

Neuere Arbeiten über die Lichtwirkung auf Farbstoffe.

Von Dr. HANNS REIN, Bad Homburg.

(Eingeg. 16. Juni 1933.)

I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Mainkur, Frankfurt a. M.—Fechenheim.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 9. Juni 1933.

Belichtet man je eine Färbung von Chlorantinlichtrot 6 BL und Indanthrenbrillantviolett 3 B nebeneinander unter den verschiedensten geographischen und klimatischen Bedingungen, so wird sich folgendes Bild ergeben. Es ist in:

	Chlorantin- lichtrot 6 BL	Indanthrenbrillant- violett 3 B
Island	besser als	violett 3 B
Oslo	etwa gleich	"
New York	schlechter als	"
Mainkur, Frankfurt, Ludwigshafen	schlechter als	"
Höchst und Lever- kusen	etwa gleich	"

Ein derartiges Ergebnis steht im Widerspruch zu der Forderung, welche sich heute aus den gesteigerten Ansprüchen der Farbstoffverbraucher und der Entwicklung der Farbstofferzeugung ergibt, einer möglichst eindeutigen Klärung der Echtheitseigenschaften.

Widersprüche dieser Art und die Unzulänglichkeit der den heutigen Ansprüchen nicht mehr genügenden Prüfungsmethoden für die Normierung der Lichtechnik machten es erforderlich, zunächst alle Faktoren genau kennenzulernen, welche bei der Beurteilung der Lichtechnik bestimmd mitwirken.

Geht man von der Primärwirkung, der reinen Wechselwirkung zwischen Licht und Farbstoff, aus, so interessiert zunächst die Abhängigkeit der Lichtwirkung von der Wellenlänge des einwirkenden Lichtes. Zur Beantwortung dieser Frage ist es erforderlich, sich sowohl an das Grundprinzip des Farbstoffs schlechthin zu erinnern als auch daran, welches Licht überhaupt für die Zerstörung der Farbstoffe praktisch in Frage kommt.

Das Wesen des Farbstoffs besteht in optischer Hinsicht bekanntlich darin, daß er aus dem in seiner Gesamtheit weiß erscheinenden Sonnenlicht gewisse Wellenlängen absorbiert, so daß uns der in unser Auge gelangende restliche Anteil farbig erscheint. Als Licht, welches unter normalen Verhältnissen mit dem Farbstoff in Wechselwirkung tritt, kommt praktisch nur das Tages- bzw. Sonnenlicht in Frage. Sein Energie-

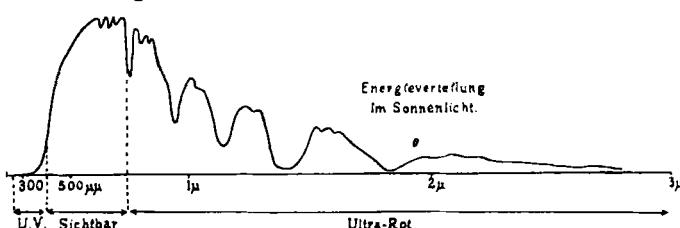
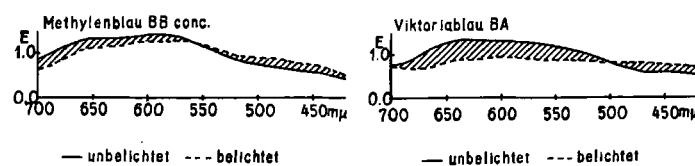


Abb. 1. Sonnenspektrum.

spektrum (Abb. 1) zeigt am übersichtlichsten, in welchem Ausmaß die einzelnen Wellenlängenbereiche überhaupt zur Verfügung stehen. Ultrarotes und sichtbares Licht sind verhältnismäßig reichlich vertreten, während im kurzwelligen Teil ein steiler Energieabfall zu beobachten ist. Die Wirkung dieser einzelnen Bereiche ergibt sich bei der Bestrahlung von Färbungen mit genau begrenzten Wellenlängengebieten.

Es genügen schon wenige Beispiele, um zu zeigen, daß selbst die langwelligsten Strahlen von 3000—670 m μ noch deutlich auf Farbstoffe einwirken können (Abb. 2). Dabei ist bemerkenswert, daß die Be-

Abb. 2. Einwirkung langwelliger Strahlung (670—3000 m μ) auf Farbstoffe.

strahlung mit Wellenlängen dieses Gebietes vielfach nicht ein Ausbleichen, sondern ein Dunklerwerden der Farbstoffe zur Folge hat, wie aus den Absorptionskurven der Färbung vor und nach Bestrahlung ersichtlich ist. (Die ausgezogenen Kurven entsprechen dem unbelichteten, die gestrichelten dem belichteten Farbstoff. Das schraffierte Feld stellt den durch die Lichtwirkung veränderten Anteil dar.)

