

Einführung – Farbstoffe

Licht und Farbe

Elektromagnetische Strahlung wird durch die Wellenlänge λ oder die Frequenz ν charakterisiert (Abb. 1). Ein Lichtquant der Frequenz ν bzw. der Wellenlänge λ hat die Energie E

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

$h = \text{Plancksches Wirkungsquantum} = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
 $c = \text{Lichtgeschwindigkeit} = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

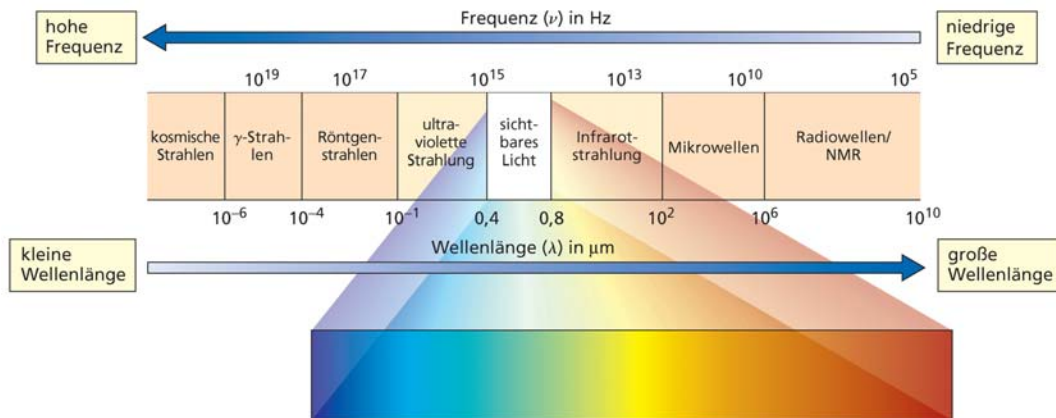


Abb. 1 Elektromagnetisches Spektrum

Der sichtbare Bereich des Spektrums elektromagnetischer Strahlung (Licht) umfasst den Wellenlängenbereich von ca. 400–750 nm. Weißes Licht enthält Strahlung aller Wellenlängen innerhalb dieses Bereichs.

Wenn ein Stoff weißes Licht vollständig durchlässt bzw. reflektiert, erscheint er dem Auge farblos bzw. weiß. Auch eine Substanz, die Licht außerhalb des sichtbaren Bereichs absorbiert, erscheint dem Auge farblos. Wird das gesamte weiße Licht absorbiert, ist die Verbindung schwarz.

Absorbiert eine Verbindung einen Großteil des weißen Lichts und reflektiert nur einen kleinen Bereich, z.B. von 595–605 nm, dann ist sie farbig und hat die Farbe des reflektierten Lichts (im Beispiel: orange).

Häufiger absorbieren Verbindungen nur einen schmalen Bereich aus dem sichtbaren Teil des Spektrums, z.B. von $\lambda = 595\text{--}605 \text{ nm}$. Sie erscheinen dem Auge in der Komplementärfarbe des absorbierten Lichts (im Beispiel: grünblau, Abb. 2).

Wellenlängenbereich des absorbierten Lichts (nm)	Farbe des absorbierten Lichts	Beobachtete Farbe (nicht absorbiert)
400-440	violett	gelbgrün
440-480	blau	gelb
480-490	grünblau	orange
490-500	blaugrün	rot
500-560	grün	purpur
560-580	gelbgrün	violett
580-595	gelb	blau
595-605	orange	grünblau
605-750	rot	blaugrün

Abb. 2 Zusammenhang zwischen absorbiertem Lichts und der beobachteten Farbe

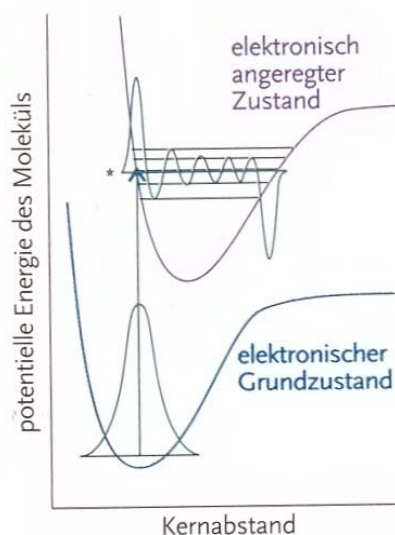


Abb. 3 Anregung eines Moleküls durch Lichtenergie

Absorbiert ein Molekül Licht, werden Elektronen angeregt, indem sie aus energetisch niedrigen, besetzten Orbitalen (Grundzustand) in ein energetisch höheres, unbesetztes Orbital (angeregter Zustand) angehoben werden (Abb. 3).

