

Für neutrale, dipolfreie gelöste Moleküle sind die Dispersionswechselwirkungen wesentlich. Ausgehend von einer allgemein gültigen Beziehung wird unter Verwendung des Thomas-Reiche-Kuhn'schen Summensatzes ohne Näherung eine Gleichung erhalten, nach welcher für einen Elektronenübergang zwischen dem Elektronen-Grundzustand und irgendeinem -Anregungszustand die Verschiebung der Absorption und Emission in einer Lösung immer nach kleineren Wellenzahlen als im Gaszustand erfolgen muß (Rotverschiebung). Werden die Wellenfunktionen des gelösten Moleküls durch Slater-Determinanten approximiert, dann kann folgende Näherungsgleichung für die Verschiebung der Wellenzahl der Absorption und Emission durch Dispersionswechselwirkungen erhalten werden:

$$\Delta \tilde{\nu} = - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} D';$$

$$D' = \frac{1}{a^3 h c} \frac{E_a}{(\bar{E}_n - E_a) \bar{E}_n} \left[\frac{3 \hbar^2 e^2}{2m} + (2\bar{E}_n - E_a) |\mu_{ag}|^2 \right].$$

n ist der Brechungsindex des Lösungsmittels; E_a und μ_{ag} sind die Energie bzw. das Übergangsmoment der betrachteten Anregung; a ist eine empirische Konstante von der Größenordnung des Molekülradius; \bar{E}_n ist eine Konstante von der Größenordnung der Ionisierungsenergie des gelösten Moleküls; $h = 2\pi \hbar$ ist die Plancksche Konstante; e und m sind die Ladung und Masse eines Elektrons und c ist die Lichtgeschwindigkeit.

Die Rotverschiebung durch Dispersionswechselwirkungen ist also näherungsweise eine lineare Funktion von $(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ und wird durch zwei Glieder bestimmt. Das erste Glied hängt nur von Energiestößen, das zweite zusätzlich von der Übergangswahrscheinlichkeit der betrachteten Bande ab. Näherungsweise nimmt die Rotverschiebung also mit zunehmender Intensität der Absorption zu, sie bleibt aber auch für beliebig schwache Banden endlich, was mit der experimentellen Erfahrung gut übereinstimmt.

Für gelöste neutrale Moleküle mit einem Dipolmoment wird die Bandenverschiebung durch Dispersions- und Polarisationswechselwirkungen bestimmt. Die klassische und die quantenmechanische Behandlung, die zu einem gliedweise identischen Ergebnis führen, zeigen, daß für den Polarisationsanteil der Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption (Emission) das Dipolmoment im Grundzustand (Anregungszustand) und die Veränderung des Dipolmoments bei der Anregung (Emission) wesentlich sind. Das Problem wurde erstmals unter vollständiger Berücksichtigung der Polarisierbarkeit des gelösten Moleküls durchgerechnet. Eine Zunahme des Dipolmoments bei der Anregung bedingt eine Rotverschiebung der Absorption und eine Abnahme eine Blauverschiebung, deren Betrag von der Dielektrizitätskonstante und dem Brechungsindex des Lösungsmittels abhängig ist und die der Rotverschiebung durch Dispersionswechselwirkungen überlagert ist. Es werden verschiedene approximierbare Gleichungen, die für Anwendungen geeignet sind, diskutiert und an einigen Beispielen vorgeführt.

Die Solvatochromie der Farbstoffe vom Typ der Mero-cyanine wurde häufig durch eine Änderung der Mesomerie gedeutet. Es wird gezeigt, daß die Änderung der Mesomerie mit der Polarisierung des gelösten Moleküls identisch ist und daher auch besser durch diesen Term bezeichnet werden sollte. Für die starke Solvatochromie verschiedener Mero-cyanine ist aber nicht die Polarisierbarkeit wesentlich, sondern das große Dipolmoment im Grundzustand und die große Änderung des Dipolmoments bei der Anregung. Die von Brooker gefundenen Anomalien der DK-Abhängigkeit der Absorptionsbanden dürften immer auf Assoziate, besonders Wasserstoffbrücken-Assoziate, zurückzuführen sein.