Bestrahlung ausschließlich mit sichtbarem Licht (670—400 m μ), sowohl in seiner Gesamtheit als auch mit engeren Wellenlängengebieten, mit rotem (670—610 m μ), grünem (640—520 m μ) und blau-violettem (500—400 m μ) Licht, beweist die starke ausbleichende Wirkung dieses für das Wesen der Farbstoffe ganz besonders wichtigen Spektralbereiches. Werden dabei Farbstoffe ausgewählt, deren Absorptionsgebiete über das ganze sichtbare Spektrum verteilt liegen, im vorliegenden Falle Methylenblau BGX, Astraphloxin FF

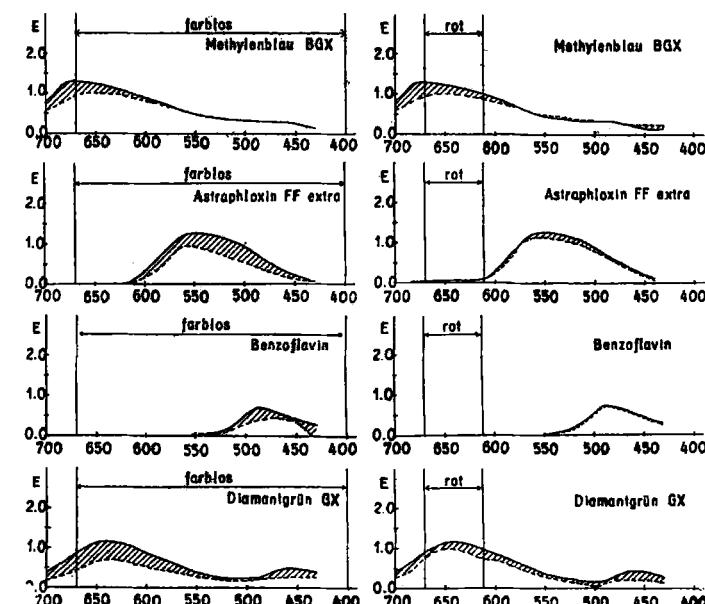


Abb. 3. Einwirkung von Licht verschiedener Wellenlänge auf Farbstoffe.

extra, Benzoflavin und Diamantgrün GX (Abb. 3 und 4), so ist einwandfrei zu erkennen, daß unter gleichen Belichtungsbedingungen jeweils dann maximale Einwirkung

des Lichtes stattfindet, wenn Absorption des Farbstoffes und einwirkendes Licht hinsichtlich ihrer Wellenlänge möglichst weitgehend zusammenfallen.

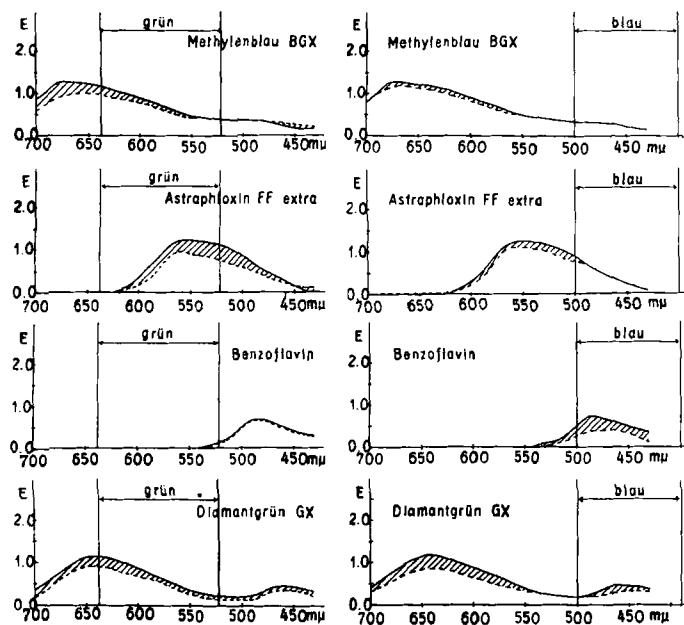


Abb. 4. Einwirkung von Licht verschiedener Wellenlänge auf Farbstoffe.

Vergleicht man dieselben Farbstoffe, welche für die Versuche mit sichtbarem Licht herangezogen wurden, hinsichtlich ihrer Absorption im Ultraviolett, so findet man auch in diesem Gebiet starke Absorptionsbanden (Abb. 5). Jedoch liegt nur ein Teil derselben noch im

