

der Elemente ein und ist gewiß im Umfang der thermodynamisch stabilen Verbindungen allein dadurch stark eingeschränkt, daß kein anderes Nichtmetall eine so geringe Dissoziationsenergie und zugleich eine so erhebliche mittlere thermochemische Bindungsenergie besitzt wie das Element Fluor.

Die Bildung von XeO_3 , von Salzen entsprechender Säuren und auch von Doppelfluoriden läßt indes erkennen,

daß aus den sicher nicht zahlreichen stabilen binären Verbindungen der Edelgase durch hinreichend schonende Umsetzungen, z. B. in Lösung, eine ganze Reihe weiterer Verbindungen zugänglich sein wird.

Verbindungen von Helium, Neon und wohl auch Argon dürften jedoch kaum darstellbar sein.

Eingegangen am 26. März 1964

[A 376]

Über Phototropie [*]

VON DR. W. LUCK UND DR. H. SAND

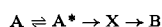
HAUPTLABORATORIUM DER BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK LUDWIGSHAFEN/RHEIN

Herrn Professor Gustav Kortüm zum 60. Geburtstag gewidmet

Es wird ein kurzer Überblick über unsere Kenntnisse zum Thema „Phototropie“ gegeben. Die Gesetzmäßigkeiten der Phototropie werden an den Beispielen Parafuchsin und N,N'-Dimethyl-1.4-diaminoanthrachinon erläutert. Zwischen Phototropie und Thermotropie bestehen Zusammenhänge. Die beschleunigte Rückbildung phototrop induzierter Zustände durch Lichteinstrahlung wird näher besprochen. Die Phototropie verspricht, Einblicke in photochemische Reaktionsmechanismen und in die Voraussetzungen zur Herstellung lichtechter Farbstoffe zu geben.

I. Einleitung

Für Photoreaktionen wird allgemein Schema (a) angenommen [1].



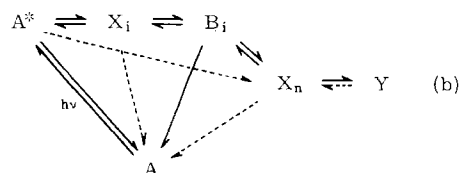
A = Ausgangsprodukt;

A^* = optisch angeregtes A;

X = nicht faßbares Zwischenprodukt;

B = erstes definiertes, meßtechnisch faßbares Produkt.

Marckwaldt beobachtete an einigen Substanzen beim Belichten reversible Farbänderungen [2]. Er bezeichnete diese als Phototropie. Für diesen Fall ist Schema (a) zu Schema (b) zu erweitern.



Y = photochemisches Endprodukt

(die Indices i und n weisen darauf hin, daß verschiedene phototrope Zustände B und verschiedene Zwischenzustände X auftreten können).

[*] Auszugsweise vorgetragen auf dem II. Internationalen Farbensymposium, Schloß Elmau, April 1964.

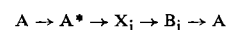
[1] O. Kling, E. Nikolaiski u. H. L. Schläfer, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 883 (1963).

[2] W. Marckwaldt, Z. physik. Chem. 30, 140 (1899).

Der Begriff Phototropie[**] kann nach unseren Kenntnissen wie folgt definiert werden:

Unter Phototropie versteht man durch Lichtabsorption erzeugte reversible Übergänge in quantenmechanisch stabile, thermodynamisch instabile Zustände.

Die Einschränkung „quantenmechanisch stabil“ soll andeuten, daß, wegen der kurzen Lebensdauer angeregter Zustände A^* , der im ursprünglichen Sinn einfachste Fall der Phototropie, der optische Übergang $A \rightleftharpoons A^*$ auszuschließen ist. Ebenso sollen Übergänge in quantenmechanisch metastabile Zustände mit längerer Lebensdauer ausgeschlossen werden. Das heißt also, Fluoreszenz und Phosphoreszenz werden nicht zu den Phototropie-Erscheinungen gezählt. Die Einschränkung „thermodynamisch instabil“ wurde gewählt, um die Phototropie gegen allgemeine photochemische Reaktionen abzugrenzen. Ein phototroper Prozeß wird im Schema (b) durch die Übergänge



[**] In der Biologie werden unter „Phototropismus“ Wachstumsbewegungen unter Lichteinfluß verstanden. Es wäre daher günstiger – wie im deutschen Sprachgebrauch oft üblich – die reversiblen photochemischen Vorgänge als Photochromie zu bezeichnen. In der vorliegenden Darstellung schließen wir uns der angelsächsischen Bezeichnung „Phototropie“ an. Phototropie und Photochromie werden gleichrangig nebeneinander gebraucht. Man könnte daran denken, „Phototropie“ als Oberbegriff zu verwenden und „Photochromie“ als Unterbegriff für Fälle sichtbaren Farbwechsels zu reservieren.

wiedergegeben. In vielen Fällen der Phototropie gibt es neben der reversiblen Rückreaktion von B_i zu A noch eigentliche photochemische Konkurrenzreaktionen zu Y, bei denen das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite von Y liegt, also in thermodynamisch stabile oder metastabile Zustände. Von phototropen Zuständen B aus können also „irreversible“ photochemische Reaktionen ablaufen. Phototrope Vorgänge sind daher auch für die Technik interessant.

Die Phototropie gibt die Möglichkeit, den photochemischen Reaktionsmechanismus bei der Lichtschädigung von Farbstoffen zu untersuchen. Phototrope Farbstoffe mit langsamer Rückreaktion zu A werden leicht für lichtunecht gehalten und sind daher unerwünscht. Kurzlebige phototrope Zustände können andererseits unter Umständen die Lichtechtheit der Farbstoffe erhöhen, durch stufenweise Umwandlung der Anregungsenergie. Fluoreszenz bedeutet eine relativ hohe Lebensdauer von A^* , und viele fluoreszierende Farbstoffe sind lichtunecht. Sofern also A^* chemisch reaktiv ist (vgl. die hohen Dipolmomente von A^*), ist eine Verkürzung der Lebensdauer erwünscht. Sofern die Phototropie die Lebensdauer von A^* erniedrigt, und sofern B nicht Anlaß zu zusätzlichen „irreversiblen“ Übergängen zu Y gibt, kann die Phototropie unter Umständen die Lichtechtheit erhöhen.

Die Definition der Phototropie kann nicht sehr exakt sein. Insbesondere wird nach Schema (b) nicht scharf zu trennen sein zwischen X_i und B_i . Es wird ähnlich wie nach Schema (a) vom Stand der Meßtechnik abhängen, ob eine Substanz als phototrop erkannt wird oder nicht. Die Lebensdauer von B ist hierfür mitentscheidend. Durch die Blitzspektroskopie kennt man phototrope Reaktionen mit Lebensdauern von Millisekunden [3a]; andererseits sind Reaktionen mit Halbwertszeiten von Tagen bekannt [3b].

An zwei Beispielen sollen die wichtigsten Phototropie-Erscheinungen erläutert werden:

II. Phototropie des Parafuchsin

Die IG-Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen, hatte nach Arbeiten von *Frankenburger*, *Hammerschmidt*, *Heyde* und *Zimmermann* ein UV-Dosimeter hergestellt. Es beruhte auf der Phototropie von Triphenylmethan-Farbstoffen. Die phototropen Veränderungen in den Farbstofflösungen wurden unter Standardbedingungen durch Vergleich mit geeigneten Filtern gemessen. Diese Dosimeter wurden jahrelang mit gutem Erfolg zur Messung der UV-Himmelsstrahlung eingesetzt [4]. Für die Phototropie der alkoholischen Lösungen von Triphenylmethan-Farbstoffen haben *Lifschitz* [5] und *Holmes*

[3a] Z. B.: *R. Livingston* u. *V. A. Ryan*, J. Amer. chem. Soc. 75, 2176 (1953).

[3b] *H. Waibel*, Melliand Textilber. 36, 737 (1955).

[4] *H. Israel-Köhler*, Meteorol. Z. 54, 138 (1937); *L. Schulz*, ibid. 52, 266 (1935); *F. W. P. Götz*, ibid. 54, 189 (1937); *H. Ungeheuer*, Bioklim. Beiblätter 66 (1935).

[5] *S. Lifschitz* u. *Ch. L. Joffé*, Z. physik. Chem. 97, 426 (1921); *S. Lifschitz* u. *G. Girbes*, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1463 (1928); *S. Lifschitz*, ibid. 52, 1919 (1919); 58, 2434 (1925).

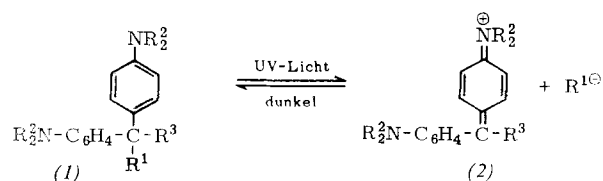


Tabelle 1. Substituenten der Verbindungen (1) und (2).

R ¹	R ²	R ³	Verbindung
CN	H	p-C ₆ H ₄ -NR ₂ ²	Pararosanilin; Parafuchsin (Pararosanilinhydrochlorid)
OH, CN	CH ₃	C ₆ H ₅ ; p-C ₆ H ₄ -NR ₂ ²	Kristallviolett; Malachitgrün
CN	CH ₃	4-C ₁₀ H ₆ -1-NH-C ₆ H ₅	Viktoriablau (für T > 35 °C)

[6, 6a] das Schema (1) \rightleftharpoons (2) vorgeschlagen. Die Ionen wurden durch Leitfähigkeitsmessungen und EMK-Messungen (zwischen belichteten und unbelichteten Lösungen) nachgewiesen [5, 7].

