

251. Über die spektrale Sensibilisierung von Zinkoxid: II. Anomales Sorptionsverhalten von *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffen und Entladungskinetik des damit sensibilisierten Zinkoxids¹⁾

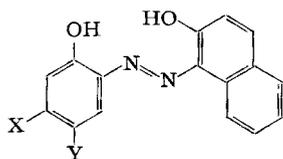
von Rudolf Baumeler, Paul Rys und Heinrich Zollinger

Technisch-Chemisches Laboratorium der
Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

(28. V. 73)

Summary. The first acidity constants (pK_1) and the zinc complex formation constants (pK_{Zn}) of 9 dyes of the type 1-(2'-hydroxy-4'-X-5'-Y-phenylazo)-2-naphthol **1** were measured potentiometrically. The sorption behaviour of these dyes on zinc oxide in toluene demonstrates that first a *Langmuir*-type pseudo-equilibrium of the dye with a monomolecular edge-on adsorption (**11**) can be observed. The more acidic the dyes, the more is this equilibrium disguised by a faster dissolution of zinc ions from the surface to form (practically irreversibly) the polymeric 1:1 zinc-dye complex **10**. This complex is detectable in electron micrographs. The discharge kinetics of dye-sensitized zinc oxide-binder layers in the dark and under irradiation by visible light (10 interference filters) was determined. Substituents X and Y have no detectable influence on the intrinsic discharge kinetics; however, they influence the formation of the polymer complex **10** which in contrast to **11** is not a good sensitizer.

1. Problemstellung. – Zinkoxid ist ein n-Typ-Photohalbleiter mit überschüssigen Zinkionen. Seine dem Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband (3,2 eV) entsprechende Eigenempfindlichkeit liegt bei 385 nm. Wie wir vor einiger Zeit zusammen mit *Brändli, Oswald & Schweizer* zeigten [1], kann ZnO durch Adsorption von *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffen im sichtbaren Spektralbereich sensibilisiert werden. Es ergab sich, dass im allgemeinen das Adsorptionsverhalten des Farbstoffes 1-(2'-Hydroxyphenylazo)-2-naphthol (**1**) auf der ZnO-Oberfläche durch eine verallgemeinerte *Langmuir*-Gleichung (1) beschrieben werden kann.



1:	X = H	Y = H	6:	OCH ₃	H
2:	H	OCH ₃	7:	NO ₂	H
3:	H	NO ₂	8:	Cl	H
4:	H	Cl	9:	CH ₃	H
5:	H	CH ₃			

$$c_n^p = s_n^p - \frac{K_n c_n^\sigma}{1 + \sum_{i=n} K_i c_i^\sigma} \quad (1)^2$$

Wie für eine *Langmuir*-Adsorption üblich, ergibt sich bei zunehmender Konzentration an Farbstoff n in der ungebundenen Lösung (c_n^σ) eine Sättigung der Farbstoff-

¹⁾ Teil I: *R. Brändli, P. Rys, H. Zollinger, H. R. Oswald & F. Schweizer* [1].

²⁾ c: Konzentration; K: Adsorptiongleichgewichtskonstante; Index n: Farbstoff n; Index σ : in Lösung (Toluol); Index p: auf ZnO; s_n^p : Sättigungskonzentration des bei monomolekularer Bedeckung auf der ZnO-Oberfläche adsorbierten Farbstoffes n.

konzentration auf der ZnO-Oberfläche ($c_n^p \rightarrow s_n^p$). Es konnte gezeigt werden, dass s_n^p einer senkrechten oder leicht schrägen Anordnung des Farbstoffes an der ZnO-Oberfläche entspricht.

In der genannten Arbeit wurde ausserdem ein anomales Sorptionsverhalten beschrieben. Dieses besteht darin, dass auf eine bestimmte Qualität ZnO (*loc. cit.*, Fig. 3) wesentlich mehr Farbstoff **1** «sorbiert» wurde, als der Sättigungskonzentration s_n^p entspricht: Elektronenmikroskopische Aufnahmen liessen erkennen, dass es sich dabei nicht um eine Sorption im engeren Sinne, sondern um die Bildung von schwanzförmigen Körpern handelte, für die die Zusammensetzung eines 1:1-Zn-Farbstoffkomplexes sichergestellt werden konnte.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss der Konstitution von *o, o'*-Dihydroxyazofarbstoffen des Typs **1** auf dieses anomale Sorptionsverhalten bestimmter ZnO-Sorten untersucht.

2. Aciditäts- und Zn-Komplexbildungskonstanten substituerter *o, o'*-Dihydroxyazofarbstoffe. – Vorversuche [2–3] hatten bereits ergeben, dass das anomale Sorptionsverhalten nicht nur bei bestimmten ZnO-Proben, sondern immer auch mit dem durch eine Nitrogruppe substituierten Farbstoff **3** auftritt. Wir haben deshalb die Farbstoffe **1–9** hergestellt sowie ihre ersten Aciditätskonstanten (K_1) und die Komplexbildungskonstanten mit Zink-Ionen (K_{Zn})³⁾ in Wasser bei 30,0° bestimmt.

