gestreckte (ca. 10 cm lange) dünne Wasserstoffflamme, wie man sie mit sehr fein ausgezogenen Glasspitzen oder mittels der käuflichen Lötrohrspitzen erhält, unter denen man eine mit sehr feiner Öffnung auswählt und durch Ausblasen vor jedem Versuch von Staubteilchen befreit.

Gegen meine a. a. O. gebrauchte Wendung »Über das Auftreten von Ozon in der Flamme liegen eine Reihe älterer, mehr oder weniger zweifelhafter Angaben vor« legt O. Loew¹⁾ »entschieden Protest ein«, da er »zuerst jene Beobachtung gemacht und außer allen Zweifel gestellt« habe. Meine Bemerkung, mit der ich übrigens nicht speziell die Angaben Loews von 1870 meinte, ist nur eine kurz resümierende Wiedergabe des Eindrucks, den ich aus Äußerungen neuerer Autoren über jene Angaben gewonnen hatte²⁾. So schreibt 1906 Fr. Fischer in der von mir schon früher zitierten Arbeit, in der er ähnlich wie Loew Ozon beim Anblasen einer Flamme erhalten hat, unter Bezugnahme auf die gesamte, hier in Betracht kommende Literatur: »Vergleichende Betrachtung zeigt, daß der Nachweis des Ozons in keinem einzigen Falle in einwandfreier Weise geführt worden ist«. O. Loew hat diesen Satz auch jetzt noch ohne Widerspruch gelassen. Es ist mir daher unverständlich, warum er dann gegen mich polemisiert. Denn meine Versuche werden von Loews Prioritätsanspruch überhaupt in gar keiner Weise berührt; er wendet sich mit seiner Reklamation an die falsche Adresse.

116. Kurt Gebhard:

Bemerkung zu der Abhandlung von Hrn. F. Weigert über photochemische Erscheinungen an Farbstofflösungen.

(Eingegangen am 15. Februar 1910.)

Es ist sehr zu begrüßen, daß F. Weigert³⁾ auch an dieser Stelle auf die große Wichtigkeit hinweist, welche für die gesamte Textilindustrie die Frage nach der Ursache der Zerstörung von Farbstoffen durch Licht hat. Auch vom rein wissenschaftlichen Standpunkte aus dürfte eine Lösung des Problems erwünscht sein. So notwendig es ist, von den verschiedensten Seiten in dieses noch dunkle Gebiet einzudringen, so darf man doch bei Aufstellung einer neuen Theorie die bis jetzt feststehenden Tatsachen nicht außer acht lassen und muß zu ihnen Stellung nehmen.

¹⁾ Diese Berichte 42, 4218 [1909].

²⁾ F. Fischer, diese Berichte 39, 2560 [1906]; Clement, Wied. Ann. 14, 334 [1904]; Dissertation Göttingen 1904.

³⁾ Diese Berichte 43, 164 [1910].

Es ist von Chevreul¹⁾, Abney²⁾, Bolis³⁾ und vom Verfasser⁴⁾ einwandfrei nachgewiesen, daß in Abwesenheit von Sauerstoff die Farbstoffe nicht ausbleichen⁵⁾, daß ferner diese Reaktion durch Feuchtigkeit und in noch höherem Maße durch Alkalien beschleunigt wird, während Säuren verzögernd wirken⁶⁾.

Außerdem ist beim Verschleichen der Farbstoffe Sauerstoffverbrauch festgestellt⁷⁾, und die Ausbleichprodukte sind — soweit bis jetzt bekannt — als Oxydationsprodukte identifiziert worden⁸⁾.

Hinzu kommt noch, daß es mir jetzt auch experimentell gelungen ist, die erwarteten⁹⁾ primär entstehenden Farbstoff-peroxyde nachzuweisen. Ich werde demnächst hierüber an anderer Stelle im Anschluß an meine früheren Arbeiten berichten.

Weigert weist darauf hin, wie es auch kürzlich von O. N. Witt¹⁰⁾ geschehen ist, daß verschiedene Annahmen über die Vorgänge existieren, die beim Ausbleichen der Farbstoffe stattfinden. Während der größte Teil der Forscher das Ausbleichen auf Grund der angeführten Tatsachen für einen Oxydationsvorgang hält, glaubt Vogel¹¹⁾ es mit einem Reduktionsvorgang zu tun zu haben. Hierauf ist zu erwidern, daß die Vogelschen Resultate sich bei der Nachprüfung¹²⁾ als nicht richtig erwiesen. Welche anderen Gründe noch gegen die Annahme einer Reduktion sprechen, habe ich a. O.¹³⁾ genauer dargelegt.

1) Dinglers Polytechn. Journ. 1837, 65.

2) Phot. News 1889, 349.

3) L'Industria Tessile e Tintoria 1908, 7; Rev. mat. col. 1908, 100; Färber-Ztg. 1909, 14, 224 (ausführliches Referat).