Nach *Frankenburger*, *Weyde*, *Robl*, *Heyde* und *Zimmermann* [8–10] ist die Quantenausbeute der Phototropie des Kristallvioletts in Alkohol 1, wie auch später für Malachitgrün bestätigt wurde [6a]. Das bedeutet, daß direkte Übergänge $A^* \rightarrow A$ vernachlässigt werden können, phototrope Übergänge $A^* \rightarrow B$ also bei weitem überwiegen. Ein H₂O-Zusatz verhindert die Dunkelrückreaktion $B \rightarrow A^*$ [11, 12]; ein KCN-Zusatz beschleunigt sie, führt aber andererseits in photochemischen Reaktionen stärker zu Y [11]. Während die Lichthinreaktion $A \rightarrow A^* \rightarrow B$ im Bereich von –6 bis +40 °C kaum temperaturabhängig ist, wird die Rückreaktion $B \rightarrow A$ mit steigender Temperatur beschleunigt (bei $\Delta T = 10^\circ C$ etwa um das fünffache) [11]. Die Einstellung einer stationären Konzentration an (2) hängt von der Lichthinreaktion $A \rightarrow B$ und der Dunkelreaktion $B \rightarrow A$ ab und kann je nach Farbstoffkonzentration und Lichtintensität bis zu einer Stunde dauern [8].

Die Leukosulfite der Triphenylmethan-Farbstoffe sind entgegen den Leukocyaniden auch in wäßrigen Lösungen phototrop und können in konzentrierteren Lösungen eingesetzt werden [13]. (Das Leukosulfit des Parafuchsin wurde im Dosimeter in folgender wäßriger Lösung verwendet [13, 14]: 1,235·10^{–3} Mol/l Parafuchsin; 7,6·10^{–4} Mol/l K₂S₂O₅; 5,21·10^{–3} Mol/l HCl; 1,34 Mol/l KCl).

[6] *E. O. Holmes*, J. Amer. chem. Soc. 44, 1002 (1922).

[6a] *L. Harris*, *J. Kaminsky* u. *R. G. Simard*, J. Amer. chem. Soc. 57, 1151 (1935).

[7] *V. de Gaouck* u. *R. J. W. Le Fèvre*, J. chem. Soc. (London) 1939, 1457.

[8] *E. Weyde* u. *W. Frankenburger*, Trans. Faraday Soc. 27, 561 (1931).

[9] *E. Weyde*, *W. Frankenburger* u. *W. Zimmermann*, Naturwissenschaften 18, 206 (1930).

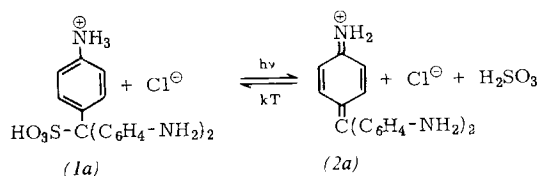
[10] DRP 489471 (10. Juni 1927), Erf.: *E. Weyde*, *R. Robl* u. *W. Zimmermann*.

[11] *E. Weyde*, Interner Bericht der IG.-Farbenindustrie vom 17. Dezember 1931.

[12] *G. Rößler*, *W. Zimmermann* u. *E. Weyde*, Interner Bericht der IG.-Farbenindustrie vom 26. März 1928.

[13] *E. Weyde*, Interner Bericht der IG.-Farbenindustrie vom 11. Dezember 1928.

[14] *H. Hammerschmidt* u. *W. Frankenburger*, Interner IG.-Bericht (Ludwigshafen) vom 2. Februar 1938.



Im wässrigen Milieu wird der Mechanismus $(1a) \rightleftharpoons (2a)$ angenommen [5, 6]. Abbildung 1 zeigt die Spektren der Formen $(1a)$ und $(2a)$.

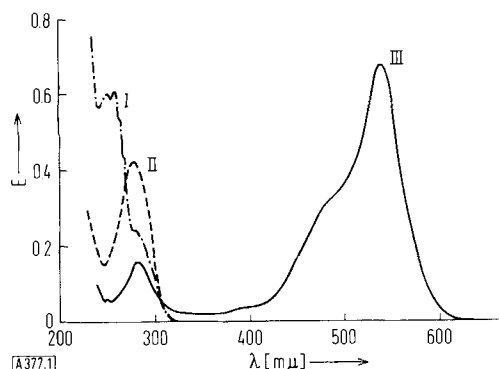


Abb. 1. Absorptionsspektren (E = Extinktion) des Parafuchsin in wässriger Lösung bei Raumtemperatur.

Kurve I: $c = 1,23 \cdot 10^{-3}$ Mol/l Parafuchsin + $7,6 \cdot 10^{-4}$ Mol/l $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ + $5,21 \cdot 10^{-3}$ Mol/l HCl + $1,34$ Mol/l KCl ($c \cdot d = 0,2$ [g·cm/l]; $d = 0,5$ cm).
Kurve II: $c = 7,6 \cdot 10^{-4}$ Mol/l $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ + $5,21 \cdot 10^{-3}$ Mol/l HCl + $1,34$ Mol/l KCl ($d = 0,5$ cm).

Kurve III: $c = 1,23 \cdot 10^{-4}$ Mol/l Parafuchsin + $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l HCl + $1,34$ Mol/l KCl ($c \cdot d = 0,008$ g·cm/l). Die Absorption ist durch $(2a)$ bedingt. (Die Bande bei 280 mμ der Kurve I entspricht der temperaturabhängigen H_2SO_3 -Absorption (siehe Kurve II). Wässrige Parafuchsin-Lösungen ohne H_2SO_3 liefern bei UV-Belichtung Photoreaktionen zu unlöslichen Produkten, bei Belichtung im sichtbaren Spektralbereich jedoch nicht).

An der angegebenen Parafuchsin-Dosimeter-Lösung fiel uns eine starke Thermotropie [*] auf, d. h. ein Farbwechsel bei Temperaturänderungen (vgl. [6]). Die Thermochromie erleichtert das Verständnis der Photochromie, so daß wir auf die Thermochromie näher eingehen wollen.

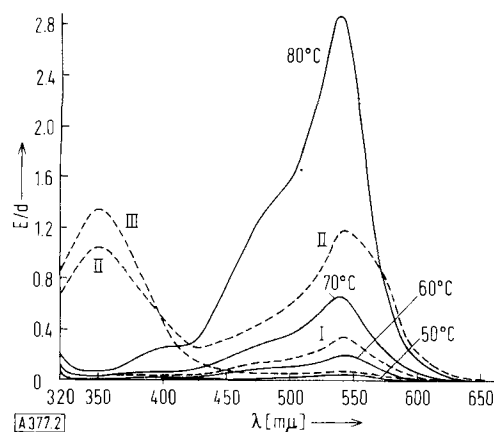


Abb. 2. Thermotropie (ausgezogene Kurven) und Phototropie (gestrichelte Kurven) einer wässrigen Parafuchsin-Lösung.

$c = 1,23 \cdot 10^{-4}$ Mol/l Parafuchsin + $7,51 \cdot 10^{-3}$ Mol/l $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ + $5,21 \cdot 10^{-3}$ Mol/l HCl + $1,34$ Mol/l KCl .

Kurven I, II und III nach kürzerer, mittlerer und längerer (345 sec) UV-Belichtung.

[*] Im deutschen Sprachgebrauch ist die Bezeichnung „Thermochromie“ üblich, im angelsächsischen mehr die Bezeichnung „Thermotropie“.

Abbildung 2 zeigt das Anwachsen der Absorptionsbande der chinoiden Form $(2a)$ des Parafuchsin mit steigender Temperatur. Die Absorptionsbande (Maximum bei 540 mμ) erscheint ebenfalls bei kurzer UV-Belichtung von $(1a)$. Bei längerer Belichtung tritt eine weitere, nicht identifizierte Absorptionsbande (Maximum bei etwa 350 mμ) auf [**]. Das Schema (b) ist also durch verschiedene phototrope B-Stufen, die wir mit B_1 , B_2 , B_3 usw. bezeichnen wollen, zu erweitern. B_1 absorbiert im vorliegenden Fall bei 540 mμ, B_2 bei 350 mμ.

Beim Abkühlen der unbelichtet erwärmten Lösungen stellt sich eine neue Gleichgewichtskonzentration an $(2a)$ ein (Kurve I in Abb. 3). Die Geschwindigkeit dieser

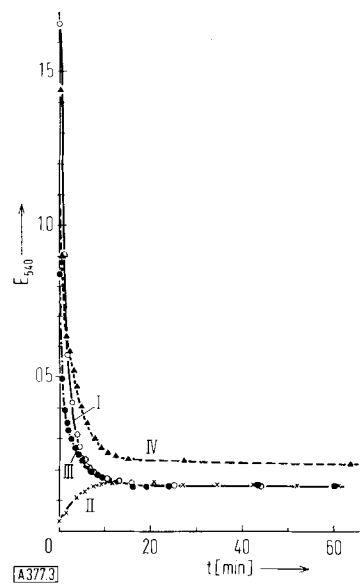


Abb. 3. Thermo- und Phototropie einer Parafuchsinlösung (Lösung wie in Abb. 1); Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichts $(1a) \rightleftharpoons (1b)$.

Thermotropie: Kurve I: Abschrecken von 80 auf 50°C ;
Kurve II: Erwärmen von 20 auf 50°C ;
Phototropie: Kurve III: Dunkelrückreaktion bei 50°C nach UV-Belichtung;
Kurve IV: Dunkelrückreaktion bei 50°C nach längerer UV-Belichtung.

Gleichgewichtseinstellung wächst mit steigender H_2SO_3 -Konzentration (die H_2SO_3 -Konzentration wird durch $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ vorgegeben). Nach kurzer Belichtung klingt die Intensität der Bande für $(2a)$ auf den durch die jeweilige Temperatur bedingten Endwert ab, ähnlich schnell wie nach Erwärmen. Die langen Halbwertszeiten bei der Rückbildung der phototrop induzierten Zustände B_1 entsprechen – wie der Vergleich mit der Thermotropie zeigt – also allgemeinen kinetischen Gesetzmäßigkeiten. Die Rückbildung der zweiten phototropen Stufe B_2 erfolgt sehr viel langsamer (mehrere Stunden; vgl. Kurve IV der Abb. 3). Nach längerer Belichtung verläuft daher die Dunkelrückreaktion zu $(1a)$ in zwei verschiedenen schnellen Schritten.

