

Die Abhängigkeit des Verschiebens von Färbungen am Licht von der Farbtiefe.

Von Dr.-Ing. H. SOMMER, Berlin-Dahlem.
Staatliches Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 17. November 1930.)

Bekanntlich verschieben helle Ausfärbungen am Licht rascher als dunkle Ausfärbungen des gleichen Farbstoffs auf dem gleichen Faserstoff. Die Abhängigkeit des Ausbleicheffekts von der Farbtiefe kann durch einen Vergleich nach dem Augenschein nur unvollkommen beurteilt werden; nachdem aber im Zießschen Stufenphotometer ein für die Farbmessung nach Ostwald besonders geeignetes optisches Instrument zur Verfügung steht, läßt sich sowohl die zeitliche Abhängigkeit des Verschiebens als auch diejenige der Farbtiefe messend verfolgen. Die mit Hilfe des Stufenphotometers für die unbelichtete und für die belichtete Färbung ermittelten Meßwerte für die einzelnen Farbelemente müssen für den Vergleich zu einer Maßzahl vereinigt werden, wobei zu berücksichtigen ist, daß sie die „Reiz“-Anteile der einzelnen Farbelemente darstellen, also nicht ohne weiteres mit der „Empfindung“ durch das Auge gleichzusetzen sind. Eine praktisch brauchbare Maßzahl für das Verschieben einer Färbung muß, dem psycho-physischen Gesetz von Fechner entsprechend, durch Kombination dieser Meßwerte in logarithmischer Ordnung einen Wert ergeben, der sich mit dem vom Auge empfundenen Ausbleichgrad deckt. Eine geeignete Grundlage bietet hierfür, sofern eine gegebenenfalls eintretende Farbtonverschiebung unberücksichtigt bleibt, die Auswertung der Wegstrecken des Ausbleichweges einer Färbung im psychologischen Farbdreieck, die eine Bestimmung des „Ausbleichgrades“ nach Ziersch¹⁾ oder der „Halbwertzeit des Verschiebens“ nach Jost und Flütsch²⁾ als Maßzahlen des Lichtechnheitsgrades gestattet.

Die Beurteilung der Lichtechnheit auf Grund optischer Messung erfordert eine strengere Regelung der Bedingungen der Lichtechnheitsprüfung als bisher. Insbesondere gilt dies für die Bestimmung der Belichtungszeit, für die sich grundsätzlich das von Krais³⁾ vorgeschlagene Viktoriablaupapier eignet. Die an verschiedenen Orten ermittelten „Ausbleichgrade“ bzw. „Halbwertzeiten“ ergeben vergleichbare Werte nur unter der Voraussetzung, daß dieses Belichtungspapier einheitlich hergestellt ist, und seine Eichung sich auf eine Zentralstelle bezieht. Eine solche Normung ist für Berlin-Dahlem durch sorgfältige, über ein Jahr sich erstreckende Messungen der Intensität des Sonnenlichts mit dem Viktoriablaupapier und durch Vergleich mit theoretisch berechneten Intensitätswerten für den Jahresverlauf der Sonnenstrahlung ausgeführt worden. Für den auf Grund der Meßergebnisse gewonnenen „Normalbleichstundenmaßstab“ ist eine Eichkurve aufgestellt worden, mit deren Hilfe das an einem beliebigen Ort belichtete Belichtungspapier durch Ausmessung mit dem Stufenphotometer in „Normalbleichstunden“ (bezogen auf Berlin-Dahlem), als praktischer Maßeinheit für die beim Belichtungsversuch wirksame Lichtmenge, ausgewertet werden kann⁴⁾.

¹⁾ Ziersch, Dissert. Dresden 1929. Haller u. Ziersch, Ztschr. angew. Chem. 43, 209 [1930].

²⁾ Jost u. Flütsch, Mellands Textilber. 1930, 296.

³⁾ Krais, Ztschr. angew. Chem. 24, 1302 [1911].

⁴⁾ Über diese Untersuchungen, die daraus abgeleiteten Grundlagen für eine einheitliche Normung der Versuchs-

Bei Belichtungsversuchen mit Baumwoll- und Wollfärbungen⁴⁾ wurde gefunden, daß sich die Zeitabhängigkeit des Verschiebens einer Färbung am Sonnen- bzw. Tageslicht durch

