

Gegenseitige Beeinflussung der Farbstoffe und Fettsäuren bei der Lichtreaktion.

Von Masao Horio.

Über die beschleunigende Wirkung einiger fluoreszierender Farbstoffe auf die Oxydation der Fettsäure sowie die gleichzeitige Beschleunigung des Ausbleichens der Farbstoffe wird berichtet.

Die Beobachtung der sensibilisierenden Wirkung der Farbstoffe stammt von Vogel¹⁾ her, der die Empfindlichkeitserhöhung der photographischen Emulsion gegen längere Wellenlängen durch Eosin fand. Diese Sensibilisierung der photographischen Platten bildet heutzutage ein sehr wichtiges Problem. Verwendbarkeit der fluoreszierenden Farbstoffe bei anderen Sensibilisationsvorgängen als bei den photographischen Platten sind bei verschiedenen Reaktionen nachweisbar. So fanden früher Gros²⁾, Jodlbauer und Tappeiner³⁾, dass die Zersetzung der Ederschen Lösung im Licht durch Eosin merklich beschleunigt wird. Es gelang Noack⁴⁾, die Beschleunigung der Oxydation des Benzidins usw. unter Zusatz von fluoreszierenden Farbstoffen zu bestätigen. Ausserdem ergänzte er diese Tatsache dahin, dass die Beschleunigung beim Zusatz von Chlorophyll stattfindet, und dass die Assimilation der Pflanzen hiermit zu verknüpfen sei. Neuweiler⁵⁾ konnte zunächst zeigen, dass fluoreszierende Farbstoffe wie Eosin, Fluoreszine usw. auf das Bleichen gewisser anderer Farbstoffe beschleunigend einwirken. Zunächst wurde eine photochemische reversible Oxydation des aliphatischen Amines mit Hilfe des Blattfarbstoffs von Gaffron⁶⁾ erzielt. Von besonderem Interesse ist die Beobachtung von Windaus und Brunkens⁷⁾, welche mit Hilfe fluoreszierender Farbstoffe wie Eosin unter dem Einfluss des sichtbaren Lichtes aus Ergosterin und Sauerstoff Ergosterinperoxyd erhielten. Greenbank und Hohn⁸⁾ beobachteten die schnelle Entfärbung des Farbstoffs wie Methylenblaus, gelöst in Ölen, durch Belichtung.

Diese optische Sensibilisierung der Farbstoffe ist oftmals von Wichtigkeit in der Praxis. Eine derartige Sensibilisierungsmöglichkeit kommt besonders beim Farbenöllack in Frage, wobei die Lichtechtheit der Farbstoffe einerseits, die Trocknung der Öle andererseits wichtige Probleme dar-

stellen. Um zu prüfen, ob eine optische Sensibilisierung bei den chemischen Vorgängen der Farbstoffe und der Öle stattfindet, wurde in der vorliegenden Untersuchung eine Leinölsäurelösung unter Zugabe einiger Farbstoffe wie Eosin, Erythrosin und Viktoriaviolett belichtet.

Arbeitsweise.

Als Probelösung diente die alkohol-wässrige Lösung der Leinölsäure und der Farbstoffe. (Alkohol 9 : Wasser 1). Die photochemischen Vorgänge wurden sowohl beim alleinigen Vorhandensein der Farbstoffe und Fettsäure als auch bei den gemischten Lösungen beobachtet. Dabei blieb aber die Konzentration der Fettsäure immer bei 20%, die der Farbstoffe 0,033%. Die zeitliche Beobachtung der photochemischen Oxydation der Fettsäure geschah durch jodmetrische Bestimmung des Peroxydsauerstoffs⁹⁾. Der zeitliche Verlauf des Ausbleichens der Farbstoffe liess sich durch Vergleich mit den Typenmustern mit wechselndem Farbstoffgehalt verfolgen. Die Abstufungen der Typenskalen betragen 0,0033%. Setzt man also die Konzentration der Lösung als 1,0, so zeigt sich die Konzentration jedes Musters als 0,9, 0,8,0,1. Die Bestimmung des runden Werts der Konzentration jeder Komponente im Farbstoffgemisch wurde in dieser Weise am leichtesten erreicht.¹⁰⁾

Versuche.

1. Beschleunigung des Ausbleichens der Farbstoffe.

i). Versuche mit Eosin und Leinölsäure.

Die Eosinlösung mit und ohne Fettsäure wurde unter mechanischem Umrühren belichtet. Tabelle I und Abb. I enthält die Resultate. Daraus ersieht man, dass die Fettsäure das Bleichen des Eosins stark beschleunigt.

1) Photo. Mitteil. **9**, 233, (1873).

2) Z. f. phys. Chem. **37**, 192, (1901).

3) B. **38**, 2602, (1905).

4) Biochem. Zeitschr. **100**, 203, **103**, 188, (1919), Naturwiss. **14**, 383, (1926), Biochem. Zeitschr. **183**, 135, (1927).

5) Z. f. wiss. Photo. **25**, 211, (1927).

6) B. **60**, 2229, (1927).

7) Ann. **460**, 225, (1928).