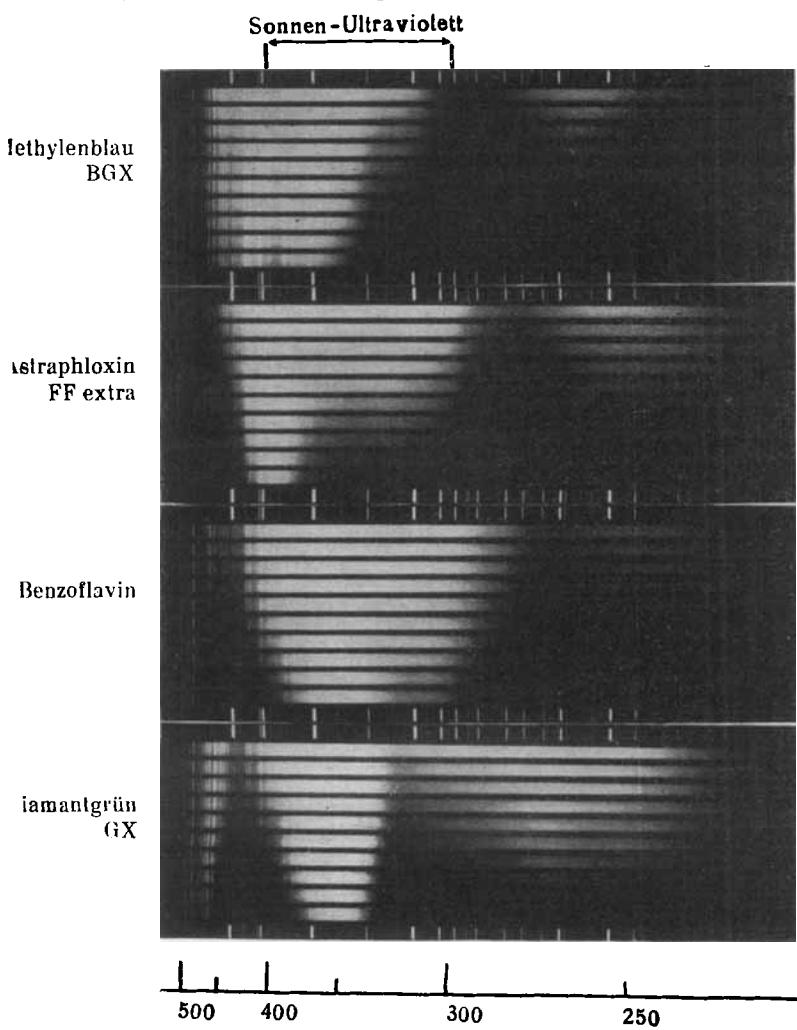


Abb. 5. Absorption von Farbstoffen im Ultraviolett.

Strahlungsbereich der Sonne, und von diesem wäre natürlich eine zerstörende Wirkung zu erwarten. Belichtet man aber die bekannten Färbungen nebeneinander sowohl mit der gesamten Sonnenstrahlung (hinter Quarz) als auch mit Sonnenlicht, dem das kurzwellige Sonnen-ultraviolett fehlt (hinter Glas), so zeigt sich, daß die Lichtabsorption dieser kurzweligen Absorptionsbanden gar nicht in dem Maße zur Geltung kommt, wie man vielfach annimmt. Wie bereits erwähnt, fällt das Energie-

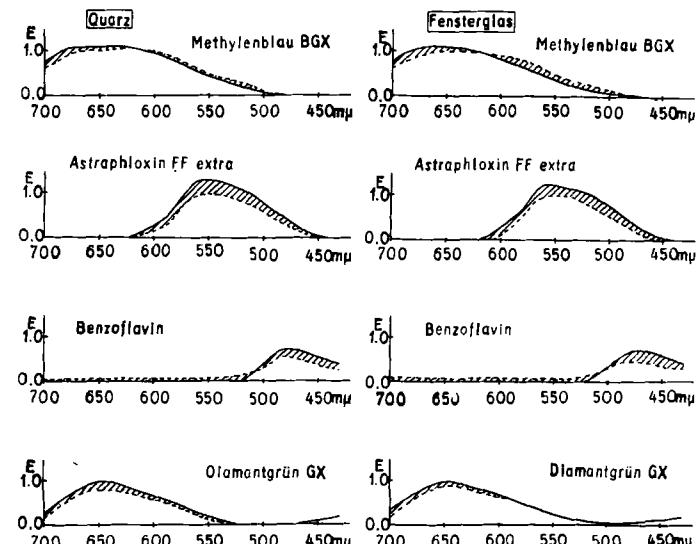


Abb. 6. Wirkung des Sonnenlichtes hinter Quarz und Fensterglas gleicher Stärke.

spektrum der Sonne hier sehr steil ab, so daß im Vergleich zu den anderen Bereichen nur eine verhältnismäßig geringe zusätzliche Lichtaufnahme stattfindet. Dementsprechend ist auch keine wesentliche Veränderung der Lichtwirkung zu beobachten (Abb. 6), da die zerstörende Wirkung hauptsächlich durch die reichlich vorhandene sichtbare Strahlung hervorgerufen wird.