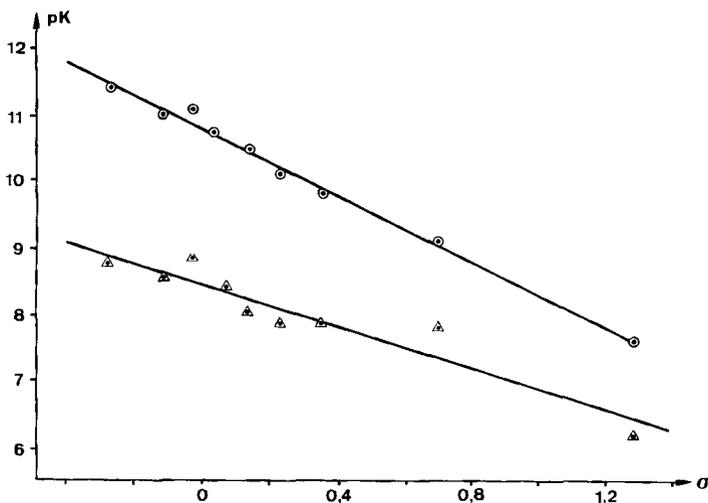
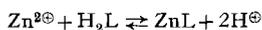


Fig. 1. pK_1 - und pK_{Zn} -Werte der Farbstoffe **1–9** als Funktion der Hammett'schen σ -Werte

○ pK_1 (Korrelationskoeffizient: $r = 0,994$)

△ pK_{Zn} ($r = 0,935$)

³⁾ Definition des Zn-Komplexbildegewichtes und der entsprechenden Konstanten K_{Zn} :



$$K_{Zn} = [ZnL] [H^\oplus]^2 / [Zn^{2\oplus}] [H_2L]$$

Für Einzelheiten vgl. [4].

In Fig. 1 sind die Messwerte von pK_1 und pK_{Zn} gegen die *Hammett*'schen σ -Werte aufgetragen, wobei für die Substituenten X σ_m -Werte, für Y σ_p - (bzw. σ_p^- -) Werte eingesetzt wurden.

Die gute Korrelation der Konstanten pK_1 mit den *Hammett*'schen σ -Werten zeigt, dass die Hydroxylgruppe des Phenylringes stärker sauer ist, als diejenige des Naphthylrestes. Andererseits ist der Korrelationskoeffizient der pK_{Zn} -Werte erwartungsgemäss kleiner, weil an der Metallkomplexbildung auch die Hydroxylgruppe des Naphthalinringes beteiligt ist. Die Abhängigkeit der Dissoziation dieser Naphthol-Hydroxylgruppe von Substituenten im Phenylrest lässt sich nicht durch die üblichen σ -Werte erfassen.

3. Sorptionsverhalten der Farbstoffe 1-9. – Der Übergang eines anscheinend der *Langmuir*-Gleichung (1) folgenden Vorganges in das erwähnte anomale Verhalten ist in Fig. 2 am Beispiel der Sorption des Farbstoffes 9 (X = CH₃; Y = H) an ZnO demonstriert: Die Resultate zeigen, dass sich nach 4 Tagen ein *scheinbares* Sorptionsgleichgewicht eingestellt hat, dass aber bei längerer Einwirkung der Farbstofflösung auf das ZnO vor allem bei *hohen* Farbstoffkonzentrationen der Lösung ($c^0 > 2 \cdot 10^{-4}$ M) die sorbierte Farbstoffmenge zunimmt. Bei kleinen Konzentrationen ($c^0 < 1,5 \cdot 10^{-4}$ M) konnte jedoch – innerhalb der experimentellen Fehlergrenze – während der Einwirkungsdauer von 4 bis 35 Tagen keine Änderung der c^e -Werte gemessen werden.

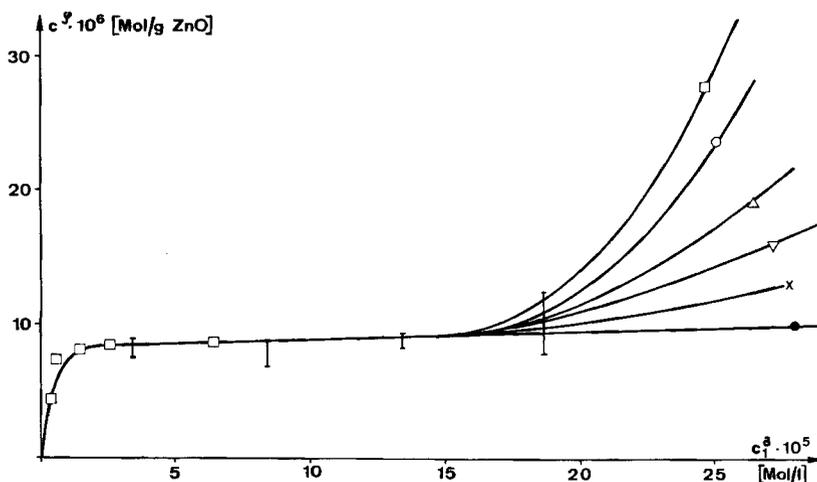


Fig. 2. Sorption von Farbstoff 9 an ZnO

Einwirkungsdauer: I 4–28 Tage ▽ 14 Tage
 ● 4 Tage △ 21 Tage
 × 7 Tage ○ 28 Tage
 □ 35 Tage

Je stärker sauer die *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffe sind, desto rascher und ausgeprägter ist das anomale Sorptionsverhalten: Die Fig. 3 und 4 zeigen dies für die Farbstoffe 7 und 3, welche eine Nitrogruppe in *meta*- bzw. *para*-Stellung zur Hydroxylgruppe tragen. Die übrigen Farbstoffe nehmen entsprechende Zwischenstellungen ein (vgl. Figuren und Tabellen in [4]).