$$A = n/\bar{t}$$

ausdrücken läßt, worin A = „Ausbleichgrad“ nach Ziersch, t = Zahl der zur Einwirkung gelangten „Normalbleichstunden“, n = „Ausbleichkoeffizient“ der Färbung bedeuten. Der „Ausbleichkoeffizient“ n ist eine von der Belichtungsdauer unabhängige Maßzahl für die Lichtechnheit einer Färbung; diese Maßzahl hat also den besonderen Vorteil, daß die für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse sonst erforderliche Einhaltung einer bestimmten Zahl von „Normalbleichstunden“ nicht nötig ist. Die „Halbwertzeit“, als anschauliches Maß für die Lebensdauer einer Färbung, kann aus der angegebenen Beziehung berechnet werden; ihre direkte Bestimmung wäre wegen der in den meisten Fällen erforderlichen sehr langen Belichtungszeiten bei der praktischen Lichtechnheit undurchführbar. Es sei noch erwähnt, daß sich mit Hilfe des „Ausbleichkoeffizienten“ einer einmal geeichten Färbung aus dem jeweiligen „Ausbleichgrad“ die zur Einwirkung gelangten „Normalbleichstunden“ bestimmen lassen; für die Messung der Belichtungszeit läßt sich demnach das Kraissche Viktoriablaupapier vorteilhaft durch eine weniger lichtempfindliche Färbung ersetzen. Ebenso kann der „Ausbleichkoeffizient“ als Grundlage einer absoluten Normung der Lichtechnheitsgrade dienen, worüber an anderer Stelle berichtet werden wird.

Auf dieser Grundlage kann nun auch die Abhängigkeit des Lichtechnheitsgrades von der Farbtiefe bestimmt werden. Der „Ausbleichkoeffizient“ bezieht sich jeweils auf das geprüfte System Farbstoff-Faserstoff mit allen seinen charakteristischen Eigentümlichkeiten, wie z. B. Zustand des Faserstoffes (Faserart, Faserschädigung, Oberflächenbeschaffenheit), Zustand des Farbstoffes (Art, Menge, Dispersitätsgrad), Nebenbestandteilen (Appretur, Nachbehandlung, Schutzstoffe) usw. Werden alle diese Faktoren gleich gehalten und nur die Farbstoffmenge, also die Farbtiefe der Färbung variiert, so läßt sich aus den jeweiligen „Ausbleichkoeffizienten“ die Beziehung der Farbtiefe zur Lichtechnheit ableiten. Für die Versuche wurde ein rohweißer Wollstoff (Melton) mit Anthracenblau SSWG extra nach der üblichen Färbevorschrift so ausgefärbt, daß von der Faser in geometrischer Reihe fortschreitende Farbstoffmengen (0,25%, 0,5%, 1%, 2%, 4%, bezogen auf das Stoffgewicht) aufgenommen wurden. Die Eintragung der durch Ausmessung mit dem Stufenphotometer erhaltenen Meßwerte für Weißgehalt und Bezugshelligkeit (s. Tabelle) in das psychologische Farbdreieck ergibt den in Abb. 1 wiedergegebenen Färbeweg, der sich durch annähernde Gleichabständigkeit der Wegstrecken zwischen den einzelnen Farborten auszeichnet. Werden die vom Nullpunkt auf der Grauachse (Weißgehalt = 70%) aus abgemessenen Wegstrecken W des wirklichen Färbeweges in Beziehung zur angewandten Farbstoffmenge f bedingungen bei der Lichtechnheitsprüfung und die absolute Normung der Lichtechnheitsgrade wird ausführlich in der Leipz. Monatschr. f. Textilind. berichtet.

gesetzt, so ergibt sich nach Abb. 2 eine lineare Abhängigkeit

$$W = a \cdot \log f + w;$$

im vorliegenden Falle bestimmt sich der „Färbe-koeffizient“ a zu $a = 179$ und der Wert w im Schnitt-

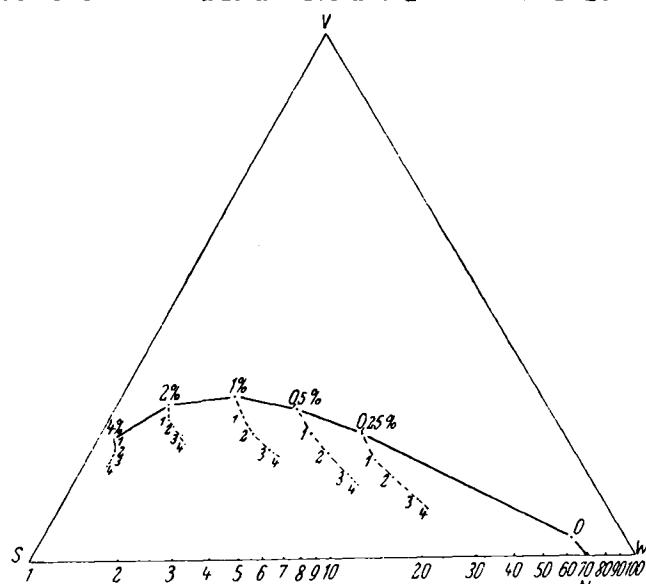


Abb. 1. Farbeweg (---) und Ausbleichweg (—) der Anthracenblau-SSWG-extra-Färbungen auf Wolle im psychologischen Farbdreieck (Belichtungsstufen):

- 1 = 14 Normalbleichstunden,
- 2 = 40 Normalbleichstunden,
- 3 = 92 Normalbleichstunden,
- 4 = 125 Normalbleichstunden.