Phototropie und Thermotropie sind im Falle des Parafuchsin also ähnliche Vorgänge. Im ersten Fall wird das Gleichgewicht $A \rightleftharpoons B$ [$(1a) \rightleftharpoons (2a)$] nach Schema (b) durch Belichten nach rechts verschoben, im zweiten

[**] Die Schulter bei 570 mμ der 540 mμ-Bande liegt an der Stelle der Parafuchsin-Absorption in konzentrierter Salzsäure ohne H_2SO_3 -Zusatz.

Fall durch Temperaturerhöhung. Die Dunkelrückreaktion der Form (2a) läuft in beiden Fällen kinetisch ganz ähnlich ab.

Durch Phototropie bedingte thermodynamisch instabile Zustände können in anderen Temperaturbereichen stabil sein. Es scheint also verständlich, daß in vielen Substanzen sowohl Phototropie als auch Thermotropie beobachtet wurde [15–22], z. B. an Spiropyranen [18,19] oder Dianthron [20,21]. Ob nach Stobbe beide Erscheinungen immer gekoppelt auftreten müssen, scheint nicht bewiesen und zwingend [16]. Falls Thermotropie nachgewiesen ist, kann man die Phototropie als zeitweilige partielle Erhitzung einzelner Molekeln auffassen. Holmes spricht daher von „cold heat“ [6].

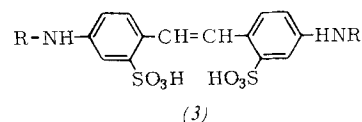
In vielen Fällen ist bestätigt, daß die Dunkelreaktion durch Temperaturerhöhung beschleunigt wird, während die Lichtreaktion verständlicherweise wenig durch die Temperatur beeinflusst ist. Man findet daher bei einigen Substanzen eine kritische Temperatur, bei der die Dunkelrückreaktion so schnell wird wie die Lichthinreaktion; oberhalb diesen kritischen Temperaturen wird also keine Phototropie mehr beobachtet [17,22].

III. Phototropie C=O-Gruppen enthaltender Verbindungen, insbesondere von Anthrachinon-Farbstoffen

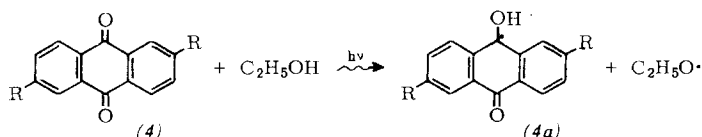
Phototropie wurde schon an den verschiedensten chemischen Verbindungen beobachtet [17,23–24b]. Unter den phototropen organischen Substanzen fällt auf, daß der überwiegende Teil C=O Gruppen enthält, z. B. Chinochinolin-chlorhydrat [5], 2.3.6.7 Tetrachlor- α -ketonaphthalin [5,25], Acetanilide [26], Fulgide [27], Anthrachinon-Derivate, Thioindigo [28,29] und Amino-

campher-Derivate [30]. Bei Stilben-Derivaten (3) ist Phototropie nur bekannt für $R = X-CO-$, aber nicht für $R = H$ [17,30].

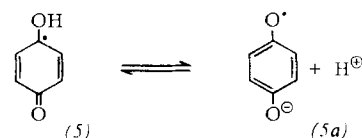
Als Beispiel zur Phototropie von Verbindungen mit C=O-Gruppierungen wollen wir Anthrachinon und



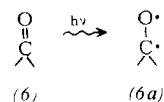
seine Derivate herausgreifen. Bollard und Cooper [31] konnten zeigen, daß in Gegenwart von Licht und Anthrachinon-2.6-dinatriumsulfonat (4) ($R = -SO_3Na$) Äthylalkohol zu Aldehyd und Säure oxydiert wird. Hierbei sollen durch Dehydrierung des Alkohols Semichinon-Radikale (4a) auftreten. Bridge und Porter konnten so



gebildete Semichinon-Radikale (5), und in alkalischen Medien auch Semichinon-Radikationen (5a), mit Lebensdauern von Millisekunden blitzlichtspektroskopisch nachweisen [32]. Nach Dörr [33] und Bridge [34]



ist der Primärschritt (6) \rightleftharpoons (6a) bei der Anregung der Ketogruppe ein $n \rightarrow \pi$ -Übergang eines nicht bindenden n-Elektrons aus den freien Elektronenpaaren in einen



anti-bindenden π -Zustand. Schon früh hat Schenk derartige Diradikale gefordert [35], die beim photochemischen Primärakt der Chinone entstehen, und die er phototrop-isomere Diradikale nannte. Semichinon-Radikale als Primärprodukte bei der Photoreaktion von Ketonen fand auch Bäckström [35a].

[15] A. Senier et al., J. chem. Soc. (London) 95, 441, 1943 (1909); 99, 2081 (1911); 101, 1950 (1912); 105, 1917, 2462 (1914); 107, 452, 1168 (1915); 113, 28 (1918).

[16] H. Stobbe u. H. Mallison, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 1226 (1913); H. Stobbe, Liebigs Ann. Chem. 359, 1 (1908).

[17] L. Schalklev, Chem. Reviews 6, 217 (1929).

[18] G. Kortüm u. G. Bayer, Z. physik. Chem. 33, 1 (1962).

[19] Y. Hirshberg, J. Amer. chem. Soc. 78, 2303 (1936).

[20] G. Kortüm u. G. Bayer, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 24 (1963); G. Kortüm, Angew. Chem. 70, 14 (1958); G. Kortüm, W. Theilacker u. V. Braun, Z. physik. Chem. NF 2, 179 (1954); W. Theilacker, G. Kortüm u. G. Friedheim, Chem. Ber. 83, 508 (1950).

[21] W. G. Nielsen u. G. K. Frenkel, J. chem. Physics 21, 1619 (1953); Y. Hirshberg u. E. Fischer, J. chem. Soc. (London) 1953, 629.

[22] A. Senier, F. G. Sheppard u. R. Clarke, J. chem. Soc. (London) 101, 1950 (1912).

[23] S. E. Sheppard, Chem. Reviews 4, 319 (1927).

[24] S. S. Bhatnagar, P. L. Kapur u. S. U. Hashmi, J. Indian chem. Soc. 15, 573 (1938).

[24a] G. H. Brown u. W. G. Shaw, Rev. pure appl. Chem. 11, 2 (1961).

[24b] H. S. A. Gilmour in D. Fox, M. M. Labes u. A. Weissberger: Physics and Chemistry of Organic Solid State. Interscience Publishers, New York-London 1963.

[25] F. Weigert, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 24, 222 (1918).

[26] H. Stobbe, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 1226 (1913).

[27] H. Stobbe, Liebigs Ann. Chem. 359, 1 (1908); A. Hänel, Naturwissenschaften 37, 90 (1950).

[28] W. R. Brode u. G. M. Wyman, J. Res. nat. Bur. Standards 47, 170 (1951).

[29] G. M. Wyman u. W. R. Brode, J. Amer. chem. Soc. 73, 1487 (1951).

[30] H. Stobbe u. H. Mallison, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 1226 (1913); B. K. Singh u. B. Bhaduri, Trans. Faraday Soc. 27, 478 (1931).

[31] S. L. Bollard u. H. R. Cooper, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 225, 416 (1954).

[32] N. K. Bridge u. G. Porter, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 244, 259, 276 (1958).

[33] F. Dörr, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 950 (1957); 64, 581 (1960).

[34] N. K. Bridge, J. Soc. Dyers Colourists 76, 486 (1960).

[35] G. O. Schenk, Naturwissenschaften 35, 28 (1948); 40, 205, 229 (1953); 41, 452 (1954); Z. Naturforsch. 3b, 59 (1948); G. O. Schenk u. R. Wolgast, Naturwissenschaften 48, 737 (1961).

[35a] H. L. S. Bäckström, Z. physik. Chem. 25, 99 (1934).

Derartige $n \rightarrow \pi$ -Übergänge können durch Substituenten beeinflusst werden [33, 34, 36]. Elektronendonatoren wie NH_2 - oder OH -Gruppen negativieren das Ringsystem und erschweren den Übergang eines freien Elektrons aus den Carbonyl-Sauerstoffen. Außerdem bewirken diese Substituenten eine langwellige Verschiebung der viel intensiveren $\pi \rightarrow \pi$ -Bande [33, 34], so daß bei Lichteinstrahlung der Anteil an $n \rightarrow \pi$ -Übergängen zurückgehen kann. Auf diese Weise wird die unterschiedliche Wirkung der Anthrachinon-Derivate auf die Photooxydation der Alkohole gedeutet. Für die Alkohol-Photooxydation sind aktiv: Anthrachinon und seine 2,6- SO_3Na -, 2- CH_3 -, 2- SO_3Na - und 1- Cl -Derivate; inaktiv sind: 1,5- SO_3Na -, 2,6- OH -, 2- NH_2 -Anthrachinon und Anthracen [32]. Entsprechend konnten nur bei der ersten Gruppe blitzlichtspektroskopisch Radikale nachgewiesen werden. Ebenso fanden Schwab und Dörr [36] bei 2- CH_3 - und 1- Cl - (kaum bei 1- OH -)Anthrachinon Radikale, bei 2- NH_2 -, 1- NH_2 - und 1,5- NH_2 -Anthrachinon jedoch keine. Dörr weist darauf hin, daß das Auftreten dieser Radikale mit Faserschädigungen parallel läuft [36a].

An Anthrachinon, in Dioxan gelöst, können zahlreiche allgemeine Eigenschaften phototroper Substanzen beobachtet werden: Bei Belichten entsteht eine schwach gelbe Substanz mit einem Absorptionsmaximum bei

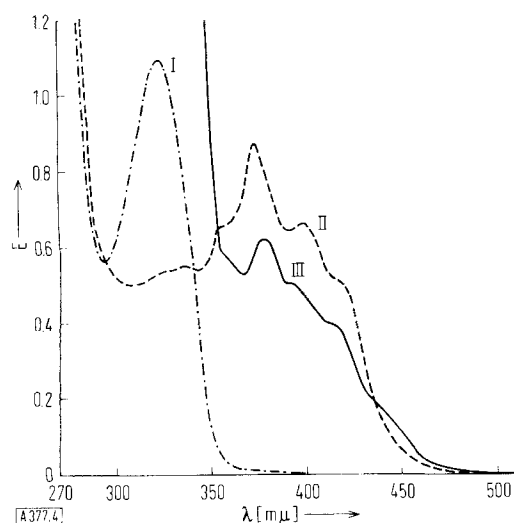


Abb. 4. Absorptionsspektren von Anthrachinon-Lösungen bei Raumtemperatur.