Die Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand bestimmt die Wellenlänge des absorbierten Lichts.

Die Verweildauer eines Moleküls im angeregten Zustand ist sehr kurz. Der Übergang in den Grundzustand durch Abgabe der absorbierten Energie kann entweder strahlungslos (durch Molekülschwingungen oder Stoßprozesse des Moleküls mit der Umgebung), in Form von Strahlung (durch Lumineszenz) oder durch eine chemische Reaktion erfolgen.

Struktur und Farbe

Verbindungen, die nur Einfachbindungen oder nur isolierte Mehrfachbindungen enthalten, sind in der Regel farblos (Ausnahme: Nitrosoalkane).

Bei farblosen Verbindungen ist die Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) so groß, dass der Übergang eines Elektrons nur durch Absorption ultravioletter Strahlung ($\lambda < 400 \text{ nm}$) zustande kommt.

Organische Verbindungen sind farbig, wenn sie ein lineares oder zyklisches System mit ausreichender Anzahl von konjugierten Doppelbindungen (= alternierende Doppel- und Einfachbindungen) aufweisen, da die π -Elektronen in solchen Systemen durch Licht im sichtbaren Bereich angeregt werden können. Dieser Grundkörper des Farbstoffes wird auch Chromophor genannt. Die Lichtabsorption eines organischen Moleküls hängt also eng mit der chemischen Struktur bzw. der Ausdehnung des π -Elektronensystems zusammen.

Verfügt ein Farbstoff neben dem Chromophor über Auxochrome (Substituenten mit +M-Effekt (Donoren), z.B. $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OR}$, oder $-\text{NR}_2$), die mit dem Doppelbindungssystem des Chromophors in Mesomerie treten können, so wird die Absorption in den längerwelligen Bereich verschoben (bathochrome Verschiebung). Ebenfalls farbvertiefend wirken Antiauxochrome (Substituenten mit -M-Effekt (Akzeptoren), z.B. $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$).

Fluoreszenz

Wird einem Molekül ausreichend Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung zugeführt, so wird dieses angeregt.

Der angeregte Zustand ist energetisch ungünstig und besitzt deshalb eine sehr kurze Lebensdauer. Bereits nach 10^{-10} - 10^{-7} s fällt das Elektron wieder in sein ursprüngliches Orbital zurück, wobei die Energie häufig strahlungslos abgegeben wird (z.B. als Schwingungsenergie und durch Stoßprozesse).

Einige Moleküle sind auf Grund ihrer steifen Molekülstruktur nur eingeschränkt in der Lage, Anregungsenergie in Schwingungsenergie umzuwandeln. Hier kann die Energie als elektromagnetische Strahlung abgegeben werden. Diese liegt meist im sichtbaren Bereich des Spektrums und wird als Fluoreszenzlicht bezeichnet, der Prozess als Fluoreszenz. Die Emission erfolgt aus dem Schwingungsgrundzustand ($v' = 0$) des elektronisch angeregten Zustandes (S_1). Das Fluoreszenzlicht ist immer langwelliger als das eingestrahlte Licht, da vor der Emission eine Schwingungsrelaxation stattfindet. Eine Übersicht über diese Prozesse und Zusammenhänge gibt das Jablonski Diagramm (Abb. 4).