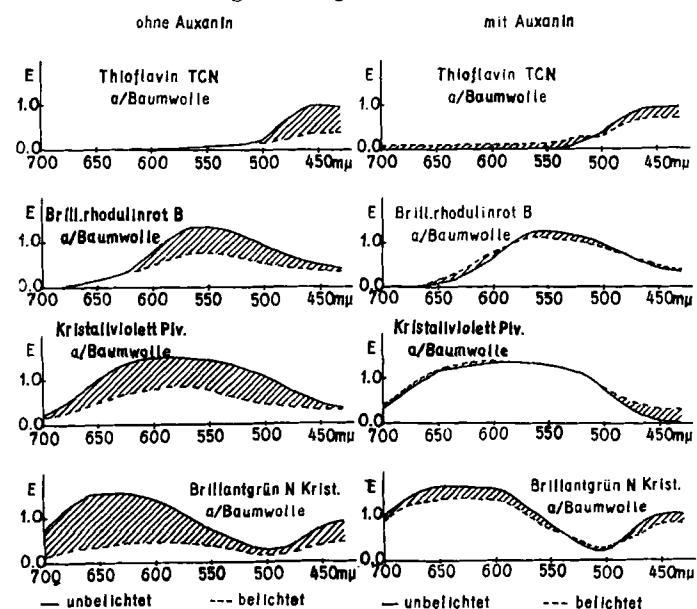


Abb. 7. Verbesserung der Lichtechnik durch Auxanin B.

Anders liegen natürlich die Verhältnisse bei U.V.-absorbierenden farblosen bzw. weißen und gelben Körpern, wie Filmen, ungefärbten Faserstoffen, weißen Pigmenten und einigen gelben Farbstoffen, deren Absorption ausschließlich oder doch wenigstens zum größten Teil im Sonnenultraviolett liegt. Bei diesen Körpern muß sich natürlich gegenüber der Bestrahlung mit Licht ohne U. V. ein wesentlicher Unterschied bemerkbar machen.

Wenn die Lichtwirkung mit dem Wesen der Farbstoffe, Licht zu absorbieren, im engsten Zusammenhang steht, so erhebt sich die Frage, wie es überhaupt möglich ist, daß Farbstoffe gleicher Nuance verschiedene Echtheit aufweisen. Handelt es sich dabei um optische oder rein chemische Differenzen, d. h., wird im Falle der besseren Lichtechnheit weniger Licht durch das Farbstoff-Molekül aufgenommen oder das aufgenommene Licht in ge-

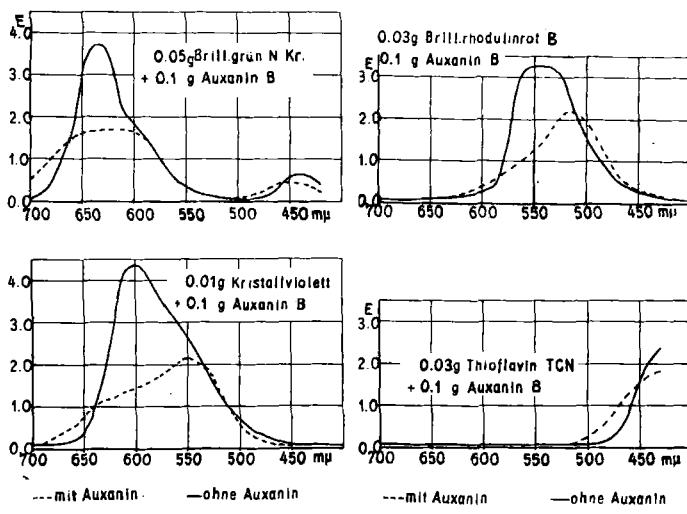


Abb. 8.

rigerem Maße zur chemischen Reaktion, zur Zerstörung des Farbstoffes, ausgenützt? Für die Klärung dieser Frage schien die Wirkung gewisser lichtechnheitsverbessernder Körper besonders geeignet. Es sei nur an die Wirkung des unter der Bezeichnung Auxanin B im Handel befindlichen Produktes erinnert, welches eine ganz beträchtliche Erhöhung der Lichtechnheit basischer Farbstoffe herbeiführt (Abb. 7). Dieses Versuchsmaterial verdient insfern besondere Beachtung, als es gestattet, an ein und

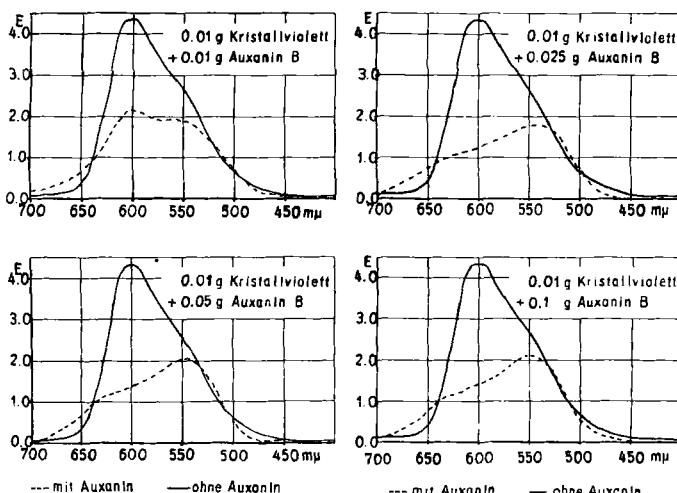


Abb. 9. Veränderung der Absorption durch Auxanin.

