

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 Lichtechnheit auf Polyacrylnitril

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

Von 20 Triphenylmethan-Farbstoffen vom Typ des Malachitgrüns ($R = \text{CH}_3$, $X = \text{H}$), von Doebners Violett ($R = \text{H}$, $X = \text{H}$) und von 4-Dimethylaminotriphenylcarbonium-chlorid wurden die Aciditätskonstanten des Carbonium-Ionen-Carbinol-Gleichgewichts, die Lichtechnheit 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 Lichtechnheit (Blaumaßstab) auf Orlon 42 und Dacron 64 von m- und p-substituierten Malachitgrün-Derivaten folgen der Hammett-Beziehung für Benzolderivate, nicht jedoch die Lichtechnheiten 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 Lichtechnheit 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 Lichtechnheitsunterschiede auf die Natur der fasereigenen Gegenionen ($-\text{SO}_3^\ominus$ bzw. $-\text{COO}^\ominus$) sowie auf die Geschwindigkeit der Radikalrekomination 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 Lichtechnheit und Farbe organischer Farbstoffe auf verschiedenen Substraten

M. Pestemer, Leverkusen

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

Die Lichtechnheit 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 Lichtechnheit 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 Naßechtheit stark gegen die Lichtechnheit unter normalen Bedingungen ab. Die erhöhte Lichtechnheit 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 „Verschieben“ nach anderen Farbtönen, das im Dunkeln wieder zurückgeht. Einige Phthalocyaninderivate zeigen eine Phototropie auch als Folge der Knitterfestaurüstung mit Melamin- oder Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten.

Studium von Zwischenverbindungen bei der Blitzlicht-Photolyse

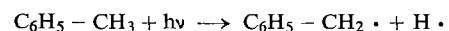
G. Porter und A. D. Osborne, Sheffield (England)

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/e . Der Extinktionskoeffizient e 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-Löscher (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 : Singlettzustände des Löschers bzw. Substrats). So wird beispielsweise Benzophenon durch Naphthalin als Löscher deaktiviert und vor der Reduktion zu Benzpinakol durch das Lösungsmittel bewahrt.

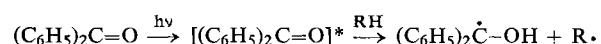
Für die Geschwindigkeitskonstante stoß-kontrollierter Lösung nach 2. Ordnung gilt:

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

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.butylphenoxy- und Rhodamin-B-Radikal) bei Sauerstoff-Abwesenheit für Minuten bis Stunden beständig sein. In Ortho-Stellung HO- oder H_2N -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.

stellten, verursacht in den stabilen Carbonyl-Verbindungen der elektronenspendende Substituent einen langwelligeren Charge-transfer-Triplettzustand. Durch eine δ^- -Ladung ist der Carbonyl-Sauerstoff im angeregten Zustand chemisch nicht mehr reaktiv.

Klassifizierung der angeregten Elektronenzustände organischer Moleküle mit Hilfe des Polarisationsgrades der Fluoreszenz und Phosphoreszenz

F. Dörr, München

Der Polarisationsgrad der Lumineszenz bei selektiver Erregung in den verschiedenen Absorptionsbanden mit polarisiertem Licht liefert Informationen über die Lage und Form verdeckter Absorptionsbanden, die relative Orientierung von Übergangsmomenten, die Symmetrie von Gerüstschwüngeungen und über den wirksamen Mechanismus bei der Triplett-Singulett-Emission. Diese Informationen sind besonders nützlich zur Prüfung theoretischer Modelle, die im allgemeinen die Zahl und Polarisationsrichtung von Übergängen zuverlässiger angeben als die Energie und Intensität.

Spezielle Beispiele: Aus dem Erscheinen einer querpolarisierten Bande bei der Photoisomerisierung unverzweigter Polymethin-Farbstoffe wird auf eine trans-cis-Umlagerung geschlossen. Beim Malachitgrün sind die erste und zweite Absorptionsbande zueinander senkrecht polarisiert. Dagegen ist beim Kristallviolett die erste Bande entartet; der Polarisationsgrad sinkt innerhalb der Bande von ca. 0,5 auf Null. Der hohe Wert 0,5 widerspricht einer dreizähligen Symmetrie und schließt eine Propellerform der Molekel aus. Wahrscheinlich liegen zwei Ringe in einer Ebene während der dritte verdreht ist.

In der Phosphoreszenz machen sich schwere Substituenten im Polarisationsgrad deutlich bemerkbar, auch wenn sie die Spektren nur wenig beeinflussen.

Die heutigen Vorstellungen zur spektralen Sensibilisierung

E. Klein und R. Matejec, Leverkusen

Bei photographischen und elektrophotographischen Prozessen ist der Primärprozeß (Bildung freier Ladungsträger) der gleiche. Beide lassen sich demgemäß auch spektral sensibilisieren.

Die für die Sensibilisierung brauchbaren Farbstoffklassen (insbesondere Fluoresceine und Cyanine) und die an sie gestellten Anforderungen (Lichtabsorption, Adsorption, keine Desensibilisierung, gute Sensibilisierung) wurden mit den beobachteten Begleiteffekten (Super-, Anti- und Desensibilisierung; Bildung von Farbstoffaggregaten, „Crowding“, Singulett- und Triplett-Übergänge) diskutiert.

Die Quantenausbeute der spektralen Sensibilisierung nimmt im allgemeinen mit sinkender Temperatur ab und ist auch durch Supersensibilisierung [*] nicht über Maximalwerte von $\phi \approx 0,25$ zu steigern. Durch die Supersensibilisierung wird insbesondere der Abfall dieser Quantenausbeute bei tieferen Temperaturen verhindert; erst bei sehr tiefen Temperaturen ($T < -183^\circ\text{C}$) verliert auch die Supersensibilisierung an Wirksamkeit.