Kurve I: Lösung in Dioxan unter N_2 .

Kurve II: Lösung 1 360 sec UV-belichtet.

Kurve III: Äther-Extrakt einer Anthrachinon-Küpe.

373 $\text{m}\mu$ (Abb. 4), das im Dunkeln langsam wieder abklingt (Abb. 5). Die phototrop induzierte Absorptionsbande entspricht weitgehend der Absorptionsbande der Leukoform (Abb. 4). Die Dunkelrückreaktion ist abhängig vom Sauerstoffgehalt der Lösung. Mit steigender Temperatur wird auch hier – wie bei vielen phototropen Reaktionen – die Rückreaktion beschleunigt (Abb. 5). Aus dem ersten Photoprodukt entsteht ein weiteres Photoprodukt mit wesentlich langsamerer Rückreaktion. Daher durchläuft die Konzentration des ersten Photoprodukts (Leukoform) als Funktion der Bestrahlungszeit t ein Maximum.

Bei intermittierender Belichtung stellt sich langsam ein „stationärer“ Endwert ein, der in der Dunkelreaktion

[36] O. Schwab u. F. Dörr, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 870 (1962); O. Schwab, Dissertation, Technische Hochschule München, 1962.

[36a] F. Dörr, Chimia 15, 63 (1961).

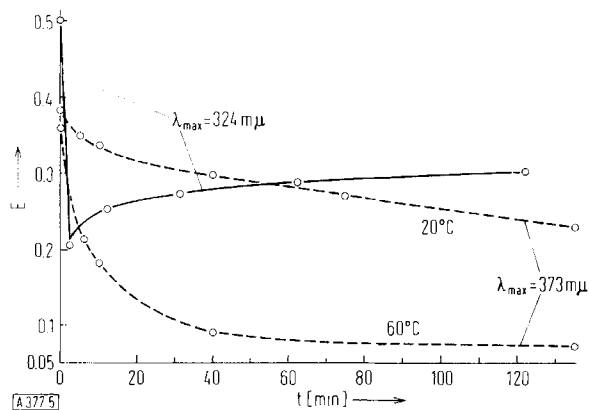


Abb. 5. Zeitliche Extinktionsänderungen von Anthrachinon-Lösungen in Dioxan bei und nach der UV-Belichtung (Hg-Lampe S 81, Quarz-lampengesellschaft, Hanau).

$\lambda_{\text{max}} = 324 \text{ m}\mu$: Verschwinden einer Anthrachinonbande beim Belichten, und Rückbildung der Bande im Dunkeln, bei 30 °C. (Die Dunkelperiode beginnt für $\lambda = 324 \text{ m}\mu$ im Minimum).

$\lambda_{\text{max}} = 373 \text{ m}\mu$: Temperaturabhängigkeit der Dunkelrückreaktion nach 4 min dauernder Belichtung.

nur wenig abnimmt. Bei Belichten mit Wechsellicht hängt die Kinetik der Photoreaktion von der Dauer der Licht- und Dunkelperiode ab. Die Lichtechtheit variiert also mit den Belichtungsbedingungen. Abbildung 6 gibt ein Beispiel für 2- NH_2 -Anthrachinon. Die Bedeutung der Dunkelreaktion bei Photoreaktionen ist auch bei der Assimilation der Pflanzen bekannt. Die Wachstumsförderung bei intermittierender Belichtung kann genau so hoch sein wie bei kontinuierlicher Bestrahlung [36b].

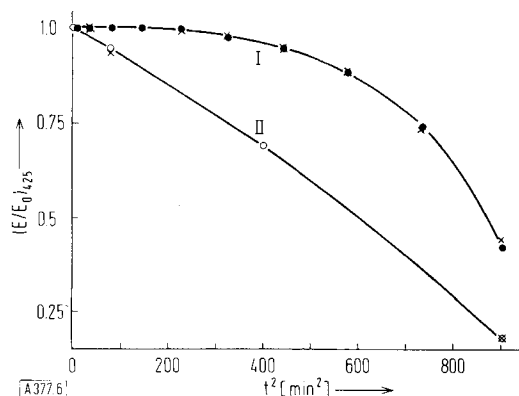


Abb. 6. 2-Aminoanthrachinon in Dioxan bei 30 °C. Abklingen des langwelligen Extinktionsmaximums (425 $\text{m}\mu$) bei intermittierender UV-Belichtung (Dunkelzeit 2 min).

Kurven I und II: Lichtintervalle 3 bzw. 10 min.

An den Aminoanthrachinon-Derivaten kann auch der Einfluß von Substituenten und umgebendem Medium auf die Lichtreaktion leicht demonstriert werden. Sofern der Primärschritt nach Dörr und Bridge zu einem phototropen Diradikal führt, wäre zu erwarten, daß durch H-Brücken am freien Elektronenpaar des Carbonyl-Sauerstoffs die Photoreaktionen erschwert werden [34]. Tatsächlich beobachtet man in Dioxan eine schnellere Lichtreaktion des 2- NH_2 - als des 1- NH_2 -An-

[36b] A. Zeller u. H. F. Oberländer, Naturwissenschaften 50, 712 (1963); V. Warburg, Biochem. Z. 100, 230 (1919); R. Emerson u. W. Arnold, J. gen. Physiol. 15, 391 (1932); P. Möckel, Naturwissenschaften 48, 435 (1961).

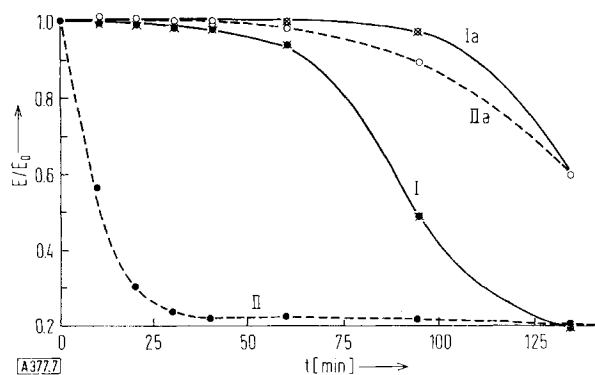
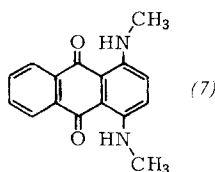


Abb. 7. Abklingen der langwelligen Extinktionsmaxima für N-Benzoyl-1- und -2-aminoanthrachinon in Dioxan (I bzw. II) sowie in Dioxan/ $\text{H}_2\text{O} = 4:1$ (Ia bzw. IIa) in Abhängigkeit von der UV-Bestrahlungszeit.

thrachinons. Dagegen verläuft in Dioxan mit 20 % H_2O die Lichtreaktion in beiden Fällen gleich langsam. Was für die freien Amine gesagt wurde, gilt gleichermaßen für die $-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ -Derivate (vgl. Abb. 7).

Nachdem in vielen Fällen in Lösungen eine schnelle Einstellung des angeregten Elektrons auf das Potentialminimum des angeregten Zustandes nachgewiesen ist, könnte man eine Unabhängigkeit der Phototropie erwarten, gleichgültig in welche Absorptionsbande eingestrahlt wird. Beim N,N'-Dimethyl-1,4-diaminoanthrachinon (7) konnten wir eine Ausnahme nachweisen. Dörr hatte ja schon vermutet, daß nur die Einstrahlung



in die $n \rightarrow \pi$ -Banden, die meist um 250 bis 350 $\text{m}\mu$ liegen, zu Photoreaktionen führt. Abbildung 8 zeigt die langwellige Absorptionsbande (Maxima bei 595 und 640 $\text{m}\mu$) und den langwelligen Ausläufer der UV-Bande von (7). Bei 20-minütiger Einstrahlung in die langwellige Absorptionsbande [mit einer Quecksilber-

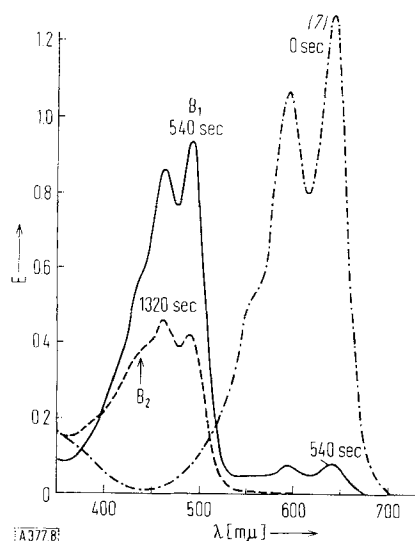
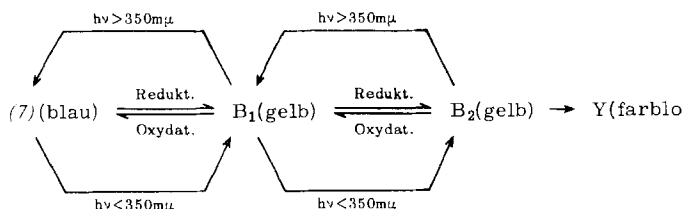


Abb. 8. Absorptionsbande des N,N'-Dimethyl-1,4-diaminoanthrachinons und phototrop induzierte Banden B_1 und B_2 nach 0; 540 und 1320 sec UV-Belichtung, in absolutem Äthanol.

tauchlampe mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -UV-Filter, das ab 400 $\text{m}\mu$ nach kurzen Wellen zu stark absorbiert] wurde keine Photoreaktion gefunden. Diese setzte jedoch sofort ein nach Wegnehmen des UV-Filters.