demselben Farbstoffmolekül je nach Behandlung geringere oder größere Lichtechnheit zu beobachten. Das Absorptionsspektrum gleichmolekularer Farbstofflösungen mit und ohne Auxaninzusatz zeigt bei exaktem quantitativen Vergleich deutliche Unterschiede (Abb. 8). Das Hinzutreten des Auxanins bedingt eine wesentliche Erniedrigung der Extinktion, d. h. eine geringere Lichtaufnahme durch das einzelne Molekül. Mehr oder weniger stark findet dabei eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach kürzeren Wellenlängen statt, was bei genauer Analyse als Verschiebung zugunsten der kürzerwelligen Ab-

sorptionsbande zu erkennen ist (Abb. 9). (Es ist zu beachten, daß die vorliegende unsymmetrische Absorptionskurve des Kristallvioleths aus zwei überlagerten Absorptionsbanden besteht.) Daß es sich wirklich um eine Änderung der molekularen Extinktion und nicht um eine Verringerung der Zahl der absorbierenden Mole-

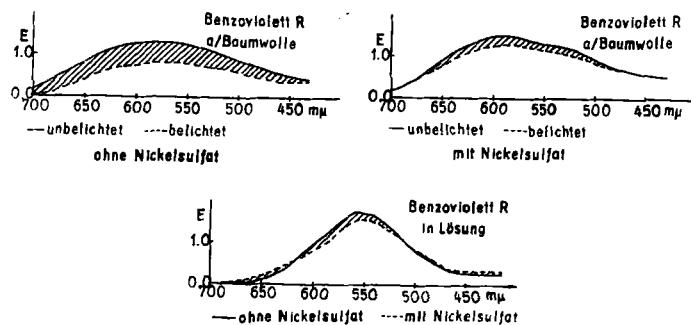


Abb. 10. Die Wirkung der Behandlung mit Ni-Sulfat.

küle handelt, geht daraus hervor, daß bei steigendem Auxaninzusatz nur die langwelligere der beiden Banden erheblich abnimmt.

Bei anderen, dem Färber bekannten Nachbehandlungsmethoden, welche eine Verbesserung der Lichtechn-

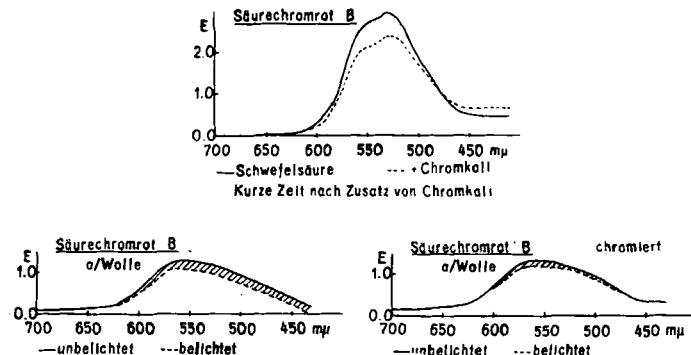


Abb. 11. Die Wirkung der Chromierung.

heit herbeiführen können, liegen die Verhältnisse ähnlich, so z. B. bei der Cu- bzw. Ni-Nachbehandlung substantiver Farbstoffe und der Chromierung. Der Übersichtlichkeit halber ist es zweckmäßig, für derartige Untersuchungen Farbstoffe heranzuziehen, welche bei der entsprechenden

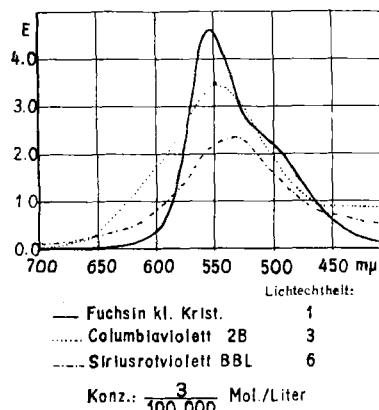


Abb. 12. Lichtbeständigkeit und molekulare Absorption.

Nachbehandlung keine wesentliche Farbtonänderung erleiden.

Wenn auch die Verbesserung der Lichtechnheit bei diesen beiden Nachbehandlungsmethoden nicht so ins Auge fällt wie bei der Auxanin-nachbehandlung basischer Farbstoffe, so ist doch sowohl durch die Wirkung des Ni-Sulfats (Abb. 10) als auch durch die Chromierung (Abb. 11) eine deutliche Abnahme der molekularen