Die Medienabhängigkeit der Fluoreszenzfarbe

E. Lippert, Stuttgart

Ein guter optischer Aufheller ist u. a. dadurch gekennzeichnet, daß sein Absorptionsspektrum mit einem sehr intensiven O—O-Übergang nahe dem langwelligen Ende des ultravio-

letten Spektralbereiches beginnt. Dann ist zu erwarten, daß der UV-Anteil des auffallenden Tages- oder Kunstlichtes vollständig absorbiert wird, und daß sich das Fluoreszenzlicht auf den violetten und blauen Spektralbereich verteilt. Bei Fluoreszenzfarbstoffen muß die Fluoreszenzfarbe mit der Absorptionsfarbe übereinstimmen. In beiden Fällen soll die Quantenausbeute der Fluoreszenz nahe bei Eins liegen. Konkurrierende Mechanismen der Umwandlung von Elektronenanregungsenergie, die vom umgebenden Medium abhängen, sollen also ausgeschlossen sein [1]. Es ist deshalb z. B. nicht statthaft, etwa aus der Beobachtung, daß eine Substanz in Lösung nur schwach fluoresziert zu schließen, daß die Substanz notwendigerweise ein schlechter Aufheller sei. Auch die Farbe der Fluoreszenz hängt vom Substrat ab, und zwar nicht nur wegen der zwischenmolekularen Wechselwirkungen, denen auch die Absorptionsfarbe unterliegt, sondern auch wegen medienabhängiger Relaxationseffekte, die in jedem Fall während der Lebensdauer des fluoreszierenden Anregungszustandes auftreten und die auf dem Franck-Condon-Prinzip und auf der Tatsache beruhen, daß zu den verschiedenen Elektronenzuständen eines Systems unterschiedliche Ladungsverteilungen und Gleichgewichts-Kernkonfigurationen gehören. Die dadurch bedingten photophysikalischen Relaxationszyklen werden an Lösungen Diltthey-Wizingerscher Farbstoffe (Aufbau: Chromophor—aromatisches System—Auxochrom; z. B. p-Amino-p'-nitrodiphenyl) beschrieben.

Einfluß der dielektrischen Eigenschaften von Lösungsmitteln und Substraten auf die Lichtabsorption und das photochemische Verhalten kationischer Farbstoffe

F. Feichtmayr und J. Schlag, Ludwigshafen/Rh.

Ein Farbsalz kann in Lösung und auf festen Substraten entweder in einzelne Ionen dissoziiert sein oder in Ionenpaaren vorliegen. Außerdem können die gleichgeladenen Farbstoff-Ionen monomer oder dimer oder in höheren Assoziaten vorkommen. Bei Farbstoffen, die auf feste Substrate gefärbt sind, ist über die Lage der Gleichgewichte zwischen diesen Zuständen wenig bekannt, da die meisten Untersuchungsmethoden nur in Lösung anwendbar sind. Bei symmetrischen Triphenylmethan-Farbstoffen wie Kristallviolett und Viktoriareinblau lassen sich die an den Gleichgewichten beteiligten Formen der Farbsalze durch ihre Absorptionsspektren im sichtbaren Spektralbereich unterscheiden. Man kann daher bei diesen Farbstoffen die Gleichgewichte sowohl in Lösung wie auch auf festen Substraten spektroskopisch untersuchen.

Dabei wurde festgestellt, daß in Lösung und auf festen Substraten die dielektrischen Eigenschaften der Umgebung des Farbstoffmoleküls die Dissoziation der Salze und die Assoziation der Farbstoff-Kationen bestimmen. In unpolaren Medien liegen die Farbsalze undissoziiert, in polaren dissoziiert vor. Eine Assoziation der gleichgeladenen Farbstoff-Ionen tritt nur in stark polaren Medien auf.

Die photochemische Stabilität der Farbsalze ist von diesen Dissoziations- und Assoziationszuständen abhängig. Die dissoziierten Salze sind im Licht beständiger als die undissoziierten. Außerdem ist die „Lichteinheit“ vom Anion der Salze abhängig. In Lösung und in Substraten, in welchen die Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionsprodukte hoch ist, werden die Farbsalze um so schneller ausgebleicht, je leichter das Anion sein Elektron abzugeben vermag, d. h. je geringer die Elektronenaffinität des Anions ist. Daraus wird geschlossen, daß der erste Schritt der photochemischen Ausbleichreaktion in einem Elektronenübergang vom Anion zum lichtangeregten Farbstoff-Kation besteht. In Substraten, in denen Anion und Farbstoff-Kation nach dem Elektronenübergang nicht rasch genug auseinanderdiffundieren können, wird die „Lichteinheit“ der Farbsalze nicht mehr durch die Elektronenaffinität des Anions bestimmt. In diesem Falle

[1] Eine Zusammenstellung dieser Mechanismen vgl. E. Lippert et al., Angew. Chem. 73, 695 (1961).

wird sie um so größer, je größer die Aktivierungsenergie für die Sekundärreaktion des aus dem Anion entstandenen Radikals (ESR-spektroskopischer Nachweis) mit dem Substrat (Wasserstoffabstraktion) ist.