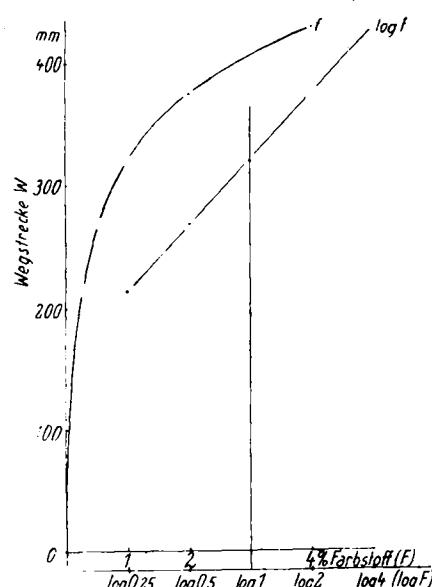


Abb. 2. Beziehung zwischen Farbstoffmenge f und Wegstrecke W im psychologischen Farbdreieck bei der Anthracenblau-SSWG-extra-Färbung auf Wolle.

punkt der Geraden mit der Ordinatenachse (= log 1) zu $w = 320$. Der besseren Vergleichbarkeit mit Farbtiefenreihen anderer Farbstoffe wegen werden die Wegstreckenwerte zweckmäßig durch ihre Verhältniswerte B ersetzt, bezogen auf den gleich 100 gesetzten Färbeweg der 1%igen Ausfärbung; es ergibt sich dann entsprechend

$$B = a_1 \cdot \log f + b,$$

worin sich die Werte $a_1 = 55,9$ und $b = 100$ bestimmen. Ist der „Färbe-koeffizient“ a und der Wert w für eine Anfärbsreihe bekannt, so ist die einer bestimmten Wegstrecke zukommende Farbstoffmenge

$$f = 10^{\frac{W-w}{a}} = e^{\frac{W-w}{a \cdot M}}$$

(M = Modul der dekadischen Logarithmen). Die Differenz zweier den Farbstoffmengen f_0 und f_1 entsprechenden Wegstrecken W_0 und W_1 ergibt für die Wegdifferenz W_x die Gleichung

$$W_x = W_1 - W_0 = a (\log f_1 - \log f_0),$$

aus welcher sich

$$f_1 = f_0 \cdot 10^{\frac{W_x}{a}} = f_0 \cdot e^{\frac{W_x}{a \cdot M}}$$

bestimmt. Diese Exponentialfunktion stellt, wenn man die Wegstrecken den Empfindungen und die Farbstoffmengen den Reizanteilen proportional setzt, den mathematischen Ausdruck des psycho-physischen Gesetzes von Fechner dar, dem sich also die hergestellte Anfärbsreihe fügt.

Die mit Anthracenblau in verschiedener Farbtiefe ausgefärbten Proben wurden, unter 45° geneigt und nach Süden gerichtet, gleichzeitig in einem mit ultraviolettdurchlässigen Gläsern abgedeckten Belichtungskasten im Sonnen- bzw. Tageslicht stufenweise belichtet; die jeweilige Belichtungsdauer wurde in „Normalbleichstunden“ bestimmt. Mit Hilfe der mit dem Stufenphotometer erhaltenen Meßwerte (s. Tabelle) wurden die

Ausführung % Farbstoff)	Belichtungsstufe ¹⁾	Stuhpo-Meßwerte		Wegstrecken im psychologischen Farbdreieck		Ausbleichgrad ¹⁾ A %	Ausbleichkoeffizient $n = \frac{A \%}{\sqrt{t}}$	Einzelwerte	Mittelwert	Halbwertzeit ²⁾ Normalbleich- stunden
		Weißgehalt w	Bezugs-hellig- keit h	W mm	Verhältniswert B ³⁾					
0	0	57,0	67,0	—	—	—	—	—	—	—
0,25	0	7,2	22,2	214	66,9	13,6	3,64	3,67	185	185
	1	9,3	22,0	29,2	—	23,3	3,68			
	2	11,5	23,2	49,8	—	—	—			
	3	15,0	25,0	76,0	35,5	3,70	—			
	4	16,9	25,8	87,5	40,9	3,66	—	—	—	—
0,5	0	4,1	15,2	268	83,7	—	—	2,62	365	365
	1	5,15	15,1	25,0	—	9,3	2,49			
	2	6,3	15,6	44,5	—	16,6	2,63			
	3	8,1	16,6	69,6	—	25,9	2,70			
	4	9,0	16,9	79,6	29,7	2,65	—	—	—	—
1,0	0	2,4	10,2	320	100,0	—	—	1,69	870	870
	1	2,85	9,9	19,5	—	6,1	1,63			
	2	3,25	9,9	34,0	—	1,6	1,68			
	3	3,95	10,3	53,0	—	16,6	1,73			
	4	4,3	10,5	61,5	19,2	1,72	—	—	—	—
2,0	0	1,5	5,9	375	117,2	—	—	0,61	6700	6700
	1	1,6	5,6	7,0	—	1,9	0,51			
	2	1,7	5,55	14,0	—	3,7	0,59			
	3	1,9	5,7	25,0	—	6,7	0,70			
	4	2,0	5,6	31,5	—	8,4	0,75	—	—	—
4,0	0	1,14	3,3	430	134,4	—	—	-0,46	11800	11800
	1	1,19	3,25	6,0	—	-1,4	-0,38			
	2	1,22	3,1	12,5	—	-2,9	-0,46			
	3	1,23	2,95	19,0	—	-4,4	-0,46			
	4	1,22	2,75	26,0	—	-6,05	-0,54	—	—	—

¹⁾ Bezogen auf das Stoffgewicht.