Grenze des Sonnenlichtes

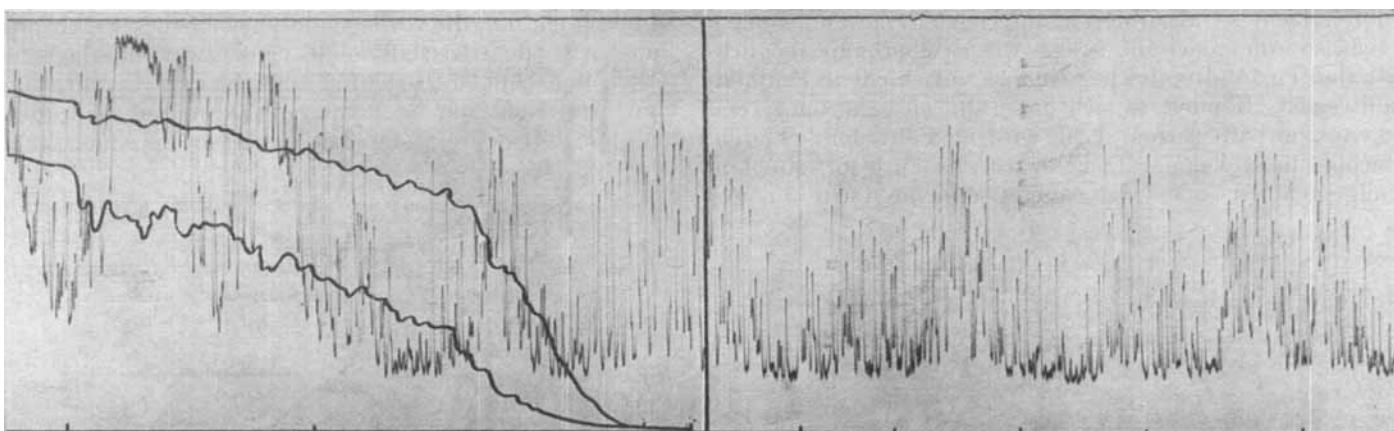


Abb. 13*).

Kandem-Bogenlichtsonne

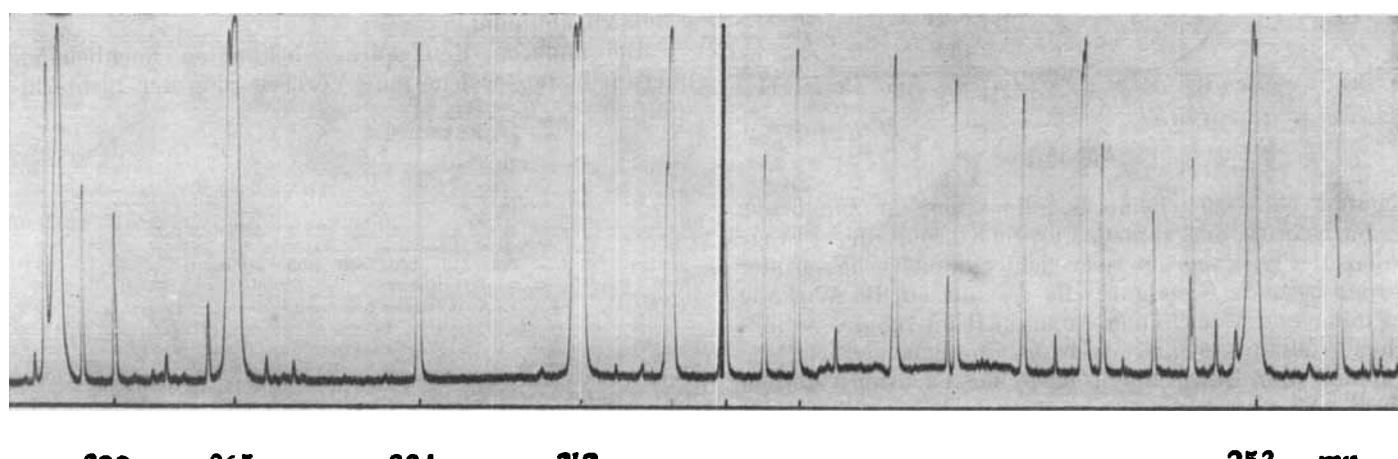


Abb. 13a.

390 365 334 313 253 m μ

Quecksilber-Licht

Extinktion zu beobachten. Diese Verhältnisse lassen vermuten, daß zum Teil auch bei Farbstoffen verschiedener Konstitution und Echtheit, aber gleicher Nuance die verschiedene Echtheit auf Unterschiede der molekularen Extinktion zurückzuführen ist. Einige willkürlich aus der großen Zahl der Farbstoffe herausgegriffene Beispiele bestätigen diese Vermutung (Abb. 12). Zunehmender Lichtechnheit entspricht in der vorliegenden Versuchsserie abnehmende molekulare Extinktion. Wieweit diese Verhältnisse jedoch durch andere Faktoren beeinflußt werden können, sei später erörtert.