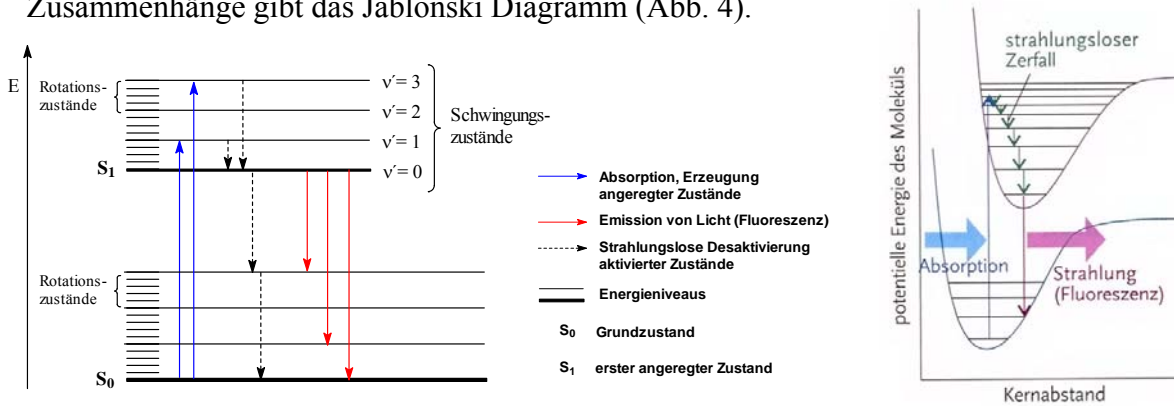


Abb. 4 Jablonski-Diagramm der Fluoreszenz

Die Fluoreszenzquantenausbeute beschreibt das Verhältnis zwischen emittierten Photonen und den zuvor absorbierten Photonen. Wird für jedes absorbierte Photon auch wieder ein Photon emittiert, so ist die Quantenausbeute $\Phi = 1$ (bzw. 100%).

Fluoreszierende Substanzen haben zahlreiche Anwendungen. Sie können z.B. zur Kennzeichnung von Biomolekülen eingesetzt werden (Fluoreszenzmarker) oder als Komponente in Farbstofflasern. Riesige Mengen an blau-fluoreszierenden Farbstoffen werden als optische Aufheller in Waschmitteln eingesetzt und als Pigmente in Leucht- und Warnfarben. Dünnschichtplatten, die den Zusatz UV254 tragen, sind mit einem Fluoreszenzfarbstoff beschichtet, der sich bei 254 nm anregen lässt und ein gelbgrünes Licht emittiert. Die aufgetragene Substanz löscht die Fluoreszenz und man erkennt einen dunklen Fleck auf hellem Hintergrund. Bestrahlt man dagegen mit 366 nm, so wird oft die Eigenfluoreszenz der Substanzen angeregt und man sieht helle, farbige Leuchtflecken auf dunklem Hintergrund.

Phosphoreszenz und Photosensibilisierung

Auch die Phosphoreszenz beginnt mit der Absorption eines Lichtquants. Das System geht nun jedoch vom angeregten Singulett-Zustand S_1 durch Intersystem Crossing (ISC) in den angeregten Zustand T_1 über. Dies ist mit einer Spinumkehr des Elektrons verbunden (siehe Abb. 5). Anschließend kann der Grundzustand durch die Abgabe eines Lichtquants erreicht werden, man spricht von Phosphoreszenz. Bei der Phosphoreszenz ändert das Teilchen also im Gegensatz zur Fluoreszenz seine Multiplizität. Dieser Übergang zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität ist nach der Spinauswahlregel verboten, deshalb beträgt die Lebensdauer dieses Prozesses $10^{-2} - 10^{-4}$ s, also wesentlich länger als bei der Fluoreszenz.

Photosensibilisatoren können nach Erreichen des Triplett-Zustands, Energie an andere Moleküle abgeben. Dabei geht das andere Molekül in einen angeregten Zustand und der Photosensibilisator wieder in den Grundzustand über. Dieser Prozess erfolgt strahlungslos; es wird kein Licht emittiert.

Dieser intermolekulare Energietransfer ist z.B. bei bestimmten Porphyrinen möglich, wie dem *meso*-Tetraphenylporphyrin. Das durch Absorption von Licht einer bestimmten Wellenlänge in den Triplett-Zustand versetzte Porphyrin, kann die Energie bei einer Kollision mit einem Sauerstoff-Molekül an dieses abgeben und dabei strahlungslos in den Grundzustand übergehen.

Der Sauerstoff geht vom Triplett- in den Singulett-Zustand über („Intersystem Crossing“) und hat nun unterschiedliche Möglichkeiten, die aufgenommene Energie abzugeben. Mit geringer Quantenausbeute erfolgt ein strahlender Übergang in den Triplett-Grundzustand (Phosphoreszenz), wahrscheinlicher ist jedoch eine strahlungslose Relaxation (Internal Conversion). Außerdem kann der Sauerstoff die aufgenommene Energie auch in chemische Reaktionen investieren. Diese Photooxidationen sind in der Lage, Veränderungen im Gewebe hervorzurufen. Bei der photodynamischen Therapie ist die erwünschte Veränderung das Absterben von Tumorzellen.