4) Diesbezügliche Versuche werden demnächst veröffentlicht; vergl. auch Note 6.

5) Da in Gegenwart von Sauerstoff beim Ausbleichen häufig Hydrolyse eintritt, ist es nicht ausgeschlossen, daß auch in Abwesenheit von Sauerstoff Hydrolyse eintreten kann. In letzterem Fall geht die Hydrolyse aber von selbst im Dunkeln zurück oder man kann sie durch geeignete Zusätze zurückdrängen und so den Farbstoff regenerieren. Meist hängt die Hydrolyse innig mit dem Autoxydationsvorgang zusammen; so ist eine alkalische Alizarinlösung, die in Gegenwart von Sauerstoff sehr lichtempfindlich ist und Hydrolyse zeigt, im Vakuum bei lang andauernder intensiver Belichtung, selbst bei gleichzeitiger Erwärmung vollkommen haltbar.

6) Ztschr. f. angew. Chem. 1909, 2484 ff.

7) Berthollet, *Eléments de l'art de la teinture*, Paris 1791; Gros, Ztschr. f. phys. Chem. 37, 157 [1901].

8) Stobbe, Ztschr. f. Elektrochem. 1908, 473.

9) Ztschr. f. angew. Chem. 1909, 2484 ff.

10) Prometheus 1909, Nr. 1053, 1910, Nr. 1054.

11) Wiedem. Ann. d. Chem. [N. F.] 43, 449 [1891].

12) K. Gebhard, *Einwirkung des Lichts auf Farbstoffe*. Berlin 1908, Verlag für Textil-Industrie.

13) loc. cit.

Wie aus dieser Betrachtung hervorgeht, wird der Nachweis des Sauerstoffverbrauchs beim Ausbleichen der Farbstoffe nicht hinfällig, wie dies Weigert auf Grund seiner Beobachtung annimmt, daß nämlich Stickstoff in belichteten Farbstofflösungen eine größere Löslichkeit zeigt, als in rein wäßriger Lösung. (Weigert gibt leider nicht an, wie die Reaktion im Dunkeln verlief.)

Was nun die Erklärung der größeren Löslichkeit des Stickstoffs selbst betrifft, so möchte ich folgende Frage stellen: Ist die größere Löslichkeit des Stickstoffs in Farbstofflösungen beim Belichten nicht vielleicht dadurch zu erklären, daß ein anderes gelöstes Gas der Lösung beim Belichten entzogen wird, und diese dadurch die Fähigkeit erlangt, mehr Stickstoff zu lösen? Bei diesem anderen Gase kann es sich wohl nur um Sauerstoff handeln. Für diese Annahme würde auch die größte Stickstoff-Aufnahme bei dem lichtempfindlichsten Farbstoffe (Uranin) sprechen, ferner Weigerts Beobachtung, daß die Farbstoffe ihre Nuancen ändern bzw. dunkler werden. Die Farbänderung deutet darauf hin, daß Farbstoffperoxyde entstanden sind. Durch diese Peroxydbildung erklärt sich auch die von Weigert angeführte Beobachtung von Gros, der einen um ca. 50% größeren Sauerstoffverbrauch bei seinen Versuchen erhielt, als zu einer einfachen Oxydation des Farbstoffs notwendig gewesen wäre.

Zum Schluß möchte ich noch darauf hinweisen, daß die Schnelligkeit des Ausbleichens bzw. die Farbänderung kein Maß für den Reaktionsverlauf ist. Hierüber entscheiden nur die Analyse oder geeignete Reaktionen. So kann ein Farbstoff für das Auge zwar noch dieselbe Nuance zeigen, trotzdem aber schon tiefgreifend verändert sein.

Auch scheint es mir bedenklich, zu schnell »katalytische« Reaktionen anzunehmen; wenn auch für die Technik die Zwischenreaktionen weniger wichtig sind, und es hauptsächlich auf ein günstiges Endergebnis ankommt, so ist es doch Sache der Forschung, sich genaue Rechenschaft über diese Zwischenreaktionen zu geben. M. E. wird heute in dieser Hinsicht zu wenig analysiert.

117. Lothar Wöhler und Z. von Hirschberg: Zum Nachweis von Cadmium neben Kupfer durch Schwefelwasserstoff.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 1. März 1910.)

Der bekannte Nachweis von Cadmium neben Kupfer durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, nach Zusatz von Cyankalium bis zur Entfärbung der blauen ammoniakalischen Kupferlösung, kann zu Täuschungen Anlaß geben, indem sich dabei häufig auch bei Abwesenheit von Cadmium die geringe Menge eines orangeroten Niederschlags bildet, der zwar nicht aussieht wie Schwefelcadmium, aber vollkommen aussieht wie die bekannte orange Fällung von Schwefelantimon. Wir haben ihn näher untersucht, da sich in keinem aus-