An Beispielen ($\text{AgBr} +$ Sensibilisator; $\text{AgBr} +$ sonstiger Farbstoff; $\text{AgBr} +$ Sensibilisator + Supersensibilisator; $\text{CdS} +$ Sensibilisator; $\text{ZnO} +$ Sensibilisator) wurde der Zusammenhang von Absorptions-, Sensibilisierungs- und Photoleitfähigkeitsspektren erörtert.

Sowohl aus photolytischen Untersuchungen am AgBr als auch aus Photoleitungsmessungen am ZnO folgt, daß ein Sensibilisatormolekül in der Lage ist, den Sensibilisierungs-akt mehrmals (im Grenzfall sogar beliebig oft) durchzufüh-

[*] Unter Supersensibilisierung versteht man eine „katalytische“ Verstärkung der spektralen Sensibilisierung durch sehr geringe Fremdstoffzusätze.

ren. Für den Mechanismus der spektralen Sensibilisierung ist dieser Befund recht wichtig. Bei der Diskussion des Sensibilisierungsmechanismus stehen vor allem zwei Fragen im Vordergrund: 1) Wie es kommt, daß der Farbstoff im Photoleiter (oder im Halogensilber) photophysikalische Vorgänge bereits bei Absorption einer wesentlich kleineren Quantenenergie auslösen kann als bei der Eigenabsorption des Halogensilbers oder der Photoleiter? 2) Werden Elektronen oder Energie vom Sensibilisator auf den Photoleiter übertragen? Die erste Frage ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß man es bei der spektralen Sensibilisierung mit einem Oberflächenvorgang zu tun hat: Die Halbleiteroberfläche hat aber sicher eine andere Elektronenstruktur als das Halbleiterinnere (Aufbiegen der Elektronenbänder; Oberflächenterme, usw.), so daß sich für die spektrale Sensibilisierung unter Berücksichtigung der Übergangswahrscheinlichkeiten andere energetische Verhältnisse ergeben als aus der Elektronenstruktur des Halbleiterinneren (d.h. aus dem Abstand Valenzband-Leitungsband) zu erwarten wären.

Was die zweite Frage anbetrifft, so sprechen Sperrscheffekte für Elektronenübertragung. Durch eine Abschätzung der Wahrscheinlichkeiten, mit der die Elektronen durch einen vermutlich zwischen Photoleiter und Farbstoff anwesenden Potentialberg „tunneln“ könnten, läßt sich zeigen, daß eine Elektronenübertragung auch physikalisch möglich sein kann. Für eine Energieübertragung sprechen dagegen insbesondere Versuche, bei denen die Energie von einem das eingestrahlte Licht absorbierenden Empfängerfarbstoff durch eine ca. 200 Å dicke Ba-Stearatschicht hindurch (siehe vorstehendes Referat von H. Kuhn) oder über mehrere Lösungsmittelmoleküle hinweg strahlungslos auf einen Fluoreszenzlicht emittierenden Empfänger-Fluoreszenzstoff übertragen wird. Ähnliche Energieübertragungsphänomene sind bei Systemen wie Anthracen/Tetracen und bei den in der Kerntechnik verwendeten „plastischen Scintillatoren“ bekannt.

Über Phototropie

W. Luck, Ludwigshafen

Vgl. Aufsatz Angew. Chem. 76, 463 (1964).

Faserschädigung durch anthrachinoide Farbstoffe

F. Dörr, München

Gelbe Anthrachinon-Farbstoffe dehydrieren im Licht das Substrat. Die bekannten Farbstoffe lassen sich nach der Elektronenstruktur des niederen angeregten Zustandes in zwei Gruppen einteilen: In der ersten Gruppe, zu der die meisten gelben Farbstoffe gehören, ist der niedere angeregte Zustand ein Triplett-n- π^* -Zustand, bei dem ein nicht-bindendes, lokalisiertes n-Elektron vom Sauerstoff der Ketogruppe in eine delokalisierte π^* -Bahn des C-Gerüsts angehoben ist. Das am Sauerstoff zurückbleibende radikalische Elektron reagiert mit der Umgebung. Fast alle aktiven Schädiger lassen sich in diese Gruppe einreihen. In der zweiten Gruppe ist durch die Wirkung von Substituenten das niedere Triplett-Niveau der delokalisierten π -Elektronen, T($\pi-\pi^*$), unter das T(n- π^*)-Niveau abgesenkt. Zu dieser Gruppe gehören die inaktiven Farbstoffe.

Diese Hypothese wird gestützt durch den Nachweis von n- π^* -Absorptionsbanden bei Schädigern, durch den blitzspektroskopischen Nachweis von Ketylradikalen bei aktiven Benzenonederivaten und von Semichinonradikalen bei aktiven Anthrachinonderivaten. Diese Radikale reagieren nach einer Kinetik zweiter Ordnung weiter. Sie fehlen bei allen untersuchten inaktiven Verbindungen. Flavanthon, das zur zweiten Gruppe gehört, wird auf Cellophan reversibel zum Semichinon-Radikalion reduziert, wenn es mit $\lambda = 365 \mu\text{m}$ in der zweiten, schwachen Absorptionsbande bestrahlt wird. Es wird vermutet, daß bei behinderter Desaktivierung auch ein T(n- π^*)-Zustand reagieren kann, der über dem T($\pi-\pi^*$)-Niveau liegt.

[VB 837]