber notwendig, da manche Industrien, wie die Papierfabrikation, die Färberei, ein absolut eisenfreies Aluminiumsulfat verlangen.

Ich versuchte es nun, um die lästige Fällung zu vermeiden, durch einen Krystallisationsprozeß eisenfreies Aluminiumsulfat darzustellen, und zwar ließ ich die schwefelsaure Tonerde aus Lösungen, die das Eisen als Oxydulsalz enthielten, krystallisieren. Um eine genaue Übersicht über den Krystallisationsgang zu bekommen, bestimmte ich zunächst die Löslichkeitsverhältnisse des Aluminiumsulfates bei steigendem Gehalt von Ferrosulfat und umgekehrt. Auch legte ich die Existenzbedingungen des dabei auftretenden Doppelsalzes $\text{FeSO}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ fest.

I.

Die künstliche Darstellung des Halotrichits. Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung von Aluminiumsulfat und Ferrosulfat.

Das Ferroaluminumsulfat, $\text{FeSO}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, kommt in der Natur als Halotrichit oder sog. Federalau in weißen bis gelblichweißen seidenartig faserigen Krystallen vor, die an der Luft durch Oxydation dunkel bis erdig werden. Forchhammer fand ihn als vulkanische Efflorescens auf Island, Paterson²⁾ in Form weißer Krystallaggregate als Auswitterung auf Ziegeln, welche der Wirkung von schwefriger Säure ausgesetzt waren. Diese beiden Beobachtungen stimmen gut überein, da die Gasexhalationen der meisten Vulkane neben Wasserdampf und Kohlendioxyd viel schweflige Säure enthalten, die eine Oxydation des Eisenoxydulsalzes verhindern. Bevor sich das Doppelsalz bildet, müssen natürlich die beiden Komponenten auftreten. In der Tat konnte z. B. O. Hauser³⁾ die Sulfate des Eisens und Aluminiums an Zersetzung- und Sublimationsprodukten der afrikanischen Virunga-Vulkane nachweisen.

Klauber⁴⁾ stellte den Halotrichit synthetisch dar. Nach seinen Versuchen scheidet er sich nur bei Gegenwart von viel freier Schwefelsäure aus den gemischten Lösungen der beiden Komponenten in langen, seideglänzenden, zu

¹⁾ Geuther in Dammers „Chemische Technologie der Neuzeit“ I., S. 477.

²⁾ Chem. N. 72, 289.

³⁾ Wissenschaftliche Ergebnisse der Deutschen Zentral-Afrika-Expedition 1907—1908. Bd. 1. Lieferung 2.

⁴⁾ L. A. 14, 261.

Büschen vereinigten Nadeln ab, wenn man die Lösung in einer unglasierten Schale längere Zeit in der Wärme stehen läßt. Die Darstellung gelingt nach diesem Autor auf keine Weise, wenn wenig oder gar keine überschüssige Schwefelsäure vorhanden ist.

Das natürliche Vorkommen des Halotrichits beweist schon allein, daß die Angaben Klaubers nicht ganz richtig sein können, da in der Natur keine freie Schwefelsäure vorhanden ist. Bringt man gleiche Mengen gesättigter Ferrosulfat- und Aluminiumsulfatlösungen zusammen, so bleibt tatsächlich die Lösung ganz klar, solange man auch die Versuchsdauer ausdehnt. In 100 g einer gesättigten Lösung des Doppelsalzes sind nämlich, wie aus dem Diagramm ersichtlich, mehr Eisen und Aluminiumsulfat enthalten, als in je 50 g Flüssigkeit der gesättigten Lösung der einzelnen Komponenten enthalten sein kann. Beim Zusammengießen resultiert eine ungesättigte Lösung, so daß eine Krystallisation des Doppelsalzes unmöglich ist.

Bei Ausführung der Versuche, welche die Existenzbedingungen der drei möglichen Bodenkörper festlegen sollten, wurden folgende Beobachtungen gemacht.