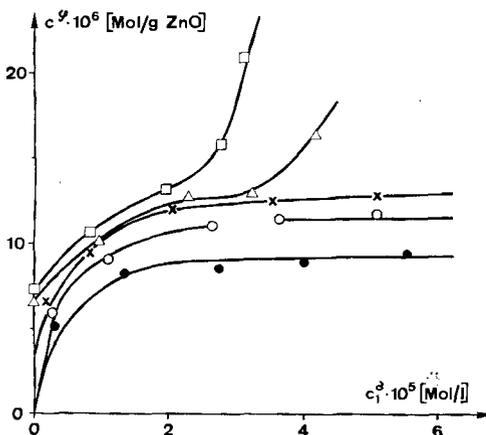


Fig. 3. Sorption von Farbstoff 7 auf ZnO

Einwirkungsdauer: ● 2 Std. △ 1 Tag
 ○ 4 Std. □ 2 Tage
 × 8 Std. ▽ 7 Tage

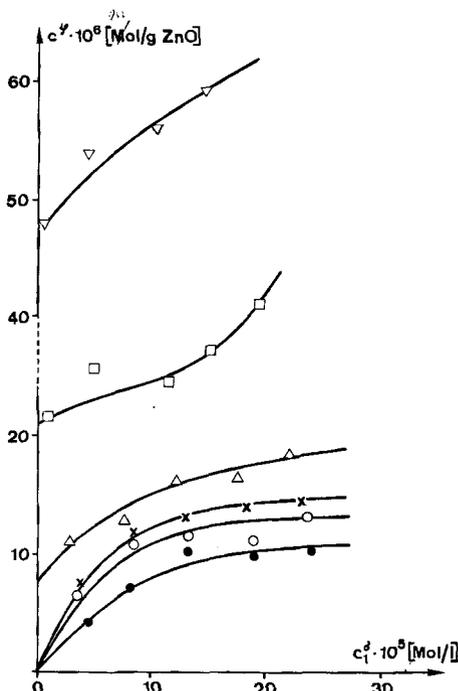


Fig. 4. Sorption von Farbstoff 3 auf ZnO

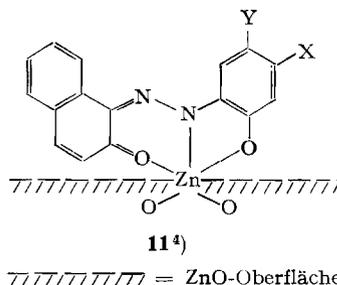
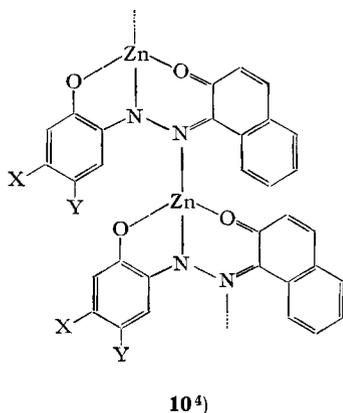
Einwirkungsdauer: ● 2 Std. △ 1 Tag
 ○ 4 Std. □ 2 Tage
 × 8 Std. ▽ 7 Tage

Elektronenmikroskopische Aufnahmen [4] liessen immer dann die in unserer früheren Arbeit (Fig. 7 in [1]) an einem Beispiel abgebildeten schwanzartigen Gebilde des (1:1)-Zn/Farbstoffkomplexes erkennen, wenn eine anomale Sorption auftrat. Ausserdem ergaben Desorptionsversuche in Toluol, dass in diesen Fällen die Komplexbildung praktisch nicht mehr umkehrbar war: Nur der in monomolekularer Schicht adsorbierte Farbstoff liess sich wieder in Lösung bringen.

Dieser Befund unterstützt unsere früher [1] geäusserte Vermutung, dass die «Schwänze» aus polymeren (1:1)-Komplexen des Typs 10 bestehen. In diesen polymeren Komplexen wirken beide Azostickstoffatome als Metallion-Liganden, während der in monomolekularer Schicht auf ZnO-Kristalloberflächen befindliche Komplex 11 nur ein Stickstoffatom als Ligand zur Verfügung stellen muss. Die Formulierung 11 kann auch das experimentelle Resultat der senkrechten (oder annähernd senkrechten) Anordnung der Farbstoffpartikeln an ZnO-Kristalloberflächen erklären (vgl. Abschnitt 4).

Die Strukturen 10 und 11 erklären auch, warum nur der Typ 11 ZnO-Kristalle sensibilisieren kann: Bei 10 stehen die Zink-Ionen mit dem Kristallverband des Oxids nicht mehr in unmittelbarem Kontakt.

Der Übergang von Struktur 11 zu 10 erfolgt um so leichter, je saurer der Sensibilisierungsfarbstoff ist. Wie bereits früher beobachtet wurde [1], lässt sich dieser Über-



gang noch zusätzlich aktivieren, indem die verschiedenen ZnO-Qualitäten mit Propionsäure vorbehandelt werden [1]: Man erhält bei solchen Proben auch bei der Sorption schwach saurer Farbstoffe (z. B. **1**) nach wenigen Stunden Resultate, die denjenigen der Fig. 3 und 4 entsprechen. Dies gilt für alle von uns untersuchten Farbstoffe **1–9**. Offensichtlich lösen saure Funktionen Zink-Ionen aus der Kristalloberfläche und erleichtern dadurch die Bildung der polymeren Zink/Farbstoff-Komplexe **10**.