Die Auswirkung der bisher erwähnten Ergebnisse der rein optischen Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Licht auf die praktischen Prüfungs- und Untersuchungsmethoden ergibt sich am besten beim Vergleich des Sonnenspektrums mit den Spektren künstlicher Lichtquellen (Abb. 13 und 13a). Die starke spektrale Abhängigkeit der Lichtwirkung einerseits und die erhebliche Abweichung der meisten künstlichen Lichtquellen vom Sonnenlicht andererseits verbietet von vornherein die Verwendung der handelsüblichen Lichtquellen für exakte Bewertung der Lichtechnheit. Ganz abgesehen davon, daß die spektrale Energieverteilung stark von der des Sonnen- bzw. Tages-

lichtes abweicht, emittieren diese vielfach Strahlen, welche im Sonnenlicht überhaupt nicht vorkommen.

Auch die Intensitätsverhältnisse bei der Belichtung von Färbungen sind, wenigstens wenn es sich um große Unterschiede handelt, nicht zu vernachlässigen. Während gewisse Farbstoffe bei kurzer, aber intensiver Bestrahlung stärker angegriffen werden als bei entsprechend langer schwächerer Bestrahlung, zeigen wieder andere bei Intensivbestrahlung geringeren Angriff (Abb. 14).

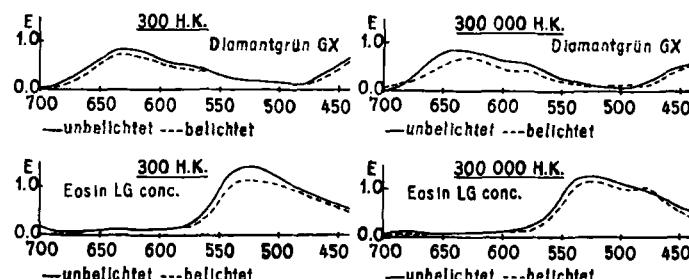


Abb. 14. Einfluß der Lichtintensität.

Dieses Verhalten dürfte in erster Linie auf die Feuchtigkeits- bzw. Sauerstoffwirkung zurückzuführen sein.

Wie groß allgemein der Einfluß gerade dieser beiden Faktoren auf die Lichtechnheit sein kann, ergeben die Kurven (Abb. 15). Daß man andererseits praktisch mit nicht unerheblichen Feuchtigkeitsunterschieden selbst

*) Die zwei in die Photometerkurve eingezeichneten Kurven stellen den entsprechenden kurzweligen Anteil des Sonnenlichtes bei verschiedenem Sonnenstand dar.

innerhalb Deutschlands rechnen muß, geht am besten aus folgenden Zahlen hervor:

Monatlicher Durchschnitt der relativen Feuchtigkeit, gemessen täglich 14 Uhr im Freien (Schatten).

	Borkum	Hamburg	Aachen	Berlin	Ffm.
	%	%	%	%	%
Januar	97	85	91	80	90
Februar	94	77	80	69	78
März	91	67	79	58	71
April	89	67	78	59	65
Mai	84	60	67	51	52
Juni	84	66	75	57	58
Juli	84	63	77	54	66
August	86	67	74	60	62
September	86	67	79	56	67
Oktober	88	75	76	64	64
November	88	87	82	75	78
Dezember	93	93	81	79	78

Alle diese Einflüsse zeigen die leichte Beeinflußbarkeit der Lichtechnik durch die verschiedensten Faktoren und erklären die zu Anfang erwähnten widersprechenden Belichtungsresultate. Sie beweisen weiterhin, daß eine einwandfreie Prüfung und vor allem Normierung der Lichtechnik nur unter genau festgelegten Bedingungen und vor allem mit einem unveränderlichen, unabdingigen Maßstab möglich ist.

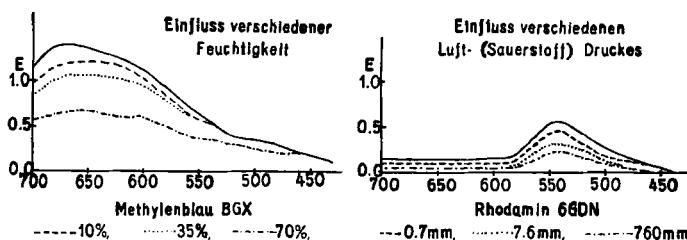


Abb. 15. Beeinflussung der Lichtechnik durch verschiedene Faktoren.

Es ist das Verdienst der Deutschen Echtheitskommission, daß sie bereits vor etwa 20 Jahren die ersten Vorschriften für Prüfung und Normierung von Färbungen herausgab. Die Entwicklung der Farbstofftechnik und nicht zuletzt die immer größere Bedeutung erlangende Anwendung von Mischgeweben verschiedenster Art machten eine Revision dieser Vorschriften erforderlich. Vor allem galt es, im Gegensatz zu den früheren Prüfungsvorschriften, für Färbungen auf den verschiedenen Faserarten einen einheitlichen und dazu von äußeren Bedingungen möglichst unabhängigen Maßstab zu finden.

In Zusammenarbeit mit den Herren Dr. C. E. Müller (Hoechst), Dr. P. Rabe (Leverkusen) und Dr. Schwen (Ludwigshafen) wurden eingehende Versuche der verschiedensten Art gemacht, einen derartigen Maßstab zu finden und neue Normierungsvorschriften auszuarbeiten. Es sei an dieser Stelle nur das Endergebnis dieser Arbeiten erwähnt, welches von der Deutschen Echtheitskommission übernommen wurde.