8) Ind. Eng. Chem. Analyt. Nr. **1**, 9, (1930).

9) Siehe vorangehende Untersuchung S. 14.

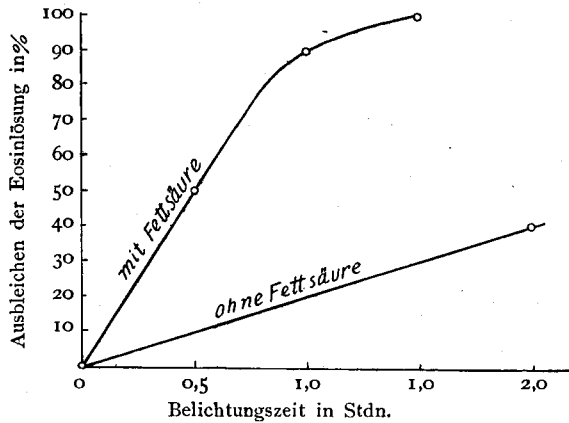
10) Vgl. Neuweiler (a. a. O.).

Tabelle 1.

Ausbleichen der Eosinlösungen mit und ohne Leinölsäure.

Belichtungszeit in Stdn.	Bleichung in %	
	mit Fettsäure	ohne Fettsäure
0,5	50	—
1,0	90	—
1,5	100	—
2,0	—	40

Abb. 1.



ii) Versuche mit Eosin-Viktoriaviolettgemisch und Leinölsäure.

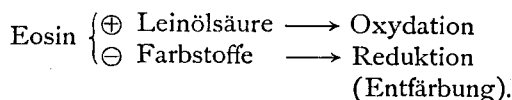
Die Eosin-Viktoriaviolettgemischlösung mit und ohne Fettsäure wurde unter mechanischem Umrühren belichtet und die Bleichung des Viktoriavioletts wurde bestimmt, da Eosin sich dabei nur wenig verändert¹⁾. Die Resultate sind in Tabelle 2 und Abb. 2 wiedergegeben.

Tabelle 2.

Ausbleichen des Viktoriavioletts in Eosin-Viktoriaviolettgemisch mit und ohne Leinölsäure.

Belichtungszeit in Stdn.	Ausbleichen in %	
	mit Fettsäure	ohne Fettsäure
0,5	30	10
1,0	60	10
1,5	100	—

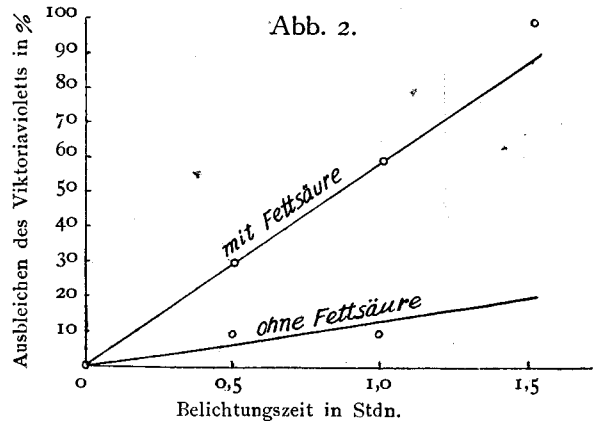
Wie aus den Versuchen ersichtlich, übt die Leinölsäure einen beschleunigenden Einfluss auf das Ausbleichen der Farbstoffe aus. Der Sensibilisationsvorgang wird an Hand des Baurischen Symbols²⁾ folgendermassen formuliert:



1) Vgl. Neuweiler (a. a. O.).

2) Z. f. phys. Chem. **120**, 278. (1926), Z. f. Elektrochem. **34**, 595, (1928), Z. f. wiss. Photo. **30**, 88 (1932). Z. f. phys. Chem. [B]. **22**, 241 (1933) usw.

3) Bezüglich der Reduktion von Azoverbindungen bei der sensibilisierten Photolyse, Vgl. I. Fukushima, M. Horio und M. Ohmori, J. Soc. Chem. Ind. Japan. **35**, 398B, (1932).



Hierbei dient die Leinölsäure als anodischer Depolarisator und beschleunigt die Reduktion (Entfärbung) der Farbstoffe.³⁾ Dafür sprechen auch die Versuchsergebnisse Neuweilers, der fand, dass die Entfärbung (Reduktion) des Viktoriavioletts durch Zusatz des leichtoxydierbaren Benzidins stark beschleunigt wird.

Nachdem die Erleichterung der Farbstoffbleichung durch Zugabe von Fettsäure festgestellt wurde, ist es weiter von Interesse, zu prüfen, ob auch die Oxydation der Fettsäure, wie zu erwarten ist, durch Zugabe von Farbstoffen beschleunigt wird.