Für die Belichtung des N,N'-Dimethyl-1,4-diaminoanthrachinons in Abwesenheit von Sauerstoff konnten wir das folgende komplexe Reaktionsschema finden:



Mit UV-Licht entsteht B_1 , bei längerer Belichtung B_2 (vgl. Abb. 8). Im Dunkeln bildet sich, temperatur- und sauerstoffabhängig, im Verlauf von Stunden (7) zurück. B_1 ist identisch mit dem ersten in Eisessig mit Zn-Pulver gewonnenen Reduktionsprodukt. B_1 ist löslich in H_2O , Alkohol und den meisten organischen Lösungsmitteln. Bei längerem Reduzieren oder Erwärmen der reduzierenden Lösung entsteht B_2 (Abb. 9). B_1 wird an der Luft

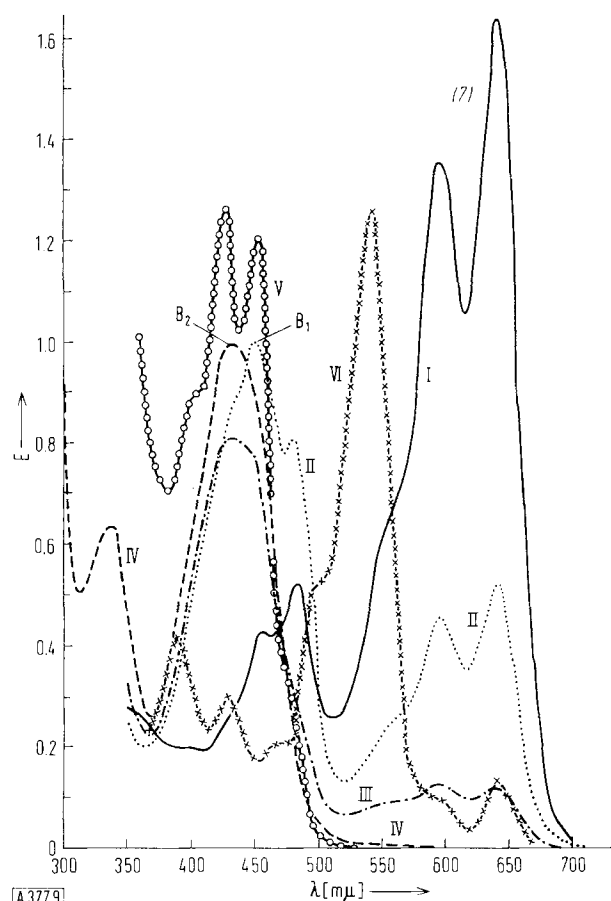


Abb. 9. Reduktionsprodukte (B_1 , B_2 , Semichinon und Leukoform) des N,N'-Dimethyl-1,4-diaminoanthrachinons (7). (Der Ordinatenmaßstab für die Kurven V und VI ist willkürlich).

Kurven I bis IV: Spektren bei der Reduktion von (7) mit Eisessig/Zn in Eisessig.

Kurve V: Leukoform von (7) in Eisessig (mit NaOH und Dithionit verküpert).

Kurve VI: Spektrum des Semichinon-Radikals (7) $\dot{\text{H}}$. Es wurde (7) 90 min in Aceton/ NaClO_4 elektrolysiert.

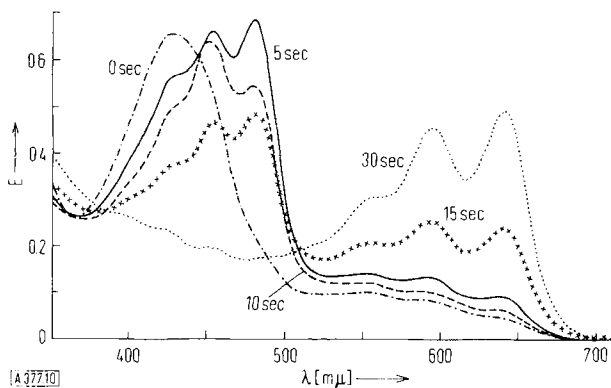


Abb. 10. UV-Lichtreaktion $B_2 \rightarrow (7)$. B_2 wurde durch Reduktion mit Zn/Eisessig in Eisessig bei Raumtemperatur gewonnen.

schnell, B_2 langsam zum ursprünglichen Farbstoff (7) oxydiert. Die reduzierte Form B_2 geht bei Belichtung über B_1 auch recht schnell wieder in (7) über (Abb. 10). Bei längerer UV-Belichtung schließt sich allerdings wieder der Zerfall von (7) an. Abbildung 11 zeigt den zeit-

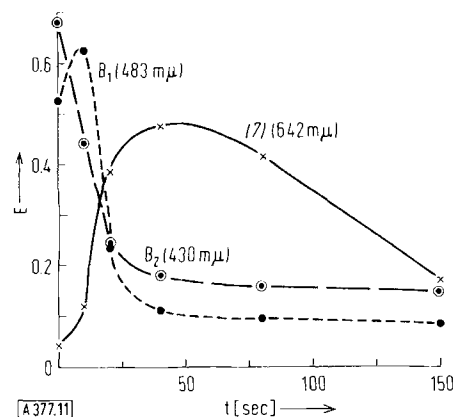


Abb. 11. Durch UV-Licht beschleunigte Rückreaktion $B_2 \rightarrow (7)$ in Äthanol. B_2 wurde durch die Reduktion mit Zn/Eisessig gewonnen. Es wurde für B_2 , B_1 und (7) die Extinktion am jeweils intensivsten Maximum registriert (vgl. Abb. 8).

lichen Verlauf der Extinktion von B_2 , B_1 und (7) bei Belichten von B_2 . Es ist deutlich zu erkennen, daß die Rückbildung von (7) über die gelbe Stufe B_1 läuft. Wird B_2 nur mit sichtbarem Licht bestrahlt, so wird (7) quantitativ zurückgebildet, ohne daß es erneut zerfiel, während ohne UV-Filter erst (7) entsteht, um dann unter dem Einfluß des UV-Lichts wieder in B_1 und die übrigen Stufen überzugehen.

Wir haben hier also einen interessanten photochemischen Kreisprozeß vor uns: Die reduzierten Stufen B_1 und B_2 werden durch langwelliges Licht zu (7) oxydiert, durch kurzwelliges Licht wieder reduziert und teilweise in einen nicht näher untersuchten farblosen Körper Y übergeführt. Als Endprodukt Y wurde gelegentlich die Bildung von Phthalsäure über das Diimin von (7) angenommen. Gesättigte cyclische Ketone spalten nach Quinkert bei UV-Belichtung in hohen Ausbeuten zu Carbonsäuren [37].

In Dioxan, Tetrahydrofuran und Dimethylformamid laufen die gleichen Reaktionen ab, nur mit verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit. Ein Beispiel für die Medienabhängig-

[37] G. Quinkert, B. Wegemund u. E. Blanke, Tetrahedron Letters 1962, 221.

keit der Geschwindigkeit der Lichtreaktion des (7) gibt Abbildung 12; (7) wurde einmal gelöst in C_2H_5OH und einmal eingefärbt in Polyamid (in Polyester verläuft die Lichtreaktion noch langsamer als in Polyamid).

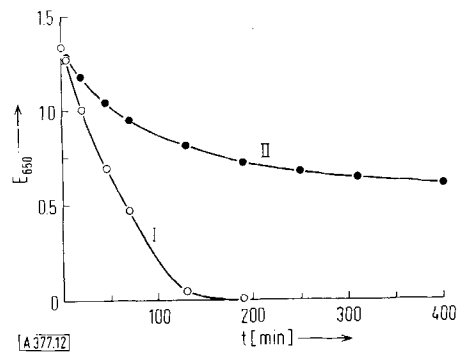
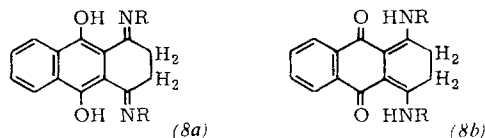


Abb. 12. Ausbleichen von N,N'-Dimethyl-1,4-diaminoanthrachinon in Abhängigkeit von der UV-Bestrahlungszeit.

Kurve I: (7) in Äthanol.

Kurve II: (7) eingefärbt in Polyamid.

Die Aufklärung der Zwischenprodukte B_1 und B_2 ist noch nicht abgeschlossen [*]. Im Gegensatz zu den Photoprodukten des Anthrachinons handelt es sich hier nicht um die Leukoform zu (7), deren Absorptionsspektrum Abbildung 9, Kurve V, zeigt. Für die Leukoform der Anthrachinon-Derivate mit Protonen-Donatoren in 1,4-Stellung wurden die Konstitutionsformeln (8a) oder (8b) angenommen [39–41].



Mit den polarographischen Halbwertspotentialen von (7) in 0,1 M LiCl-Lösung (30 % H_2O + 70 % C_2H_5OH) konnte gezeigt werden, daß in der ersten Stufe ein Elektron und ein Proton aufgenommen werden. Das unter gleichen Bedingungen in C_2H_5OH elektrolysierte (7) zeigt ein Spektrum, das mit dem des B_1 identisch ist. Das in aprotischen Lösungsmitteln wie Aceton oder Acetonitril elektrolysierte (7) liefert ein langlebiges Radikal, das Elektronenresonanzspektrum zeigt eine einfache, feinstrukturlose Bande (Halbwertsbreite = 12 Gauss). Dieses Radikal besitzt eine Absorptionsbande mit einem einfachen Maximum bei 540 mμ (Abb. 9, Kurve VI); das Spektrum ähnelt dem des 1-Cl-Anthrachinons nach Dörr und Schwab [36]. Es handelt sich also wahrscheinlich um ein Semichinonradikal (7) H^\cdot , das in protonenhaltigen Lösungsmitteln zu B_1 weiterreagiert. Moran und Stonehill haben bei Photoreaktionen von Anthrachinon-Derivaten die Entstehung von Anthron angenommen [38]. Für 1,4-Dibenzoyl-aminohydrochinon bevorzugt Coffey [39] die Oxanthronform vor der Anthrahydrochinonform, im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Anthrachinon [42]. Ähnlich verhalten sich 1,4-Diamino-, 1-Methylamino- und 2-Methylamino-anthrachinon beim Belichten. Bei diesen Derivaten sowie (7) sind die Enolatformen (9a) oder (9b) beteiligt, so daß das gleichartige und vom Anthrachinon abweichende Verhalten plausibel wäre. Couper [43] schloß

[*] Es kam uns mehr darauf an, an Modellversuchen die Prinzipien der Phototropie zu zeigen.