Zusammenhang der Konstitution kationischer Triphenylmethan-Farbstoffe mit ihrer Lichtechtheit auf Polyacrylnitril

R. F. Johnson, O. A. Stamm und H. Zollinger,
Zürich (Schweiz)

Von 20 Triphenylmethan-Farbstoffen vom Typ des Malachitgrüns ($R = CH_3$, $X = H$), von Doebners Violett ($R = H$, $X = H$) und von 4-Dimethylaminotriphenylcarbonium-chlorid wurden die Aciditätskonstanten des Carbonium-Ionen-Carbinol-Gleichgewichts, die Lichtechtheit von Färbungen auf Orlon 42, Dacron 64, tannierter und cyanoäthylierter Baumwolle sowie (bei den meisten Farbstoffen) die Adsorptionsisothermen auf Orlon 42 gemessen. Aus den Langmuir-Isothermen wurden die Standardaffinitäten ($-\Delta\mu^\circ$) berechnet.

Die pK_A -Werte sowie die Lichtechtheit (Blaumaßstab) auf Orlon 42 und Dacron 64 von m- und p-substituierten Malachitgrün-Derivaten folgen der Hammett-Beziehung für Benzolderivate, nicht jedoch die Lichtechtheiten auf vorbehandelter Baumwolle. Bei den Standardaffinitäten ist vermutlich einer einfachen Hammett-Beziehung ein zusätzlicher Einfluß überlagert. Die gefundene Hammett-Beziehung kann auch anders als nur im Sinne einer photolytischen Oxydation (nach C. H. Giles) gedeutet werden. Es wird geschlossen, daß die viel höhere Lichtechtheit kationischer Farbstoffe auf Polyacrylnitrilfasern gegenüber vorbehandelten Cellulosefasern

- 1) nicht auf eine kovalente Faser-Farbstoff-Beziehung zurückzuführen ist,
- 2) daß eine Radikalbildung aus dem angeregten Zustand mit den gefundenen Substituenteneinflüssen vereinbar ist,
- 3) daß sehr wahrscheinlich die Lichtechtheitsunterschiede auf die Natur der fasereigenen Gegenionen ($-\text{SO}_3^-$ bzw. $-\text{COO}^-$) sowie auf die Geschwindigkeit der Radikalrekombination und/oder der Folgereaktionen der primär gebildeten Radikale zurückzuführen ist.
- 4) daß die Hammett-Beziehung von beschränkter Bedeutung zur eindeutigen Klärung eines Ausbleichmechanismus ist.

Änderungen der Lichtechtheit und Farbe organischer Farbstoffe auf verschiedenen Substraten

M. Pestemer, Leverkusen

(nach Beiträgen der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen, der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, und der Farbwerke Höchst AG, Frankfurt/M.-Höchst)

Die Lichtechtheit von Farbstoffen (z.B. Triphenylmethan-, Anthrachinon-, Cyanin-, Phthalocyanin- und Azo-) hängt in erster Linie von ihrer Bindung an das Substrat und ihrer Teilchengröße ab. Die Farbnuance kann – besonders bei polaren Farbstoffen – sehr stark mit dem Substrat variieren. (Für Färbungen von Wolle, Seide, Baumwolle, Acetatseide, Polyacrylnitril-, Polyamid-, Polyester- und Polypropylen-Faser wurden Färbemuster gezeigt.) Auch die Ausrüstung zur Erhöhung der Knitterfestigkeit und Waschechtheit beeinflusst entscheidend die Konkurrenz zwischen Desaktivierung und chemischer Reaktion der durch Lichtabsorption aktivierten Farbstoffmoleküle. Durch Nachbehandlungen der Faser wird der Farbstoff meist feiner verteilt, was seiner Lichtechtheit abträglich ist. Der Photochemismus ist ebenfalls substratabhängig und führt auf Wolle, Seide und Gelatine primär meist zu einer Reduktion, bei allen anderen Substraten zu einer Oxydation der Farbstoffe. An Beispielen