1. Schüttelt man gleiche Mengen der gesättigten Sulfatlösungen mit festem Sulfat, so geht dies reichlich in Lösung. Die übersättigte Lösung bleibt je nach der Temperatur längere Zeit klar, und erst nach 2—3 Tagen ist die Ausfällung beendet. Bei Gegenwart freier Schwefelsäure ist die Krystallisationsgeschwindigkeit eine viel größere.

2. Da sich also Bildung und Abscheidung des Halotrichits nur langsam vollzieht, mußte auf Sättigung und Gleichgewicht besonders geachtet werden. Damit nicht durch Überkrustung eine Sättigung verhindert wird, wurden die sirupartigen Lösungen mit dem Bodenkörper gut durchgerührt, sobald die Doppelsalzbildung beendet erschien. Zur Bestimmung der Löslichkeit wurden die Gefäße zuerst bei 28—29° (also bei einer höheren als der Versuchstemperatur) längere Zeit geschüttelt, damit das Gleichgewicht von oben her erreicht wurde.

3. Eine teilweise Oxydation des Ferrosulfats wirkt natürlich störend auf das Gleichgewicht ein, da sich ja dann neue Moleküle in der Lösung bilden. Daß Ferro- und Ferrisalze chemisch miteinander unter Doppelsalzbildung reagieren, ist bekannt. Poomare⁵⁾ beschreibt ein Salz von der Zusammensetzung $\text{FeSO}_4\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$. Ferner ist von Abich⁶⁾ ein schwarzes Ferro-Ferrisulfat $3\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ beschrieben. In der Natur findet sich ein Doppelsalz $\text{FeSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ als Römerit⁷⁾ in braunen Krystallen. Der Römerit wurde von R. Schatzeyer⁸⁾ auf trocknem Wege dargestellt. Eine Darstellung des Minerals aus einer Ferro-Ferrisulfatlösung gelang bis jetzt nicht.

Um diese Fehlerquellen, welche eine teilweise Oxydation des Ferrosulfates in sich schließt, zu eliminieren, wählte ich folgende Versuchsanordnung:

Festes Aluminiumsulfat wurde mit ausgekochtem Wasser geschüttelt, und frisch mit Alkohol gefälltes Ferrosulfat in die Lösung eingetragen. Die Gefäße wurden sofort luftdicht verschlossen und in den Thermostaten gebracht. Nachstehende Tabelle bringt die erhaltenen Werte.

Lfd. Nr.	Bodenkörper	In 100 g Flüssigkeit sind bei 25° gelöst				In 100 g Flüssigkeit sind gel.	
		Al_2O_3 g	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ g	Fe_2O_3 g	FeSO_4 g	Mol. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Mol. FeSO_4
1	Aluminiumsulfat	8,303	27,82	—	—	0,8124	—
2	"	8,023	26,88	0,7897	1,502	0,785	0,0989
3	"	7,818	26,19	1,605	3,054	0,765	0,2010
4	Ferrosulfat . . .	—	—	12,01	22,84	—	1,503
5	"	1,740	5,826	10,39	19,76	0,1702	1,301
6	"	3,526	11,18	8,784	16,71	0,345	1,10
7	Aluminiumsulfat	7,420	24,86	3,010	5,727	0,726	0,377
8	und Ferroalumi-	7,348	24,62	3,074	5,849	0,719	0,385
9	niumsulfat	7,389	24,75	3,026	5,758	0,723	0,379
10	Ferrosulfat und	7,185	24,07	5,362	10,21	0,703	0,6715
11	Ferroaluminium- sulfat	7,215	24,17	5,541	10,542	0,706	0,6939

⁵⁾ Compt. rend. 18, 854 u. 892.

⁶⁾ Bihang Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1842, 5.

⁷⁾ Tschermak, A. W. 28, 272.

⁸⁾ Z. f. Kryst. u. Mineral. 37, 529 (1903).