[38] J. J. Moran u. H. I. Stonehill, J. chem. Soc. (London) 1957 788.

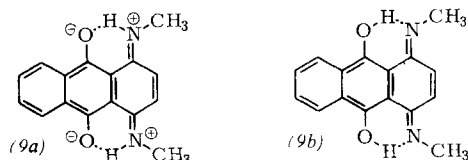
[39] S. Coffey, Chem. and Ind. 1953, 1068.

[40] K. Zahn u. P. Ochwat, Liebigs Ann. Chem. 462, 72 (1928).

[41] S. M. Bloom u. R. F. Hutton, Tetrahedron Letters 1963, 1993.

[42] K. H. Meyer, Liebigs Ann. Chem. 379, 37 (1911).

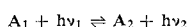
[43] M. Couper, Textile Res. J. 21, 720 (1951).



bei dem auf Acetat gefärbten (7) auf einen sukzessiven Abbau der Methylaminogruppen beim Belichten. Derartige Reaktionen traten mit unserer Arbeitsmethode nur geringfügig auf. In Äthylacetat-Lösungen fand Couper [43] dagegen nach Belichten auch eine gelbe Substanz, die auf der Acetatfaser nicht nachgewiesen werden konnte. Couper vermutete schon, daß es sich hierbei um eine Reduktionsstufe handle, und daß die Lichteinwirkung in der Faser und in der Lösung zu verschiedenen Abbauprodukten führe.

Fassen wir die Erfahrungen mit (7) kurz zusammen: (7) ist bei Belichten im sichtbaren Spektralgebiet stabil, bei Belichten mit UV-Licht phototrop. Unter O₂-Ausschluß wird (7) in zwei Stufen schließlich zu einem stabilen farblosen Körper reduziert. Die „Lichtschädigung“ mit UV-Licht beim Übergang von (7) in B₁ und B₂ kann allgemein durch Einstrahlen in die im sichtbaren Bereich liegende neue Absorptionsbande rückgängig gemacht oder die Rückreaktion (Oxydation) beschleunigt werden. Dies wurde z. B. auch an folgenden Substanzen beobachtet: 2.3.6.7-Tetrachlor-1-keto-dihydronaphthalin, Fulgide, Stilbene [44], Anile [44], Spirane [45] u. a. [24a, 25, 46–49].

Cellulosenitrat-Folien vergilben vermutlich durch Spuren von Verunreinigungen mit kurzwelligem Licht ($\lambda < 300 \text{ m}\mu$) und werden bei langwelligerer Bestrahlung ($300 \text{ m}\mu < \lambda < 450 \text{ m}\mu$) wieder ausgebleichen [50]. Für auf Acetat gefärbte Aminoazofarbstoffe wurde der seltenere Fall mitgeteilt, daß langwelligere Strahlung ($\lambda = 400 \text{ m}\mu$) Phototropie erzeugt, kurzwelligere ($\lambda = 350 \text{ m}\mu$) aber nicht, obwohl das Licht beider Spektralbereiche etwa gleich stark absorbiert wird [50]. Man wird nicht fehlgehen, ähnliche Abhängigkeiten von der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichts bei der „irreversiblen“ Entfärbung von Farbstoffen durch Licht anzunehmen, obwohl hierüber nur wenig mitgeteilt worden ist. Schon Perrin hat diese Beobachtungen in ein allgemeines Schema zusammengefaßt [50a]:



Es handelt sich also um eine phototrop induzierte Sekundärphototropie, welche die Lichtechtheit von Farbstoffen erhöhen kann. Für die Frequenz ν_1 der Primärphototropie gilt in den meisten bisher untersuchten Fällen $\nu_1 > \nu_2$. Meist wird durch die Primärphototropie eine Absorptionsbande induziert, die langwelliger liegt als die Banden der ursprünglichen Verbindung. Unsere Beobachtungen einer kurzwelliger induzierten Bande am N,N'-Dimethyl-1.4-diaminoanthrachinon (7)

[44] S. E. Sheppard, Chem. Reviews 4, 319 (1927).

[45] O. Chandé u. P. Rumpf, C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. 236, 697 (1953); J. L. Masse, ibid. 238, 1320 (1954); E. Berman, R. E. Fox u. F. D. Thomson, J. Amer. chem. Soc. 81, 5605 (1959).

[46] H. Stobbe, Liebigs Ann. Chem. 359, 1 (1908); 380, 1 (1911); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 14, 473 (1908); Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 226 (1913).

[47] F. G. Brikwede, J. opt. Soc. America 14, 312 (1927).

[48] M. Padoa u. L. Santi, Atti Accad. naz. Lincei, Mem., Cl. Sci. fisiche, mat. natur., Sez. II 21, 188 (1912); Sez. I, 25, 808 (1916).

[49] W. C. Clerk u. G. F. Lothian, Trans. Faraday Soc. 54, 1790 (1958).

[50] L. W. Mechel u. H. Stauffer, Helv. chim. Acta 24, 151 (1941).

[50a] J. Perrin, Ann. Physique 10, 133 (1919); 11, 108 (1919).

sind eine seltene Ausnahme. Bei Spiropyranen fand Hirshberg [19], daß ν_2 nicht im Bereich der langwelligen phototrop induzierten Absorptionsbande liegt, sondern im langwelligen Bereich der UV-Bande, in die eingestrahlt wurde.

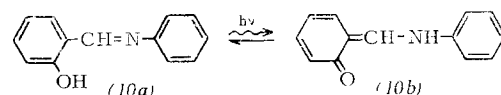
IV. Phototropie weiterer Verbindungen

Bisher sind einige hundert phototrope Substanzen bekannt. Angaben, an welche Konstitution die Phototropie gebunden ist, sind jedoch noch nicht möglich. Bisher ist auch nur in wenigen Fällen der Mechanismus der Phototropie völlig geklärt: Frühere rein chemische Untersuchungen scheiterten vor allem bei den phototropen Festkörpern oft daran, daß der phototrop induzierte Stoff nur in kleinen Mengen vorliegt.

Neben den Übergängen in chinoide Strukturen, etwa bei den Triphenylmethan-Farbstoffen oder Campher-Derivaten [51], erwähnten wir induzierte Reduktions- und Oxydationsvorgänge. Ferner werden häufig phototrop induzierte Isomerisierungen diskutiert. Phototrope Umwandlungen aus der stabileren trans-Form in die instabilere cis-Form haben etwa Brode und Wyman bei Thioindigo und Hydroxyazo-Farbstoffen untersucht [52]. Andere phototrope cis-trans-Übergänge haben Horowitz und Klotz [53] sowie Hartley [53a] beobachtet. Die Rückreaktionen bei den phototropen cis-trans-Umlagerungen sind von 1. Ordnung in Bezug auf die phototrope Substanz [50, 53]; Rückreaktionen anderer phototroper Systeme können auch nach 2. Ordnung ablaufen [53b].

In Modellversuchen für den Sehvorgang haben Yoshizawa und Wald [53c] eine Phototropie des Rhodopsins zum all-trans-Vitamin-A-aldehyd + Opsin gefunden. Durch Sekundärphototropie können hieraus 11-cis-Vitamin-A-aldehyd + Opsin rückgebildet werden, die dann wieder zu Rhodopsin rekombinieren.

Gaouck und Le Fèvre schlagen für die nur im festen Zustand auftretende Phototropie der Anile das Schema (10a) \rightleftharpoons (10b) vor [7], wobei ein Protonenaustausch



zwischen Nachbarmolekeln angenommen wird. Beide Formen sind röntgen-isomorph. Wird in (10a) OH durch OCH₃ ersetzt, so verschwindet die Phototropie. Cohen, Hirshberg und Schmidt [54, 54a] beobachteten

[51] B. K. Singh u. B. Bhaduri, Trans. Faraday Soc. 27, 478 (1931).

[52] W. R. Brode u. G. M. Wyman, J. Res. nat. Bur. Standards 47, 170 (1951); G. M. Wyman u. W. R. Brode, J. Amer. chem. Soc. 73, 1487 (1951); W. R. Brode, J. H. Gould u. G. M. Wyman, ibid. 74, 4641 (1952).

[53] M. Horowitz u. I. M. Klotz, J. Amer. chem. Soc. 77, 5011 (1955).

[53a] G. S. Hartley, J. chem. Soc. (London) 1938, 633.

[53b] M. Padoa u. T. Minganti, Chem. Abstr. 8, 1368 (1914).

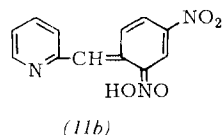
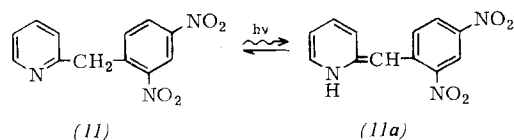
[53c] T. Yoshizawa u. G. Wald, Nature (London) 197, 1279 (1963).

[54] M. D. Cohen, Y. Hirshberg u. G. M. J. Schmidt in M. Hadzi: Hydrogen Bonding, Pergamon Press, London-New York 1959.

[54a] G. N. Lewis u. D. Lipkin, J. Amer. chem. Soc. 64, 2801 (1942).

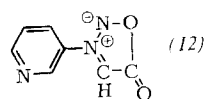
eine Phototropie der Anile auch in „rigid solvents“ und vermuten daher einen innermolekularen Protonenübergang. In polaren Lösungsmitteln tritt auch ohne Bestrahlung die in Paraffinöl als Lösungsmittel nur phototrop induzierbare Form (10b) auf.

Für 2-(2',4'-Dinitrobenzyl)-pyridin (11) wird ein Phototropie-Mechanismus zu (11a) oder (11b) vorgeschlagen [55]. (11), an NaCl adsorbiert, zeigt denselben photo-



tropen Übergang in (11a) oder (11b), an MgO jedoch nicht [55a].