²⁾ Belichtungsverhältnisse im Belichtungskasten:

	Normalbleich-stunden t	Durchschnittswerte der 12 ^b -Messung für Temperatur °C	rel. Luftfeuchtigkeit %
Stufe 1	14,0	35	37
2	40,0	32,5	41
3	92,0	28,5	48,5
4	125,0	23	55

³⁾ Bezogen auf den Färbeweg der 1prozentigen Ausfärbung (320 mm = 100).

⁴⁾ Bezug auf den Färbeweg der betr. Ausfärbung bis zum Nullpunkt $w = 70^\circ$.

⁵⁾ Aus dem mittleren Ausbleichkoeffizienten berechnet.

Farborte der belichteten Färbungen für die einzelnen Belichtungsstufen im psychologischen Farbdreieck eingetragen (Abb. 1). Die Ausbleichwege zeigen, der Beurteilung nach dem Augenschein entsprechend, bei den 0,25–2%igen Ausfärbungen ein Hellerwerden, bei der 4%igen Ausfärbung dagegen ein Dunklerwerden an, wie man dies bei tief ausgefärbten Färbungen beim Belichten mitunter beobachten kann. Dementsprechend muß der für die 4%ige Ausfärbung berechnete „Aus-

bleichgrad“ A, der bei allen Ausfärbungen auf die jeweils zugehörige Wegstrecke des Färbeweges W bezogen worden ist, sinngemäß mit einem — Vorzeichen versehen werden, was sich bei der nachfolgend aufgezeigten Gesetzmäßigkeit als durchaus folgerichtig erwiesen hat. Für die gleiche Belichtungszeit t ergibt sich nach Abb. 3 eine lineare Beziehung zwischen „Ausbleichgrad“ A, der bei den hellen Ausfärbungen größer ist als bei den dunklen, und der Farbstoffmenge f der Ausfärbung in der Form

$$A = m (\log c - \log f),$$

in welcher der „Belichtungszeitkoeffizient“ m für jede Belichtungszeit verschieden ist, während die Farbstoff-

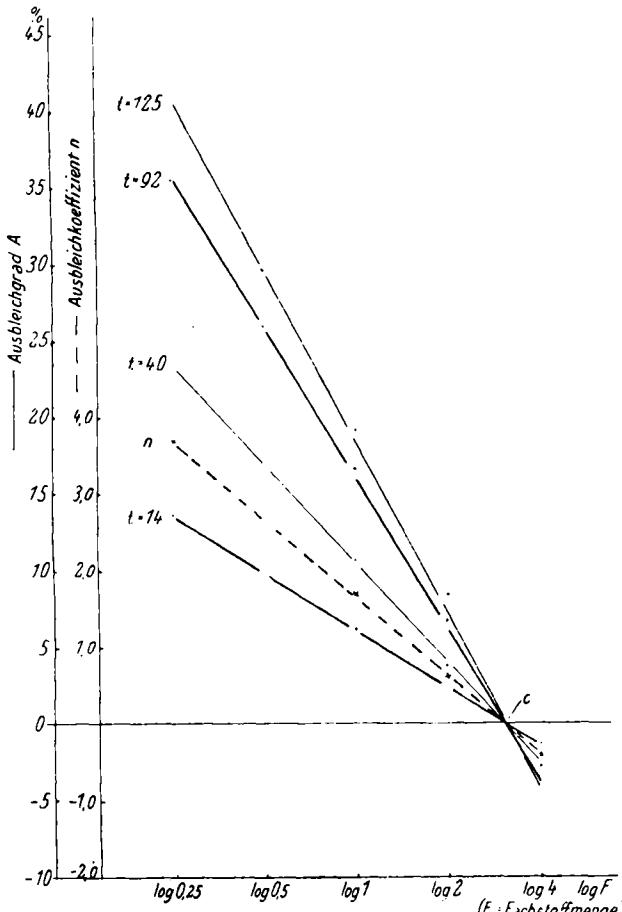


Abb. 3. Abhängigkeit des Ausbleichgrades A (—) und des Ausbleichkoeffizienten n (---) von der Farbtiefe der Färbung (Anthracenblau SSWG-extra auf Wolle).

menge c — im vorliegenden Falle $c = 3,0\%$ — eine von der Belichtungsdauer unabhängige Konstante darstellt. Die berechneten „Belichtungszeitkoeffizienten“ m für die Belichtungsstufe 1 2 3 4