4. Anordnung der Farbstoffmolekeln auf der ZnO-Oberfläche. – Der Flächenbedarf einer Farbstoffmolekel für «senkrechte» (längste Seitenkante) und «flache» Adsorption wurde mit Hilfe von *Stuart*-Kalottenmodellen berechnet. Aus den Molekelflächen, den (pseudo-) Sättigungswerten s° der Sorptionskurven und der nach der BET-Methode mit N_2 bestimmten Oberfläche des verwendeten ZnO (3,2 m²/g) lässt sich der Bedeckungsgrad θ (bedeckte Oberfläche in % der totalen Oberfläche) für die beiden erwähnten Anordnungsmöglichkeiten berechnen (Tab. 1).

Tab. 1. Flächenbedarf der Farbstoffmolekeln und Bedeckungsgrad θ der ZnO-Oberfläche

Farbstoff	$s^{\circ} \cdot 10^6$ [mol/g ZnO]	senkrechte Adsorption		flache Adsorption		θ (%)	
		Å ² /Molekel	m ² /mol	Å ² /Molekel	m ² /mol	senkr.	flach
1	6,0	46	$2,8 \cdot 10^5$	103	$6,2 \cdot 10^5$	53	116
3	12 ^{a)}	46	$2,8 \cdot 10^5$	113	$6,8 \cdot 10^5$	106	256
4	8 ^{a)}	46	$2,8 \cdot 10^5$	110	$6,6 \cdot 10^5$	69	166
5	11,6	46	$2,8 \cdot 10^5$	109	$6,6 \cdot 10^5$	103	237
6	15,0	54	$3,3 \cdot 10^5$	113	$6,8 \cdot 10^5$	153	312
7	12 ^{a)}	52	$3,1 \cdot 10^5$	113	$6,8 \cdot 10^5$	116	256
9	10,1	51	$3,1 \cdot 10^5$	109	$6,6 \cdot 10^5$	97	219

a) Aus dem flachen Teil der Sorptionskurven abgeschätzte Werte.

Die Resultate lassen den Schluss zu, dass die postulierte senkrechte oder annähernd senkrechte («edge on») Anordnung der Molekeln wahrscheinlicher ist als eine flache Sorption.

⁴⁾ Chinoide Formulierung nach *Schetty* [5].

5. Entladungskinetik sensibilisierter ZnO-Binderschichten. - Werden mit den Farbstoffen **1-9** sensibilisierte ZnO-Proben zusammen mit geeigneten Bindern zu elektrophotographischen Papieren verarbeitet, so ergibt sich, dass die praktische Brauchbarkeit bei Verwendung stärker saurer Farbstoffe (z. B. **3, 4, 7** und **8**) deutlich geringer ist. Um abzuklären, ob dieser Substituenteneinfluss auf die tatsächlich Sensibilisierungswirkung monomolekularer Schichten vom Typ **11** oder auf die Bildung von polymeren Komplexen (**10**) zurückzuführen ist, untersuchten wir die Dunkel- und Hellentladung sensibilisierter ZnO-Binderschichten. Diese wurden in einer Dicke von 12-13 μm auf Aluminiumblatter aufgebracht und auf 290 ± 10 V aufgeladen.

Die Hellentladung wurde mit einer 150-W-Xenon-Lampe und 7-10 schmalbandigen Interferenzfiltern im Bereich 367 bis 680 nm gemessen. Es zeigte sich, dass die erste Entladungskurve auch nach längerer Erholungszeit (4 Tage) nicht, wohl aber die zweite bis fünfzehnte Entladungskurve gut reproduziert werden konnte. Eine typische Messkurve zeigt Fig. 5. Als Mass für die sensibilisierende Wirkung des Farbstoffes dienten $\text{tg}\alpha$ (α = Winkel zwischen den Tangenten von Hell- und Dunkelentladungskurven im Wendepunkt) und die Induktionsdauer t_1 .

Neben den nach der Standardmethode hergestellten Schichten wurden solche zubereitet, bei denen wir an Stelle des aus Toluollösung an ZnO adsorbierten Farbstoffes **1** (Konzentration = c^p mol Farbstoff/g ZnO) den (1:1)-Zink/Farbstoff-Komplex **10** einsetzten. Dabei wurde der reine Komplex **10** mit ZnO in gewünschtem Mischverhaltnis (Konzentration = c_K^k mol Komplex/g ZnO) trocken gemischt. In den Tabellen 2 und 3 sind typische Resultate als Funktion der Wellenlänge des eingestrahlenen Lichtes bzw. der Farbstoffkonzentrationen c^p bzw. c_K^k zusammengestellt.