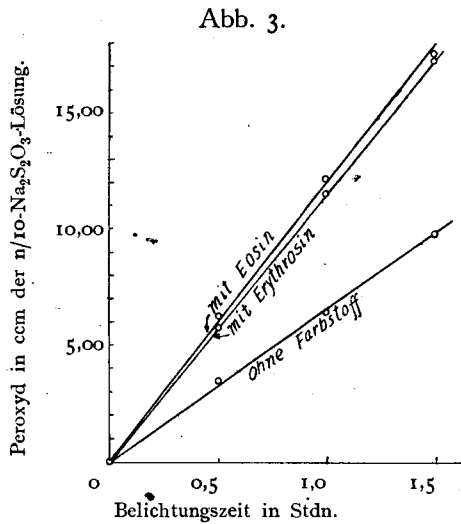
2. Beschleunigung der Oxydation der Fettsäure.

Wie zu vermuten ist, wird die Oxydationsgeschwindigkeit der Leinölsäure durch die sensibilisierenden Farbstoffe wie Eosin und Erythrosin erheblich erhöht. Um den Oxydationsvorgang der Fettsäure näher beobachten zu können, wurden die Versuche unter Einführung von Sauerstoff ausgeführt. Da die photochemische Oxydation der Fettsäure dadurch charakterisiert ist, dass molekularer Sauerstoff an die Fettsäure anlagert und Peroxyd entsteht, so wurde der Vorgang mittels zeitlicher Ermittlung des Peroxydsauerstoffs verfolgt. Tabelle 3 und Abb. 3 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 3.

Photochemische Sensibilisierung der Peroxydbildung der Leinölsäure mittels Eosin und Erythrosin. (Der Peroxydsauerstoff pro 5 ccm der Probelösung ist in ccm der n/10-Na₂S₂O₃-Lösung dargestellt.)

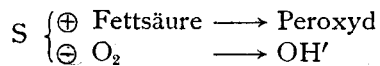
Belichtungszeit in Stdn.	Peroxyd		
	ohne Farbstoff	mit Eosin	mit Erythrosin
0,5	3,50	6,35	5,76
1,0	6,38	12,11	11,51
1,5	9,75	17,52	17,25



Aus den Resultaten erkennt man, dass die Peroxydbildung der Fettsäure durch die fluoreszierenden Farbstoffe wie Eosin und Erythrosin bedeutend beschleunigt wird, und zwar, dass ihre Geschwindigkeit durch Zugabe der Farbstoffe etwa zwei Mal so gross wird.¹⁾

3. Entfärbung unter Zufuhr des Sauerstoffs

Fügt man Sauerstoff zu dem Fettsäure-Farbstoff-System, so dürfte die Depolarisationsart eine etwas andere sein, da Sauerstoff potential weitaus positiver ist als irgendein Farbstoff. Somit wird ein Teil der kathodischen Depolarisatoren durch Sauerstoff ersetzt, etwa wie folgt:



Demgemäss dürfte die Entfärbung der Farbstoffe in derartigen Systemen durch Hinzuführung von Sauerstoff zurückgehalten werden.

i) Die Versuche mit Eosin und Leinölsäure.

Die Eosinlösungen, versetzt mit Leinölsäure, wurden einerseits ohne Einführung von Sauerstoff, andererseits unter heftiger Einblasung von Sauerstoff²⁾ belichtet und das Ausbleichen des Eosins wurde beobachtet. Die Resultate sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

ii) Versuche mit Eosin-Viktoriaviolett und Leinölsäure.

Eosin-Viktoriaviolettlösung, versetzt mit Lein-

ölsäure, wurde unter Einblasen von Sauerstoff und ohne dasselbe belichtet. Die Resultate sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 4.

Vergleich des Ausbleichens der mit Leinölsäure versetzten Eosinlösungen bei reichlicher Sauerstoffzufuhr und ohne dieselbe.

Belichtungszeit in Stdn.	Ausbleichen in %	
	mit O ₂	ohne O ₂
0,5	10	50
1,0	20	90
1,5	40	100

Tabelle 5.

Vergleich des Ausbleichens von Viktorigviolett in Eosin-Viktorigviolett-Leinölsäurelösung mit und ohne Einblasen von Sauerstoff.

Belichtungszeit in Stdn.	Ausbleichen in %	
	mit O ₂	ohne O ₂
0,5	20	30
1,0	40	60
1,5	60	100

Aus diesen Versuchen ersieht man, dass die Bleichungsgeschwindigkeit der Farbstoffe bei diesen Systemen durch die Hinzuführung des Sauerstoffs merklich herabgesetzt wird.

Zusammenfassung.

Es wurde die photochemische Mitwirkung von Farbstoffen und Fettsäuren besprochen, die darin bestand, dass

1) die Entfärbung der Farbstoffe wie Eosin und Viktorigviolett durch Zugabe der Leinölsäure erheblich beschleunigt wurde,

2) die photochemische Peroxydbildung der Leinölsäure durch Zugabe einer geringen Menge von Eosin und Erythrosin bedeutend erleichtert wurde,

3) die Entfärbung der Farbstoffe in diesen Systemen durch Einführung von Sauerstoff deutlich zurückgehalten wurde.

(Eingegangen am 15. Oktober 1933.)

1) Belichtungsversuche der Eosin- und Erythrosinlösung ohne Fettsäure ergaben keine wahrnehmbare Peroxydbildung.
2) Sauerstoff wurde aus dem kapillaren Einführrohr mit der Geschwindigkeit von 3 Liter/Std in die Lösung eingeblasen.