wurde gezeigt, wie bedeutend dabei die Rolle des Wassers sein kann. Bei bestimmten Grünkombinationen aus blauen Phthalocyanin-Farbstoffen und gelben 3-Methyl-1-phenylpyrazolon-Azofarbstoffen fällt die Nahechtheit stark gegen die Lichtechtheit unter normalen Bedingungen ab. Die erhöhte Lichtechtheit vieler kationischer Farbstoffe (z.B. Triphenylmethan-, Phenoxazin- und Indol-Derivate) auf Polyacrylnitril läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Reaktionsträgheit dieser Faser zurückführen. Zahlreiche polare Azofarbstoffe zeigen auf Fasern Phototropie, d.h. ein „Verschießen“ nach anderen Farbtönen, das im Dunkeln wieder zurückgeht. Einige Phthalocyaninderivate zeigen eine Phototropie auch als Folge der Knitterfestausrüstung mit Melamin- oder Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten.

Studium von Zwischenverbindungen bei der Blitzlicht-Photolyse

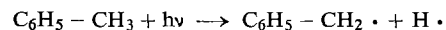
G. Porter und A. D. Osborne, Sheffield (England)

Blitzlicht-photolytisch gelang es erstmals, durch optische Anregung Zwischenprodukte in solcher Konzentration anzureichern, daß sie optisch beobachtet werden konnten [2] (in der Regel 10^{-5} bis 10^{-2} sec nach der Blitzlicht-Photolyse). Während für Photolysen, die kinetisch nach erster Ordnung ablaufen, die Geschwindigkeitskonstante k direkt berechnet werden kann, erhält man für eine Reaktion 2. Ordnung zunächst nur k/ϵ . Der Extinktionskoeffizient ϵ des Zwischenproduktes kann mit Hilfe der Abklingzeit der stoß-kontrollierten Reaktion in viscosen Medien ermittelt werden [3, 4]. Ein bei jedem Stoß mit einem Lumineszenz-Löschers (Q) mit kleiner Aktivierungsenergie möglicher Vorgang ist: $T_1 + S_Q \rightarrow S_0 + T_Q$ (T_1 und T_Q : Triplettzustände des Substrats bzw. Löschers; S_Q und S_0 : Singulettzustände des Löschers bzw. Substrats). So wird beispielsweise Benzophenon durch Naphthalin als Löschers deaktiviert und vor der Reduktion zu Benzpinakol durch das Lösungsmittel bewahrt.

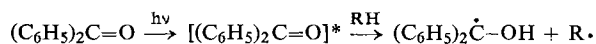
Für die Geschwindigkeitskonstante stoß-kontrollierter Löschung nach 2. Ordnung gilt:

$$k_Q = 8RT/200\eta \text{ [l/Mol-sec]} \quad (\eta = \text{Viscosität}).$$

Da die Potentialkurve angeregter substituierter Aromate (sie ist meistens der Kurve des Grundzustands ähnlich) von der Potentialkurve (Abstoßungsterm) eines Radikalzustands geschnitten wird, kann die aromatische Verbindung an einer exocyclischen Bindung gespalten werden, z.B.:



Diese Reaktion ist kaum temperatur- und lösungsmittelabhängig. Dagegen ist etwa die Reaktion S^* - oder T^* -angeregter Aldehyde und Ketone mit Lösungsmittelmolekülen stark lösungsmittel- und temperaturabhängig. Die nachstehende Reaktion verläuft so über einen $n-\pi^*$ -Triplettzustand und bleibt unterhalb -40°C vollständig aus:



Während die Solvens-Radikale rasch rekombinieren, können große Substanz-Radikale (z.B. 2.4.6-Tri-tert.butylphenoxyl- und Rhodamin-B-Radikal) bei Sauerstoff-Abwesenheit für Minuten bis Stunden beständig sein. In Ortho-Stellung HO- oder H₂N-substituierte Carbonyl-Verbindungen (Benzaldehyde, Benzophenone, Anthrachinone) sind durch H-Brücken gegen Photolyse völlig beständig. (Solche Verbindungen werden etwa als Farbstoffstabilisatoren verwendet.) Einige Benzophenone und Anthrachinone ohne diese Substituenten in ortho-Stellung sensibilisieren dagegen die Faserschädigung. Wie Porter und Suppan fest-

[2] G. Porter, Proc. Roy. Soc. (London) A 200, 284 (1950).

[3] Z. B. R. M. Noyes in G. Porter: Progress in Reaction Kinetics. Pergamon Press, Oxford-London-New York-Paris 1961, S. 133.

[4] A. Beckett, A. D. Osborne u. G. Porter, Trans. Faraday Soc. (1964), im Druck.