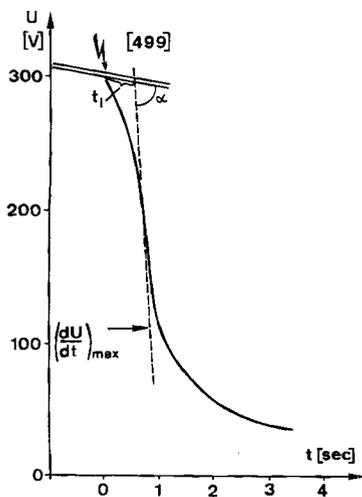


Fig. 5. Beispiel einer Dunkel- und Hellentladungskurve einer sensibilisierten ZnO-Binderschicht (Farbstoff **1**, 499 nm)

— : Dunkelentladung
 - - : Hellentladung
 ∇ : Belichtung

Die Reflexionsspektren dieser Schichten zeigen ein Minimum bei 540 nm. Das Sensibilisierungsmaximum (Tab. 2) fällt also mit dem Absorptionsmaximum zusammen.

Die $\text{tg}\alpha$ -Werte von Tab. 3 sind in Fig. 6 graphisch dargestellt. Daraus geht deutlich hervor, dass die Mischung ZnO/Komplex **10** schlechter sensibilisiert als der echt ad-

sorbierte Farbstoff (**11**)⁵). Die Induktionsdauer t_i (Tab. 3) ergibt grundsätzlich das gleiche Resultat.

Um den Einfluss der Substituenten auf die spektrale Sensibilisierung abzuklären, wurden ein stark saurer (**3**, Y = NO₂), ein mässig saurer (**4**, Y = Cl) und ein schwach

Tab. 2. Sensibilisierungsspektrum ($\text{tg}\alpha$ in V/S) von Farbstoff **1** an ZnO (eingestrahlt Lichtintensität $I_0 = 50 \mu\text{W}/\text{cm}^2$)

λ (nm)	$\text{tg}\alpha$ in V/S	
	$c^{\text{P}} = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/g ZnO}^{\text{a}}$	$c_{\text{K}}^{\text{P}} = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/g ZnO}^{\text{b}}$
396	830 ± 70	523
435	164	66
473	95	68
499	151	80
542	230 ± 20	120 ± 15
580	96	72
618	0,3	0,2

a) Farbstoff aus Lösung auf ZnO adsorbiert.

b) (1:1)-Zn/Farbstoffkomplex gemischt mit ZnO.

Tab. 3. $\text{tg}\alpha$ und Induktionsdauer t_i in Abhängigkeit der Konzentration des Farbstoffes **1** ($I_0 = 50 \mu\text{W}/\text{cm}^2$)

$c^{\text{P}} \cdot 10^7$ (mol/g ZnO)	0,2	1,2	1,5	7,9	12,3	–	–
$c_{\text{K}}^{\text{P}} \cdot 10^7$ (mol/g ZnO)	–	–	–	–	–	2,2	7,9
$\text{tg}\alpha$ (542 nm) (V/S)	184	211 ± 25	230 ± 30	601 ± 30	799 ± 56	120 ± 15	314 ± 28
t_i (542 nm) (s)	1,4	0,25	0,28	0,08	0,025	0,5	0,15

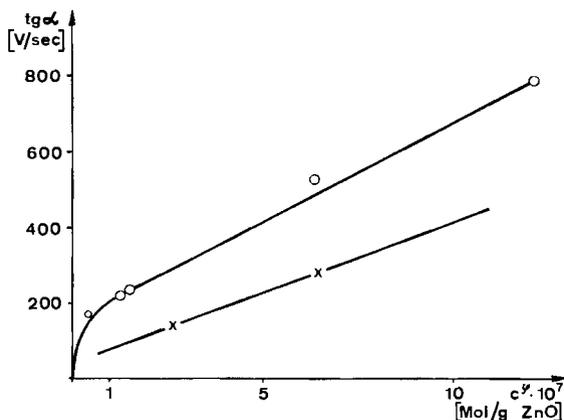


Fig. 6. $\text{tg}\alpha$ (542 nm) in Abhängigkeit der Konzentration des Farbstoffes **1**

O: Aus Lösung adsorbierter Farbstoff

X: Mit ZnO trocken vermischter (1:1)-Zn/Farbstoffkomplex

⁵) Dabei bleibt die Frage offen, ob die mit der Mischung reines ZnO + Komplex **11** erzielte Sensibilisierung gar nicht auf **11** selbst, sondern auf eine Umkomplexierung **11** → **10** während der Herstellung der elektrophotographischen Schicht zurückzuführen ist.

saurer Farbstoff (1, Y = H) untersucht. Die Sorption erfolgte dabei unter Konzentrations- und Zeitbedingungen, bei denen noch keine schwanzartigen Gebilde an der ZnO-Oberfläche auftraten ($c^{\varphi} = 1,3 \cdot 10^{-7}$ mol/g ZnO). Aus Fig. 7 ergibt sich, dass der Einfluss der Substituenten auf die eigentliche Sensibilisierungswirkung der Farbstoffe so klein ist, dass er mit Hilfe von Entladungsmessungen sensibilisierter ZnO-Binderschichten nicht bestimmt werden kann. Die experimentell beobachtete Abhängigkeit der elektrophotographischen Empfindlichkeit solcher Schichten von den Substituenten an *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffen muss somit vorwiegend der unterschiedlichen Fähigkeit solcher Farbstoffe zugeschrieben werden, das ZnO-Korn abzubauen.