$t = 14,0$	$40,0$	$92,0$	125	Normalbleichstunden
$m = 12,5$	$21,6$	$33,1$	$38,2$	"

stehen wiederum zur Belichtungsdauer t in einem konstanten Verhältnis (Abb. 4)

$$\frac{m}{\sqrt{t}} = N,$$

und diese „Ausbleichkonstante“ N, die sich für das vorliegende Beispiel zu $N = 3,40$ berechnet, ist charakteristisch für das Verhalten des betreffenden Farbstoffs gegen Lichteinflüsse; sie ist unabhängig von der Farbtiefe, jedoch abhängig vom Substrat. Zu dem gleichen Ergebnis kommt man auch auf einem anderen Wege; die Berechnung der „Ausbleichkoeffizienten“ n auf Grund der Zeitabhängigkeit des Verschießens

$$n = \frac{A}{\sqrt{t}},$$

die durch die graphische Darstellung in Abb. 4 auch für verschiedene Farbtiefen bestätigt wird, ergibt für die Farbtiefenreihe Werte, die zur Farbstoffmenge f der Ausfärbung nach

$$n = N (\log c - \log f)$$

in Beziehung stehen (Abb. 3). Hierbei ist im vorliegenden Falle in Übereinstimmung mit der obigen Berechnung wiederum $c = 3,0\%$ und $N = 3,40$.

Werden die Beziehungen zusammengefaßt, die sich für die Abhängigkeit des „Ausbleichgrades“ von der Belichtungsdauer und der Farbtiefe der Ausfärbung

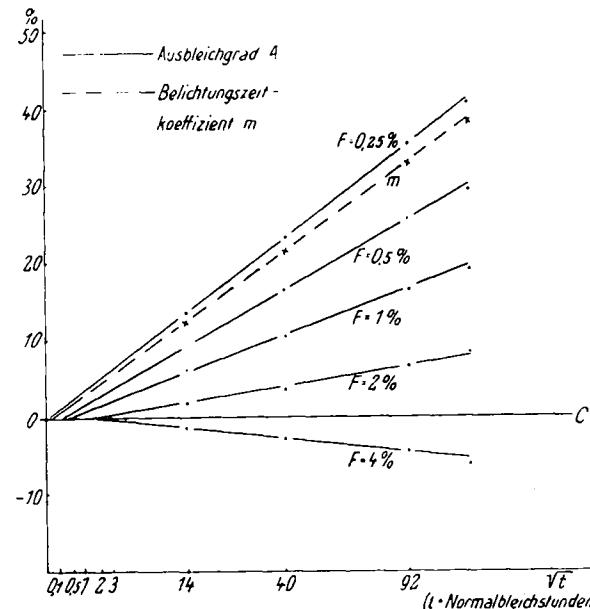


Abb. 4. Abhängigkeit des Ausbleichgrades A (—) und des Belichtungszeitkoeffizienten m (---) von der Belichtungszeit (Anthracenblau SSWG-extra auf Wolle).

ergeben, so gelangt man zu einem das Verhalten sämtlicher Ausfärbungen eines Farbstoffs auf einem bestimmten Substrat, d. h. in allen Farbtiefen, beim Belichten wiedergebenden Ausdruck

$$A = N \sqrt{t} (\log c - \log f).$$

Praktisch läßt sich also durch Belichtungsversuche mit nur zwei verschiedenen tiefen Ausfärbungen eines Farbstoffs die „Ausbleichkonstante“ N und die Farbstoffmengenkonstante c bestimmen, und mit Hilfe dieser Werte die Lichtechtheitseigenschaften aller übrigen Ausfärbungen des gleichen Farbstoffs auf demselben Substrat in allen Farbtiefen voraussagen. Bemerkenswert ist hierbei, daß es eine der Farbstoffmenge c (Abb. 3 und 4)

$$c = f \cdot 10^{\frac{A}{N \sqrt{t}}} = f \cdot e^{\frac{A}{N \sqrt{t}}}$$

entsprechende Ausfärbung gibt, die offenbar kein merkliches Ausbleichen am Licht zeigt, bei der demnach der durch Lichtwirkung zerstörte Anteil des Farbstoffs durch in der Empfindung für das Auge gleiche Anteile des Abbauproduktes ersetzt wird. Diese optimale Farbstoffmenge ist natürlich für jeden Farbstoff verschieden groß, und man kann sich vorstellen, daß sie sich bei allen Farbstoffen wohl aus den Ergebnissen von Belichtungsversuchen mit verschiedenen Farbtiefen berechnen läßt, in vielen Fällen aber doch so groß ist, daß sie praktisch durch Färben gar nicht auf die Faser aufgebracht werden kann. In solchen Fällen, wo sie noch im Bereich des Ausfärbbaren liegt, ergibt sich für die Echtfärberei die Möglichkeit, auf Grund der angegebenen experimentellen Bestimmungen Färbungen herzustellen, die den höchsten Anforderungen an Lichtechtheit ent-

sprechen; dies dürfte z. B. bei jenen Farbstoffen zutreffen, von denen bekannt ist, daß ihre tiefsten Ausfärbungen beim Belichten dunkler werden.