Bei Spiranen [45] und Spiropyranen [56,57] werden phototrop induzierte Isomere, die durch Ringöffnung entstehen, diskutiert. Phototrop induzierte Radikale haben wir bei den Anthrachinon-Derivaten erwähnt. Bei der Phototropie des festen N-3'-Pyridylsydnons (12)



konnten durch Elektronenspinresonanz ebenfalls Radikale nachgewiesen werden [58,59], ebenso bei einem Imidazol-Derivat [60]. Sauerstoff-freie methanolische Chlorophyllösungen zeigen ebenfalls Phototropie, wobei Radikale nachgewiesen sind [61] [*]. Auch bei der

[*] Die Phototropie kann auch biochemisch eine Rolle spielen (vgl. die Annahmen über den Sehvorgang, Seite 470). Bei Wachstumsprozessen in der Natur müssen Wasserstoffbrücken geöffnet und geschlossen werden. Die Keto-Enol-Tautomerie der Anile [7] gibt Hinweise, daß die Phototropie hierzu in der Lage ist (vgl. auch [61a]).

[55] R. Hardionk, H. S. Mosher u. P. Passailaigue, Trans. Faraday Soc. 56, 44 (1960); W. C. Clark u. G. F. Lothian, ibid. 54, 1795 (1958).

[55a] G. Kortüm, M. Kortüm-Seiler u. D. S. Bailey, J. phys. Chem. 66, 2439 (1962).

[56] Y. Hirshberg u. E. Fischer, J. chem. Soc. (London) 1954, 297, 3129.

[57] Y. Hirshberg, J. Amer. chem. Soc. 78, 2304 (1956).

[58] H. S. Gutowsky u. R. L. Rutledge, J. chem. Physics 29, 1183 (1958).

[59] T. Mill, A. van Roggen u. C. F. Wahlig, J. chem. Physics 35, 1139 (1961).

[60] T. Hayashi, K. Maeda, S. Shida u. K. Nakada, J. chem. Physics 32, 1568 (1960).

[61] R. L. Livingston u. V. A. Ryan, J. Amer. chem. Soc. 75, 2176 (1953); R. L. Livingston, G. Porter u. M. Windsor, Nature (London) 173, 485 (1954); E. W. Abrahamson u. H. J. Linschitz, J. chem. Physics 23, 2198 (1955).

[61a] R. Robert, J. Soc. Dyers Colourists 65, 699 (1949).

Belichtung des Malachitgrün-leukocyanids in Cyclohexan sind Radikale anzunehmen [62]. Naphthoxy-Radikale treten bei der Phototropie des β -Tetrachlor-1-keto-dihydronaphthalins nach Feichtmayr und Scheibe [63] auf. Phototrop induzierte Radikal- oder Triplettzustände konnten auch schon durch ihren Paramagnetismus nachgewiesen [64] werden, treten jedoch nicht immer auf [58].

Einige Substanzen sind nur im kristallinen Zustand phototrop, u. U. nur eine bestimmte Modifikation, z. B. 2.3.6.7-Tetrachlor-1-keto-naphthalin [65]. Sofern Pleochroismus vorliegt, die Absorption also von der Richtung im Kristall abhängt, kann auch die Phototropie anisotrop sein und den Pleochroismus scheinbar verstärken.

Die erste anorganische – in der Regel sind es feste Stoffe – als phototrop erkannte Substanz war Lithopone (in Gegenwart von Feuchtigkeit und Sauerstoff) [66]. Auch an Lösungen einiger anorganischer Substanzen wurde Phototropie gefunden [67].

Eine sensibilisierte Phototropie beobachtet man an wäßrigen Kaliumferrocyanid-Lösungen mit Phenolphthalein-Zusätzen. Hier treten beim Belichten reversible Farbeffekte auf [68]. Bei anorganischen Substanzen fällt auf, daß – ähnlich wie bei der Phosphoreszenz – Spuren von Aktivatoren für die Phototropie verantwortlich sein können [67]. Ein derartiges Beispiel für organische Substanzen ist Acetanilid-p-disulfoxid, bei dem nur in Gegenwart von 0,1 bis 1 % Acetanilid-p-disulfid Phototropie auftritt [69].

Küpenfarbstoffe können auf der Faser durch Nachbehandeln, etwa Imprägnieren, phototrop werden [70]. Die Dunkelmückreaktionen phototroper Farbstoffe, auf Fasern gefärbt, können Tage dauern [70].

Die Phototropie spielt also für die Lichtechtheit von Farbstoffen und für biochemische Vorgänge eine Rolle. Von Hirshberg [19] sind phototrope Farbstoffe, deren kurzzeitig induzierte Primärphototropie durch langzeitig induzierte Sekundärphototropie gelöscht wird, als „high speed memory“-Glieder für Computer empfohlen worden. Phototrope Farbstoffe sind als Lichtfilter, die sich der jeweiligen Lichtintensität anpassen, diskutiert worden [24b]. Phototrop gebildete Farbstoff-Radikale können als Polymerisationsinitiatoren verwendet werden [71].

[62] E. O. Holmes, J. phys. Chem. 61, 434 (1957).

[63] F. Feichtmayr u. G. Scheibe, Z. Naturforsch. 13b, 51 (1958); J. phys. Chem. 66, 2449 (1962).

[64] G. Kortüm, Angew. Chem. 70, 14 (1958); G. Kortüm, W. Theilacker u. G. Littmann, Z. Naturforsch. 12a, 401 (1957).

[65] F. Weigert, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 24, 222 (1918); H. Stobbe, Liebigs Ann. Chem. 359, 1 (1908).

[66] T. L. Phipson, Chem. News 45, 283 (1881); 44, 73 (1881).

[67] J. R. Mourelto, An. Soc. españ. Física Quim. 1, 346 (1903); 3, 40 (1905); 7, 3445 (1913); C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 158, 122 (1914); 160, 174 (1915); 161, 172 (1915); Chem. News 120, 289 (1920); W. A. Weyl u. F. Forland, Ind. Engng. Chem. 42, 257 (1950); F. K. McTaggart u. J. Bear, J. appl. Chem. 5, 643 (1955); 8, 72 (1958); W. M. McNeven u. P. R. Ogle, J. Amer. chem. Soc. 76, 3846 (1954).

[68] O. Baudisch u. L. W. Bass, Ber. dtsch. chem. Ges. 55 B, 2698 (1922).

[69] R. Child u. S. Simles, J. chem. Soc. (London) 1926, 2696.

[70] H. Woibel, Melliand Textilber. 36, 737 (1955).

[71] US.-Pat. 2875047 und 3097096, Erf.: G. Oster.

V. Ein qualitatives Energieschema

Wir fassen die bisherigen Erfahrungen über die Phototropie im qualitativen Energieschema der Abbildung 13 zusammen (kT mit der Pfeilspitze nach unten bedeutet einen exothermen, mit der Pfeilspitze nach oben einen

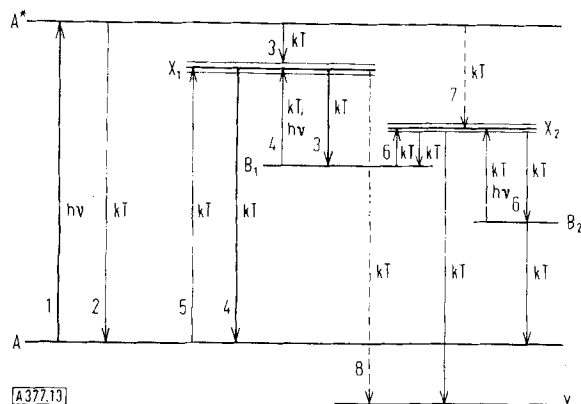


Abb. 13. Qualitatives Energieniveau-Schema für phototrope und photochemische Vorgänge.

endothermen oder mit Aktivierungsenergie ablaufenden Vorgang). Bei der Lichtabsorption im Zustand A wird ein angeregter, quantenmechanisch instabiler oder metastabiler Zustand A^* erzeugt (Vorgang 1), der unter Abgabe thermischer Energie (Vorgang 2) wieder in den Zustand A zurückkehren kann. Im Fall der Phototropie erfolgt ein Übergang in einen quantenmechanisch stabilen, thermodynamisch aber instabilen Zustand B_1 ; hierbei wird ein Zwischenzustand X_1 durchlaufen (Vorgang 3). Über die Lage und Zahl der Zwischenzustände X_1 und X_2 ist kaum etwas bekannt. Der phototrop induzierte Zustand B_1 kann nun (Vorgang 4) entweder thermisch, unter Aufwenden einer Aktivierungsenergie, oder, unter Aufwenden von Lichtenergie durch eine Sekundärphototropie, wieder in den Ausgangszustand A übergehen. Hierbei wird wiederum irgendein nicht näher bekannter Zwischenzustand X_1 durchlaufen. Bei höherer Temperatur stehen mehr Molekeln mit genügend hoher Wärmeenergie kT zur Verfügung, so daß die Rückreaktion (Vorgang 4) $B_1 \rightarrow X_1 \rightarrow A$ beschleunigt wird.

Andererseits wird bei höherer Temperatur im Ausgangszustand A ein größerer Teil an Molekeln mit höherer thermischer Energie zur Verfügung stehen, so daß mehr Molekeln den Zustand B_1 (über X_1) thermisch erreichen können, das thermische Gleichgewicht $A \rightleftharpoons B_1$ also mehr zugunsten von B_1 verschoben wird. Sofern B_1 optisch identifiziert werden kann, spricht man von Thermotropie oder Thermochromie (Vorgang 5). Unter Umständen kann durch Adsorption der Zustand B_1 in eine energetisch günstigere Lage als der Zustand A geraten; man spricht dann von Metachromasie [72]. In einigen Fällen sind verschiedene instabile Zustände B_2, B_3 usw. existent. B_2 kann dann entweder über B_1 erreicht werden (Vorgang 6) oder direkt über A^* (Vor-

gang 7). Ein Übergang von B_2 in A ist direkt über X_2 oder über $B_1 - X_1$ als Zwischenstufe möglich. Neben den photo- oder thermotropen Zuständen B_1, B_2 , usw. können aus allen Zwischenzuständen direkte Photoreaktionen zum Zustand Y, der energetisch günstiger liegt als A, vorkommen. Natürlich sind auch in diesem Fall normale chemische Reaktionen zu Y durch thermische Aktivierungsenergie über irgendeinen Zwischenzustand X (Weg 5 bis 8) möglich. Die oft recht kleine Quantenausbeute bei der Lichtschädigung der Farbstoffe bedeutet wahrscheinlich, daß in diesen Fällen der Zwischenzustand X für die Reaktion $A^* \rightarrow X \rightarrow Y$ energetisch höher liegen kann als A^* . Physikalisch ist dies so zu verstehen, daß ein angeregtes Molekül zwar einen hohen Energieinhalt besitzt, die polarerer Strukturen aber für die Reaktion mit Nachbarmolekeln auf Grund der Coulombkräfte in einem recht tiefen Potentialminimum sitzen.