Dieser Schluss ergibt sich auch aus dem Einfluss der ZnO-Vorbehandlung, der Bindermenge und der Lagerung (Alterung) solcher Schichten, die an anderer Stelle [4] beschrieben wurden. Dort diskutieren wir auch ein relativ einfaches mathematisches Modell einer ZnO-Binderschicht, welches die Entladungskinetik ausschliesslich mit Hilfe der Irrflugstatistik beschreibt. Zur Rationalisierung unserer Resultate hat

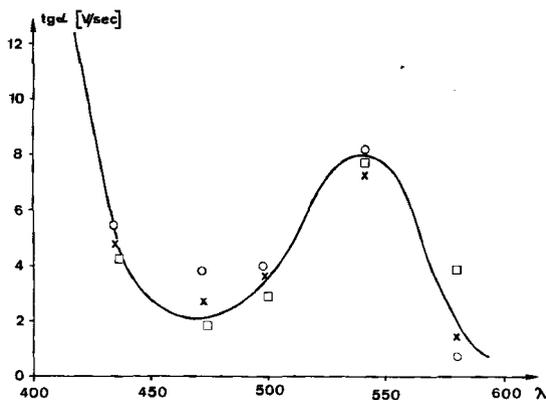


Fig. 7. Sensibilisierungsspektren der Farbstoffe 1, 3 und 4

$$c^{\varphi} = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/g ZnO}$$

$$I_0 = 5 \mu\text{W/cm}^2$$

○ = Farbstoff 1; × = Farbstoff 3; □ = Farbstoff 4

sich dieses einfache Diffusionsmodell als ausreichend erwiesen. Die Frage bleibt offen, ob auch ein Potentialfeldermodell die Experimente in analoger Weise beschreiben kann⁶⁾.

Wir danken der Turlabor AG, Zumikon (Zürich), für die Unterstützung dieser Arbeit. Für viele anregende Diskussionen sind wir den Herren Dr. R. Kern, Dr. E. Stromer und H. Hartmann von der Turlabor AG sowie den Herren Prof. W. F. Berg (ETH) und Prof. H. R. Oswald (Universität Zürich), letzterem auch für elektronenmikroskopische Aufnahmen, dankbar.

⁶⁾ Über detailliertere Modelle vgl. Beiträge von H. Kiess, H. Verhille & A. Suys, J. E. Lu Valle & H. Camenisch in [6].

6. Experimenteller Teil

6.1. Synthesen der Farbstoffe. - 1-(2-Hydroxyphenylazo)-2-naphthol (1) nach [1].

1-(2'-Hydroxy-5'-methoxyphenylazo)-2-naphthol (2): 5,7 g (0,0325 mol) 2-Amino-4-methoxyphenol-hydrochlorid, hergestellt durch Reduktion von 2-Phenylazo-4-methoxyphenol nach [7] wurde in 40 ml 2N Salzsäure gelöst, bei 0° mit 32 ml 1N Nitritlösung diazotiert und Na₂CO₃-alkalisch bei einer Temperatur unter 5° auf 4,7 g (0,0325 mol) 2-Naphthol gekuppelt. Nach 1 Std. wurde die Lösung kurz auf 60° erhitzt und nach dem Abkühlen filtriert. Der Farbstoff wurde bei 50°/12 Torr getrocknet und anschliessend bei 165°/0,01 Torr sublimiert. Ausbeute: 7%. Smp. 193°.

C₁₇H₁₄N₂O₃ Ber. C 69,37 H 4,80 N 9,52% Gef. C 69,41 H 4,82 N 9,61%
λ_{max} (Toluol): 493 nm, ε = 15300

1-(2'-Hydroxy-5'-Y-phenylazo)-2-naphthol (Y = NO₂ (3), Y = Cl (4), Y = CH₃ (5)). 0,02 oder 0,05 mol des entsprechenden diazotierten 2-Hydroxy-5-Y-anilins wurden Na₂CO₃-alkalisch auf 0,02 bzw. 0,05 mol 2-Naphthol gekuppelt [8]. Umkristallisieren aus Dioxan (3), aus Eisessig und Dioxan (4) bzw. aus Eisessig (5). Ausbeuten 61% (3), 52% (4), 31% (5). Smp. 269° (3), 252° (4), 220° (5).

C₁₆H₁₁N₃O₄ Ber. C 62,13 H 3,59 N 13,59% Gef. C 62,11 H 3,57 N 13,26%
C₁₆H₁₁ClN₃O₂ Ber. C 64,33 H 3,71 N 9,38% Gef. C 64,43 H 3,64 N 9,20%
C₁₇H₁₄N₂O₂ Ber. C 73,36 H 5,07 N 10,07% Gef. C 73,10 H 5,14 N 10,05%

Spektrn (Toluol): 2: λ_{max} = 485 nm, ε = 18200

3: λ_{max} = 486 nm, ε = 17500

4: λ_{max} = 480 nm, ε = 17500

1-(2'-Hydroxy-4'-methoxyphenylazo)-2-naphthol (6). Durch Einführung der 2'-Hydroxylgruppe in 1-(4'-Methoxyphenylazo)-2-naphthol durch oxydierende Kupferung nach *Pfitzner & Baumann* [9] und Spaltung des Kupfercomplexes mit HCl. Einzelheiten vgl. [4]. Ausbeute: 15%, bezogen auf 1-(4'-Methoxyphenylazo)-2-naphthol. Smp. 129-131°.