Aus Abb. 4 ist ferner zu erkennen, daß das Ausbleichen der Färbungen anscheinend erst nach Erreichen eines bestimmten „Schwellenwertes“ einsetzt, der bei den dunkleren Ausfärbungen etwas höher liegt als bei den helleren Ausfärbungen. Dieser Schwellenwert ist, wenn er größere Werte erreicht, von Einfluß auf die Größe des berechneten „Ausbleichkoeffizienten“ n und der „Halbwertzeit“; im vorliegenden Falle ist er jedoch verhältnismäßig so klein, daß er bei der Berechnung außer Betracht bleiben kann. Jedenfalls steht auch das Anwachsen des Schwellenwertes in Übereinstimmung damit, daß die dunkleren Ausfärbungen lichtechter sind als die hellen, daß also in gleicher Zeit bei dunklen Ausfärbungen relativ weniger von dem vorhandenen Farbstoff durch Lichteinflüsse zerstört wird als bei hellen. Barker, Hirst und Lambert⁵⁾ glauben auf Grund optischer Messung der Abnahme des vorherrschenden Farbtöns bei Färbungen verschiedener Farbtiefe darauf schließen zu können, daß bei gleicher Belichtungsduer gleiche Mengen Farbstoff unabhängig von der Farbtiefe zerstört werden. Es müßte demnach von der Annahme ausgegangen werden, daß die Meßwerte des vorherrschenden Farbtöns — die etwa dem Ostwaldschen Vollfarbengehalt entsprechen — der Farbstoffmenge proportional sind. Diese Annahme trifft jedoch bei den Anthracenblau-Ausfärbungen nicht zu, ebensowenig auch bei anderen hier untersuchten Färbungen, und es erscheint überhaupt zweifelhaft, ob man aus optischen Messungen auf die Menge des durch Licht zerstörten Farbstoffes schließen kann. Eine brauchbare Grundlage scheint auf den ersten Blick die Ausmessung der Wegstrecke des Verschiebens im psychologischen Farbdreieck abzugeben; unter der Voraussetzung, daß das Ausbleiben des Farbstoffs auf dem gleichen Wege wie das Anfärben vor sich geht, ist nach den vorher angegebenen Beziehungen die Farbstoffmenge f_0 der unbelichteten Färbung

$$f_0 = 10^{-\frac{W}{w}}$$

die nach dem Belichten noch vorhandene Farbstoffmenge f_t

$$f_t = f_0 \cdot 10^{-\frac{W_x}{w}}$$

so daß die dem Ausbleichweg W entsprechende Menge des zerstörten Farbstoffes f_x zu

$$f_x = f_0 - f_t = f_0 (1 - 10^{-\frac{W_x}{w}})$$

berechnet werden kann. Diese Voraussetzung ist jedoch im Falle der Anthracenblau-Ausfärbungen nicht erfüllt; neben der Abnahme der Farbstoffmenge, die auf dem Färbewege vor sich geht, bildet sich hier beim Belichten eine entsprechende Menge eines gefärbten Körpers, und der Ausbleichweg stellt mithin die Resultate des rückläufigen Färbeweges des verschwindenden und des unbekannten Färbeweges eines neu entstehenden farbigen Körpers dar. Die obige Berechnung kann daher nur dann zutreffend sein, wenn die Abbauprodukte des Farbstoffs farblos sind, d. h. Ausbleichweg und Färbeweg sich decken. Es ist trotzdem versucht worden, die Berechnung durchzuführen, in der Annahme, daß sich ungefähre Nährungswerte ergeben müssen; es zeigte sich hierbei, daß die in gleichen Belichtungszeiten zerstörte

Farbstoffmenge keine von der Farbtiefe abhängige Größe ist, sondern mit zunehmender Farbtiefe etwas größer wird. Dieser Befund ist nicht ganz unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, daß von der angewandten Lichtmenge ein Teil auf den Farbstoff, der andere auf den Faserstoff einwirkt. In der obersten Schicht, der Oberfläche der Färbung, an welcher die Einwirkung mit ungeschwächter Lichtintensität erfolgt, muß also der Anteil der auf den Farbstoff entfallenden Lichtmenge bei den dunkleren Färbungen infolge der dichten Verteilung des Farbstoffs etwas größer sein als bei den helleren Färbungen und dementsprechend auch etwas mehr Farbstoff in der gleichen Zeit zerstört werden. Auf die darunterliegenden Farbstoffsichten wirkt im Verlauf der weiteren Belichtung eine mit der Zunahme der darüberliegenden, bereits zerstörten Farbstoffsichten und ihrer Absorption der wirksamen Strahlen immer geringer werdende Lichtintensität ein; infolgedessen wird auch die Geschwindigkeit des Verschiebens mit zunehmender Belichtungszeit immer geringer. Hierbei bleibt der auf den Farbstoff entfallende Anteil der noch wirksamen Lichtintensität bei der gleichen Ausfärbung der gleiche, so daß also dem Faserstoff ein mit der Farbtiefe wachsender Lichtschutz gewährt wird. Über die Abhängigkeit dieses Lichtschutzes von der Farbtiefe ist bereits früher berichtet worden⁶⁾; da es sich bei den damaligen Versuchen um die gleichen Anthracenblau-Ausfärbungen handelte, die von Februar bis November 1925 im Freien belichtet und anschließend auf die eingetretene Festigkeitseinbuße des Gewebes geprüft worden sind, mögen hier vergleichshalber jene Ergebnisse wiedergegeben werden:

Farbstoffmenge der Ausfärbung $f_0 \%$	Zugfestigkeit nach dem Belichten ¹⁾ $P \%$	Licht- schutz ²⁾ $P_s \%$	durch Licht- wirkung zer- störte Farb- stoffmenge ³⁾ f_x
			f_x
ungefärbt	16,9	—	—
0,25	27,9	11,0	24
0,5	34,1	17,2	38
1,0	40,0	23,1	50
2,0	50,2	33,3	73
4,0	62,7	45,8	100

1) In % der Festigkeit vor dem Belichten.

2) Differenz der Festigkeitsprozente gegenüber der ungefärbten Probe.

3) Verhältniszahlen, bezogen auf die gleich 100 gesetzte Menge zerstörten Farbstoffes der 4%igen Ausfärbung.

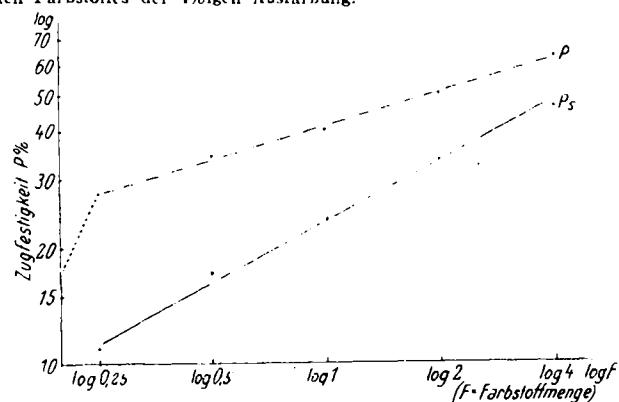


Abb. 5. Abhängigkeit der Gewebefestigkeit P nach dem Belichten und des Lichtschutzes P_s von der Farbtiefe (Anthracenblau SSWG extra auf Wolle).

Die hiernach berechnete Menge des in gleicher Zeit durch Lichtwirkung zerstörten Farbstoffs f_x , welche dem

⁵⁾ Barker, Hirst u. Lambert, Journ. Soc. Dyers Colourists 1927, 264.

⁶⁾ Leipz. Monatschr. f. Textilind. 1927, 158. Mitt. d. dtsh. Materialprüfungsanstalten, Sonderheft VI, S. 39 [1929].

dem Faserstoff erteilten Lichtschutz proportional ist und nach Abb. 5 zur Farbstoffmenge f_0 der Ausfärbung in einer Beziehung

$$f_x = a \cdot f_0 \quad n = 0,5 \quad a = 50$$

steht, ist also bei den dunklen Färbungen absolut größer, relativ aber geringer als bei den hellen und entspricht in ungefährer Annäherung den Verhältniswerten, die sich aus der Berechnung mit Hilfe des Ausgleichsweges im psychologischen Farbdreieck ergeben.

[A. 154.]

Schwefelderivate der Perrheniumsäure.

Von Dr. WILH. FEIT, Berlin-Zehlendorf.

Vorläufige Mitteilung.

(Eingeg. 2. Januar 1931.)

Das aus den stark sauren Lösungen der Perrhenate durch Schwefelwasserstoff gefällte Rheniumheptasulfid Re_2S_7 ist in Alkalischulfidlösungen unlöslich; Salze der Perrheniumsäure, in denen der Sauerstoff ganz oder teilweise durch Schwefel ersetzt ist, waren daher wenig wahrscheinlich.— I. und W. Noddack¹⁾ beobachteten, daß aus einer mit Ammoniak und Ammoniumpolysulfid versetzten Lösung von Perrheniumsäure zunächst nichts ausfällt, daß sich die Flüssigkeit aber beim Ansäubern vorübergehend tiefrosa färbt und alsdann graues, mit Schwefel gemischtes Sulfid fallen läßt. Aus dieser Beobachtung kann geschlossen werden, daß die stark gefärbte Lösung einer Sulfosäure wenigstens für kurze Zeit vorhanden gewesen ist. Es erschien daher erwünscht, einen Versuch zur Darstellung derartiger Verbindungen zu machen.

Eine bei 20° gesättigte Lösung von Kaliumperrhenat enthält, wie ich fand, genau 9 g Salz im Liter. Behandelt man eine derartige Lösung mit Schwefelwasserstoff, so zeigt die ursprünglich farblose Flüssigkeit nach etwa einer halben Stunde in dickerer Schicht einen gelblichen Schimmer, der sich nach einigen Stunden verstärkt, so daß die Flüssigkeit rein gelb erscheint. Als dann färbt sie sich nach Verlauf eines Tages so stark braun, daß sie in dickerer Schicht undurchsichtig ist. Nach 2—3 Tagen scheint die größte Tiefe der Färbung erreicht zu sein.