Die relative Lage der Niveaus in dem rein qualitativ und heuristisch zu verstehenden Energieschema (Abb. 13) kann natürlich von System zu System anders sein. Im Fall des Parafuchsin- H_2SO_3 konnten wir den Energieunterschied zwischen A und B_1 zu etwa 30 kcal/Mol abschätzen. Für die Anregung $A \rightarrow A^*$ im Absorptionsmaximum braucht man $h\nu \cdot N_L = 105$ kcal/Mol, so daß beim Übergang $A^* \rightarrow X_1 \rightarrow B_1$ etwa 75 kcal/Mol frei werden.

Für die phototrope cis-trans-Umlagerung beim 4-(p-Dimethylaminobenzazo)-phenyl-quecksilber (II)-acetat wurden ermittelt: $\Delta F = 22,5$ kcal/Mol und $\Delta H = 19,6$ kcal/Mol [53]. Bei der Phototropie eines 2.4.5-Triphenylimidazol-Derivates wurde $\Delta H = 5$ kcal/Mol und die Aktivierungsenergie für $B_1 \rightarrow X_1$ zu 14 kcal/Mol angegeben [73]. Die Aktivierungsenergie für die Dunkelrückreaktion des Salicyliden-m-toluidins wurde zu 25 kcal/Mol ermittelt [73] und diejenige des phototropen cis-trans-Umwandlungsproduktes der Methincyanine zu 8 kcal/Mol [74].

VI. Ausblick

Marckwald kam 1899 in der ersten Publikation über Phototropie an festen Substanzen zu dem Schluß „daß die hier beschriebene Lichtwirkung ein rein physikalisches Phänomen ist. Ich teile diese Ergebnisse daher mit, um die weitere Untersuchung den Physikern anheimzustellen“. Chalkley [17] schien 1929 die Alternative, Phototropie als rein physikalischer oder rein chemischer Effekt, unklar und unzweckmäßig.

Heute ist erwiesen, daß die Phototropie in den meisten Fällen Übergänge in thermodynamisch instabile, chemisch zum Teil unbekannte Zustände der Molekeln bedeutet. Durch die Einkehr revolutionierender physikalisch-chemischer Methoden in die moderne Chemie hat

[72] J. A. Bergeson u. M. Singer, J. biophysic. biochem. Cytol. 4, 433 (1958); P. Ehrlich, Dissertation, Universität Leipzig, 1877; G. Kortüm, J. Vogel u. W. Braun, Angew. Chem. 70, 651 (1958); G. Kortüm u. J. Vogel, Chem. Ber. 93, 706 (1960).

[73] G. Lindemann, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 50, 347 (1955).

[74] G. Scheibe, E. Günther u. F. Dörr, S.-B. bayer. Akad. Wiss. vom 15. Januar 1954; G. Scheibe, E. Günther u. F. Baumgärtner, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 570 (1956); G. Dobmeier, Dissertation, Technische Hochschule München, 1957.

das Arbeitsgebiet „Phototropie“ große Auftriebe erhalten und vermag wesentlich zur Klärung der Reaktionsmechanismen photochemischer Prozesse beizutragen. Die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten werden heute einigermaßen verstanden. Was noch fehlt, ist ein größeres Erfahrungsmaterial, um zu erklären, wie die Mechanismen von der jeweiligen chemischen Konstitution abhängen. Wie etwa die Karte der stabilen Atomkerne durch die instabilen Kerne bereichert wurde, so wird die Photochemie die Zahl der thermodynamisch stabilen chemischen Verbindungen noch um viele instabile Sub-

stanzen bereichern. Man möchte so 1964 die Worte *Marckwalds* abwandeln: „Ich teile diese Ergebnisse daher mit, um die weitere Untersuchung den Chemikern anheimzustellen“.

Unseren Mitarbeitern, insbesondere Herrn W. Ditter, danken wir für die Hilfe bei den Messungen und deren Auswertung. Herrn Dr. Beck, Ludwigshafen, danken wir für die polarographischen Messungen und Herrn Dr. Schlag, Ludwigshafen, für die Elektronenspinresonanz-Untersuchungen.

Eingegangen am 21. Februar 1964 [A 377]

Grundlagen der Diffusionsprozesse

VON PROF. DR. W. JOST

INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

Zum Verständnis der Diffusionsprozesse werden die Fickschen Diffusionsgesetze anschaulich hergeleitet. Die zeitabhängige örtliche Verteilung beschränkter beweglicher Teilchen wird statistisch bestimmt und die Übereinstimmung mit der aus $\partial c/\partial t = D \nabla^2 c/\partial t^2$ gewonnenen Verteilungskurve geprüft. Für die verschiedensten Medien (z. B. Gase, Lösungen und Hochpolymere) werden Diffusionskoeffizienten und Beispiele für Diffusionsvorgänge angegeben. Besonders besprochen wird die Diffusion „bergauf“, entgegen dem Konzentrationsgefälle.

I. Einleitung

Die Diffusion ist ein Vorgang, der normalerweise [*] zum Ausgleich von Konzentrationsunterschieden in Mischungen führt. Dieser Vorgang ist qualitativ leicht zu verstehen, wenn wir ihn als Erscheinung der ungeordneten Bewegung der Moleküle betrachten. Ein Molekül hat im Mittel eine bestimmte kinetische Energie, nämlich $3/2 kT$, also $kT/2$ je Freiheitsgrad, wobei T die absolute Temperatur und k die Boltzmannsche Konstante ist. Die entsprechende mittlere Geschwindigkeit \bar{v} ist gewöhnlich von der Größenordnung einige hundert Meter je Sekunde, für einfache Moleküle; extreme Geschwindigkeiten sind $1800 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1}$ für Wasserstoff-Moleküle (bei Zimmertemperatur) und etwa $150 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1}$ für das verhältnismäßig schwere Molekül UF_6 . Ein Protein-Molekül der Molmasse 1000000 würde immer noch eine Geschwindigkeit von etwa $3 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1}$ besitzen. Außer im extraterrestrischen Raum wird ein Molekül in einer Sekunde nicht den Abstand zurücklegen, der durch

seine Geschwindigkeit multipliziert mit einer Sekunde gegeben ist, sondern nur einen viel kleineren, weil sein freier Flug begrenzt ist. Ein Sauerstoff-Molekül der Luft hat eine freie Weglänge von ungefähr 10^{-5} cm , welche bei 10^{-5} atm (etwas weniger als $1/100$ Torr), d. h. in rund 100 km Höhe der irdischen Atmosphäre, auf etwa 1 cm ansteigen würde (vgl. auch Abb. 1, die für einen Druck von 10 atm gilt).

nen ähnliche Erscheinungen auftreten [1–3]. Analoge Erscheinungen werden auch in Flüssigkeiten beobachtet. In Systemen, die aus mehr als einer Phase bestehen, kann man eine Diffusion „bergauf“, d. h. von niedrigerer zu höherer Konzentration, fast immer erreichen, wenn zu Beginn der gelöste Stoff in dem Lösungsmittel mit der kleineren Löslichkeit vorliegt (z. B. Jod in Wasser mit Tetrachlorkohlenstoff als zweitem Lösungsmittel).

Diese Beispiele führen – sofern sie richtig formuliert werden – zu keinerlei Widersprüchen. Die einfachen Diffusionsgesetze gelten in binären Mischungen, bei konstanter Temperatur und konstantem Druck, und für nahezu ideales Verhalten, d. h. besonders in verdünnten Lösungen. Es sei daran erinnert, daß nach *Gibbs* eine Phase definiert ist als homogener Bereich der Materie. Hier (wie in der Metallkunde) benutzen wir die thermodynamisch recht anfechtbare Bezeichnung „Phase“ für einen Bereich, in welchem die Konzentration kontinuierlich variieren kann.

[1] *E. J. Hellund*, *Physic. Rev.* 57, 319, 328, 737 (1940); vgl. auch *J. B. Duncan* u. *H. L. Toor*, *A.I.Ch.E. Journal* 8, 38 (1962).

[2] *W. Jost*: Diffusion in Solids, Liquids, Gases. 3. Ergänzende Aufl., Academic Press, New York 1960; *W. Jost*: Diffusion, Methoden der Messung und Auswertung. Steinkopff, Darmstadt 1957; *W. Jost*: Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1937.

[3] *S. Chapman* in *J. F. Masi* u. *D. H. Tsai*: Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties. Academic Press, New York-London 1962, S. 257 ff.

[*] Die Einschränkung bezieht sich auf folgendes: Wir können ein nicht-isothermes, ursprünglich homogenes System haben, in dem Diffusion zu einer partiellen Trennung der Komponenten führt. Anstatt eines Konzentrationsausgleiches kann sogar eine sehr wirksame Trennung zustandekommen, z. B. von Isotopen im Clusiusschen Trennrohr, einer vielstufigen Thermodiffusionskolonne.

Es gibt auch zahlreiche Beispiele für Diffusion in festen Phasen, wobei die Anwesenheit einer ungleichmäßig verteilten dritten Komponente eine teilweise Trennung der zwei Hauptkomponenten verursachen kann, ohne daß eine Trennung in mehr als eine Phase erfolgte. Selbst in nahezu idealen Gasmischungen kön-