C₁₇H₁₄N₂O₃ Ber. C 69,37 H 4,80 N 9,52% Gef. C 70,74 H 4,98 N 9,29%
λ_{max} (Toluol): 466 nm, ε = 20950

1-(2'-Hydroxy-4'-nitrophenylazo)-2-naphthol (7). 2-Amino-5-nitrophenol, erhalten durch Nitrierung von 2-Methylbenzoxazol nach [10] wurde in einem 0,02 mol-Ansatz mit Isoamylnitrit in 76 ml 10proz. äthanolischer Salzsäure diazotiert und Na₂CO₃-alkalisch mit 2-Naphthol gekuppelt. Umkristallisiert aus Eisessig. Ausbeute: 18%. Smp. 284° (subl.).

C₁₆H₁₁N₃O₄ Ber. C 62,13 H 3,59 N 13,59% Gef. C 62,36 H 3,42 N 13,49%
λ_{max} (Toluol) 512 nm, ε = 22400

1-(2'-Hydroxy-4'-chlorphenylazo)-2-naphthol (8). Analog zu 6 aus 1-(4'-Chlorphenylazo)-2-naphthol. Produkttrennung auf einer Dickschichtplatte (Kieselgel PF 254 *Merck*), Entwicklung mit Chloroform (Rf = 0,705). Umkristallisation der gesuchten Verbindung aus Dioxan/Wasser. Ausbeute: 4%, Smp. 196-198°.

C₁₆H₁₁ClN₂O₂ Ber. C 64,33 H 3,71 N 9,38% Gef. C 64,09 H 3,80 N 9,51%
λ_{max} (Toluol) 484 nm, ε = 13100

1-(2'-Hydroxy-4'-methylphenylazo)-2-naphthol (9). Analog zu 3-5. Umkristallisation aus Eisessig. Ausbeute: 41%, Smp. 181°.

C₁₇H₁₄N₂O₂ Ber. C 73,36 H 5,07 N 10,07% Gef. C 73,04 H 4,91 N 10,02%
λ_{max} (Toluol) 480 nm, ε = 20000

(1:1)-Zn-Komplex von Farbstoff 1. Analog zu [2] hergestellt.

6.2. Instrumentelles. - Elektronenspektren: *Beckman* Acta II; für Reflexionsspektren *Beckman* DB-G mit Reflexionszusatz (Referenz: ZnO-Presslinge). Potentiometrie: *Metrohm*-Kompensator E 388, Kalomelektrode EA 404 und Glaselektrode EA 109 UX (beides *Metrohm*, Herisau). In 50 ml Lösung (Dioxan/Wasser 3:1) waren enthalten: 0,35 mmol Farbstoff, 0,75 mmol Salpetersäure und bei der Messung des pK_{Zn}-Wertes 0,15 mmol Zn(NO₃)₂. Titriert wurde mit 1N Natronlauge in Schritten von 10 μl. Zur Ablesung des pH-Meters wurde ein Lösungsmittelkorrekturfaktor von 0,40 addiert. Elektronenmikroskopie: *Hitachi* HU 125-S mit einer Beschleunigungsspannung von 75 kV (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich).

6.3. Potentiometrische Resultate.

Tabelle 4

Farbstoff	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pK ₁	10,87	11,36	7,55	10,07	11,12	10,55	9,16	9,83	11,20
pK _{Zn}	8,6	8,8	6,2	7,9	8,7	8,1	8,0	7,9	8,9

6.4. Sorptionsmessungen. – 20 mg ZnO und 10 ml Toluol-Farbstofflösung bekannter Konzentration c_0^g wurde in einem 50 ml Erlenmeyer mit Stopfen bei Raumtemperatur eine definierte Zeitspanne geschüttelt. Dann wurde das angefärbte ZnO abfiltriert und im Filtrat die Restkonzentration c^g photometrisch bestimmt. Aus der Differenz $c_0^g - c^g$ konnte die auf dem ZnO adsorbierte Farbstoffmenge c^g berechnet werden. Es wurde Toluol *p.a. Merck* verwendet.

Die numerischen Werte aller Sorptionsmessungen der Farbstoffe 1–9, die z.T. in den Fig. 2, 3 und 4 graphisch dargestellt sind, sind in [4] aufgeführt.

6.5. Messung der elektrophotographischen Empfindlichkeit sensibilisierter ZnO-Schichten. – Adsorption des Farbstoffes: 30 g ZnO und 250 ml Toluol-Farbstofflösung bekannter Konzentration wurden in einem 500 ml Erlenmeyer mit Stopfen bei Raumtemperatur eine definierte Zeitspanne geschüttelt. Dann wurde das angefärbte ZnO abfiltriert und die übrigbleibende Farbstoffkonzentration photometrisch bestimmt.

Bindemittellösung: 10 Teile Butylacrylat, 2,5 Teile Styrol, 2,5 Teile Methylmethacrylat, 1 Teil Methacrylsäure und 0,5 Teile Lauroylperoxid als Initiator wurden in 10 Teilen *t*-Butylalkohol unter Rückfluss polymerisiert und anschliessend mit 5 Teilen Toluol verdünnt.

Blattzubereitung: 9,9 g Bindemittellösung wurde in einem 100 ml Becherglas mit 30 ml Toluol verdünnt. Dann wurde 30 g angefärbtes ZnO zugegeben und während 15 Min. mit 40 ml Glasperlen (\varnothing 2 mm) mit konstanter Geschwindigkeit gerührt. Anschliessend wurden die Glasperlen abgeseiht und die Dispersion mit einem drahtumwickelten Metallstab (*wire rod* Nr. 30) auf eine Aluminiumfolie gestrichen, so dass Schichtdicken von 11 bis 15 μm resultierten. Die Folien wurden 15 Min. bei 80° im Trockenschrank getrocknet und dann im Dunkeln gelagert. Um Konditionierungsprobleme, wie sie bei Papier auftreten, auszuschalten, wurden Aluminiumfolien gewählt. Die Schichtdicken wurden mit einer Tast-Uhr (Schröder 0,001 mm) gemessen.