Als bester Maßstab erwies sich eine Serie von acht besonders ausgewählten Wollfärbungen abgestufter Echtheit. Dieser Maßstab dient lediglich — analog einem Aktinometer — zur Feststellung der zur Einwirkung gelangenden Lichtmenge. Es werden also neben ihm die zu prüfenden Färbungen jeglicher Faserart und Farbstärke belichtet, da ja nicht der Farbstoff, sondern die Färbung normiert werden soll.

Belichtung an den verschiedensten Stationen der Erde hat den Vorzug einer solchen Wollskala als Maßstab bewiesen. Die Kurvenbilder 16 und 17 zeigen einige

Beispiele für die Unabhängigkeit von Wollfärbungen unter den verschiedensten klimatischen Bedingungen (Belichtungen in Assuan und Bombay). Während bei Baumwollfärbungen nicht einmal der relative Angriffs-

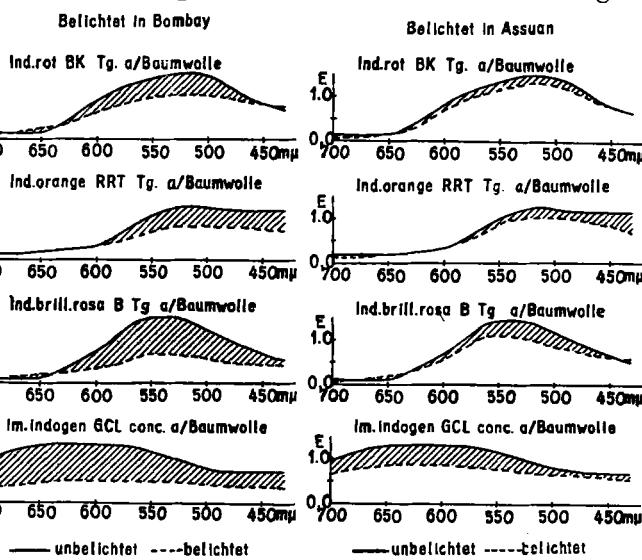


Abb. 16. Klimatische Einflüsse auf Baumwollfärbungen.

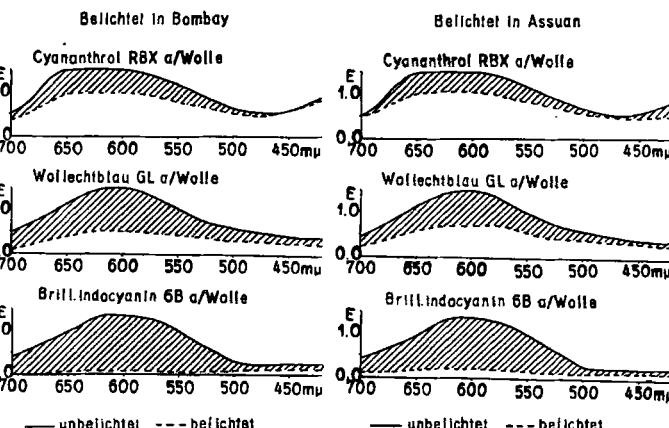


Abb. 17. Klimatische Einflüsse auf Wollfärbungen.

grad innerhalb einer Serie von Färbungen unter verschiedenen Bedingungen gleich bleibt (Abb. 16), ergibt sich für Wollfärbungen, welche natürlich entsprechend ausgewählt sein müssen, sowohl hinsichtlich relativen

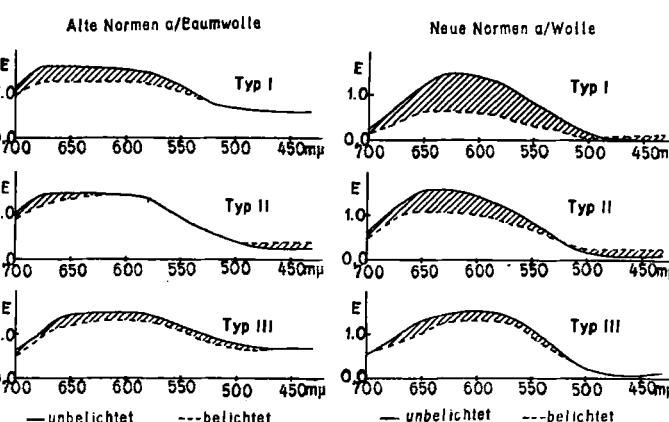


Abb. 18. Alte und neue Lichtechnitstypen.

als auch absoluten Angriffsgrades sehr gute Übereinstimmung (Abb. 17). Eine weitere Probe vom Verhalten dieser neuen Typskala im Vergleich zu den bisherigen Baumwolltypen gibt Abb. 18, aus der die gute Abstufung der ersten drei Typen beider Serien ersichtlich ist. [A. 97.]