

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

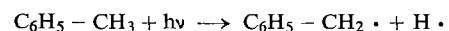
G. Porter und A. D. Osborne, Sheffield (England)

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.

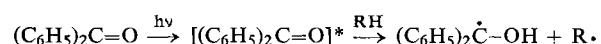
Für die Geschwindigkeitskonstante stoß-kontrollierter Lösung nach 2. Ordnung gilt:

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

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.