Für die Umwandlung von 9 g Kaliumperrhenat in das hypothetische Kaliumpersulfatenat KReS_4 würden 4,24 g Schwefelwasserstoff erforderlich sein. Da sich in einem Liter Wasser bei gewöhnlicher Temperatur etwa drei Liter, also 4,5 g Schwefelwasserstoff zu lösen vermögen, so ist bei einmaliger Sättigung eine vielleicht genügende Menge des Gases vorhanden; trotzdem wurde täglich noch einige Minuten lang eingeleitet.

Die so erhaltene dunkelbraune Lösung kann durch Kochen vom überschüssigen Schwefelwasserstoff befreit werden; inwiefern hierdurch eine Änderung in der Zusammensetzung der Flüssigkeit eintritt, habe ich noch nicht feststellen können.

Säuft man diese Lösung an, so trübt sie sich bald und entfärbt sich nach und nach unter Abscheidung von schwarzem Rheniumsulfid. Eine Rosafärbung wurde dabei nicht festgestellt. Die nicht angesäuerte Lösung gibt mit einer Anzahl von Metallsalzlösungen des Silbers, des Bleis, des Kupfers, des zweiwertigen Quecksilbers und des einwertigen Thalliums teils rein schwarze, teils sehr dunkelrotbraune Niederschläge, während sie durch Salze des Eisens, Nickels, Kobalts und Zinks nicht gefällt wird.

Ich versuchte nun zunächst, durch Konzentrieren der Lösung zu wohl definierten Salzen zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde sie bei etwa 35° verdampft, weil anzunehmen war, daß sie anhaltendes Kochen nicht

vertragen würde. Als noch etwa ein Fünftel des ursprünglichen Volumens vorhanden war, hatten sich braune Kristallchen abgeschieden. Dieselben erwiesen sich als Kaliumperrhenat mit einem sehr geringen Gehalte an geschwefelter Substanz. Durch Umkristallisieren wurde das Salz etwas heller, jedoch nicht völlig farblos. Hieraus ergab sich, daß einmal trotz längerer Einwirkung von überschüssigem Schwefelwasserstoff nicht die ganze Menge des Perrhenats in Sulfosalz umgewandelt worden war, anderseits zeigte der Isomorphismus eines der gebildeten Salze mit dem Kaliumperrhenat, daß in der Lösung aller Wahrscheinlichkeit nach Persulfatenat vorhanden waren, daß also eine Reduktion zu Sulforhenaten durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs nicht oder wenigstens nur zum Teil stattgefunden haben konnte. Eine Ausscheidung von Schwefel oder von Rheniumsulfid war auch bisher nicht beobachtet worden.

Bei weiterer Konzentration schied sich neben dem erwähnten, immer dunkler werdenden Salz meist noch ein dunkelbrauner Niederschlag ab, dessen Natur noch nicht festgestellt werden konnte. Möglicherweise handelt es sich um ein Sulfid des Rheniums oder um ein Gemenge eines solchen mit Schwefel. Schließlich trocknete die Lösung ohne weitere Kristallabscheidung zu einer dunkelbraunen, kaum hygrokopischen Masse ein, welche sich in Wasser mit dunkelbrauner Farbe klar löste und einen Gehalt von 14—15% Schwefel aufwies. Es lag also ein Gemisch von verschiedenen Salzen vor, und zwar vermutlich von KReO_3S , KReO_2S_2 , KReOS_3 und KReS_4 .

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Perrhenatlösungen würde demnach zu einem Gleichgewichtszustand führen, bei welchem neben unverändertem Kaliumperrhenat ein Gemenge von mindestens zwei der genannten Persulfatenate entsteht.

Da eine Trennung dieser außerordentlich löslichen Kaliumsalze nicht leicht möglich zu sein schien, wurde das Verhalten der dunklen Lösung zu Metallsalzen herangezogen, und zwar zunächst gegen Thallosalze, da deren Verhalten teils den Alkalischalten, teils den Schwermetallen ähnelt. Hierbei war zu berücksichtigen, daß Thalloperrhenat so schwer löslich ist, daß eine n-20-Thallosulfatlösung mit kalt gesättigter Kaliumperrhenatlösung nach kurzer Zeit eine kristallinische Fällung des Salzes gibt.

Die dunkelbraune Lösung wurde daher unter Umrühren nach und nach mit einer n-20-Thallosulfatlösung versetzt, bis die dunkle Farbe gerade verschwunden war; der sich hierbei abscheidende sehr dunkelbraune Niederschlag wurde abgesaugt, gewaschen und bei 35° getrocknet. Aus 1 l Lösung wurden etwa 3 g eines in zerriebenem Zustande schwarzen, schweren Pulvers erhalten. Eine Schwefelbestimmung ergab einen Gehalt von 23,94%, welcher auf die Formel TiReS_4 hinwies (ber. 24,71%). Da aber gewisse Metalloxyde und Metallsalze, z. B. die des Bleies, aus derartig sulfurierten Lösungen Schwefel wieder herausnehmen, so handelt es sich

¹⁾ I. u. W. Noddack, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 181, 18 [1929].