Messapparatur: Gebaut von der Firma *Turolabor AG, Zumikon*.

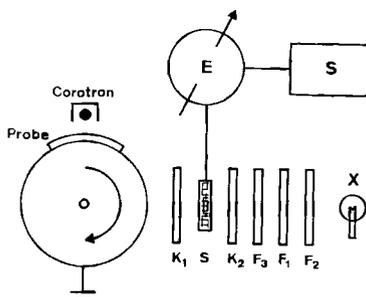


Fig. 8. Schematische Darstellung der Messapparatur

F₁: 10 schmalbandige Schott-Interferenzfilter zur Erzeugung von monochromatischem Licht von 367 nm bis 680 nm

F₂: Graufilter zur Konstanthaltung der Lichtintensität über das ganze Spektrum

F₃: Abschwächfilter zur Variation der Lichtintensität von 500 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ bis 5 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$

S: Transparente Meßsonde, mit der die Spannung auf der Schicht über ein Elektrometer (E) und einen Schreiber (S) gemessen werden kann

K₁: Geerdete Klappe, die die Sonde zur Messung der Spannung auf der Probe freigibt

K₂: Klappe, die zur Belichtung der Probe geöffnet werden kann

x: 150-W-Xenonlampe

Die beschichteten Aluminiumfolien wurden im Dunkeln durch ein Corotron auf eine Spannung U_0 aufgeladen. Mittels eines Elektrometers wurde der Spannungsabfall im Dunkeln und bei der Belichtung mit monochromatischem Licht konstanter Intensität gemessen. Belichtet wurde jeweils 5 Sek. nach dem Aufladen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Brändli, P. Rys, H. Zollinger, H. R. Oswald & F. Schweizer, *Helv.* 53, 1133 (1970).
- [2] R. Brändli, Dissertation ETH, Zürich 1969.
- [3] F. Furrer, Diplomarbeit ETH, Zürich 1969.
- [4] R. Baumeler, Dissertation ETH, Zürich 1972.
- [5] G. Schetty, *Helv.* 53, 1437 (1970).
- [6] Current Problems in Electrophotography, herausgegeben von W. F. Berg & K. Haujfe, Walter de Gruyter Berlin 1972.
- [7] J. Close, B. Tiffany & M. Spielman, *J. Amer. chem. Soc.* 71, 1265 (1949); L. Katz & M. Cohen, *J. org. Chemistry* 19, 758 (1954).
- [8] H. E. Fierz-David & L. Blangey, *Grundlegende Operationen der Farbenchemie*, Springer Wien, 8. Auflage 1952.
- [9] H. Pfitzner & H. Baumann, *Angew. Chem.* 70, 232 (1958); Y. Zenichi, S. Seizi & O. Ryohey, *Kogyo Kagaku Zasshi* 63, 1003 (1960), *Chem. Abstr.* 67, 622a (1964).
- [10] K. Hewitt, *J. chem. Soc.* 1926, 822; P. Newberry, *J. chem. Soc.* 1928, 121.

252. Substituenteneinfluss bei der massenspektrometrischen Fragmentierung:

Untersuchungen an N-Methyl- β, β' -diphenyl-diäthylaminen

19. Mitteilung über das massenspektrometrische Verhalten von Stickstoffverbindungen¹⁾ 2)

von Peter A. Weibel und Manfred Hesse

Organisch-chemisches Institut der Universität, CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76

(17. VIII. 73)

Summary. Some different substituted N-methyl- β, β' -diphenyl-diethylamines (I) were investigated mass spectrometrically. The main fragmentations and their genesis are summarized in Scheme 2. The molecular ion generates the major fragmentions **a** (m/e 148) and **b** (m/e (147 + X)); **c** (m/e 105) is formed from **a** and **d** (m/e (104 + X)) from **b** by further decomposition. The logarithms of the ratios of the relative ion intensities **a/b**, **c/a** and **d/b** were correlated according to the *Hammelt* equation with different substituent constants. The following correlation coefficients (at 20eV) were found: $r = 0,98$ (σ^+), $r = 0,63$ (σ) and $r = 0,96$ (σ) respectively. On the basis of the above *Hammelt* correlations, the value of this kind of investigation for the elucidation of mass spectral fragmentation mechanisms is discussed.

Der Einfluss von Substituenten auf die unimolekulare massenspektrometrische Fragmentierung aromatischer Systeme ist in den letzten Jahren von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht worden, vgl. z. B. [2]. Dabei wurde versucht, die Ergebnisse analog denjenigen der Lösungchemie mit der *Hammelt*-Gleichung zu korrelieren.

Für eine Untersuchung dieser Art zeigten sich z. B. substituierte Benzophenone sehr geeignet. *Burse* & *McLafferty* fanden für das Verhältnis der Intensitäten des

¹⁾ 18. Mitteilung, s. [1].

²⁾ P. A. Weibel, Teil der Dissertation, Universität Zürich, 1973.