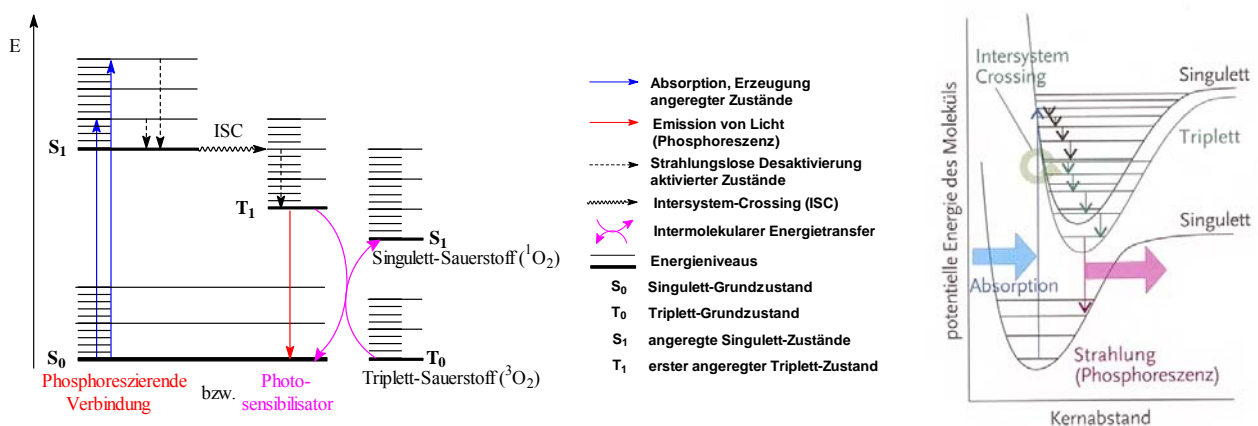


Abb. 5 Jablonski-Diagramm der Phosphoreszenz und Photosensibilisierung

Synthetische organische Farbstoffe

Eine farbige Verbindung ist erst dann ein Farbstoff, wenn sie in ihrem Anwendungsmedium (z.B. Wasser oder organische Lösungsmittel) löslich ist und an dem Trägermaterial, z.B. einer Faser, so haftet, dass dieses dauerhaft gefärbt wird. Ein Farbstoff wird vom Träger somit fest adsorbiert oder chemisch gebunden. Solche Bindungen sind am einfachsten mit funktionellen Gruppen zu knüpfen, z.B. den Nucleophilen $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-OH$.

Im Gegensatz dazu besitzen Pigmente keine besondere Affinität zu dem verwendeten Substrat. Da sie zudem im Anwendungsmedium praktisch unlöslich sind, müssen sie unter Anwendung von Hilfskomponenten wie Polymeren verarbeitet werden.

Durch Kenntnis der Zusammenhänge zwischen der Farbigkeit und der Konstitution eines Moleküls, ist die gezielte Synthese von Farbstoffen mit definierter Farbe möglich. Die Qualität eines Farbstoffs ist auch davon abhängig, inwieweit das Trägermaterial licht- und waschecht gefärbt werden kann.

Eine Einteilung der Farbstoffe kann nach verschiedenen Gesichtspunkten, wie z.B. der chemischen Struktur (z.B. Azofarbstoffe, Indigoide Farbstoffe, Triphenylmethanfarbstoffe, Methin- und Polymethinfarbstoffe) oder der Verarbeitungsmethode (Beizenfarbstoffe, Küpenfarbstoffe, Reaktivfarbstoffe und Entwicklungsfarbstoffe) erfolgen.

Farbstoffe werden seit mehr als 100 Jahren künstlich hergestellt. 1856 synthetisierte der damals 18-jährige Chemiestudent William Perkin zufällig den Anilinfarbstoff Mauvein (malvenfarbig), 1896 begann die industrielle Indigoproduktion bei der BASF.

Indigo – einer der ältesten bekannten, pflanzlichen Farbstoffe

Zu den Indigofarbstoffen gehören zahlreiche wertvolle natürliche und synthetische Farbstoffe. Eine Vorstufe von Indigo tritt in einigen Pflanzen (Färberwaid, Indigopflanze) als Glucosid auf (an Traubenzucker gebunden) und dient seit langem zur Gewinnung des Farbstoffes. Bereits ägyptische Grabtücher sind mit Indigo gefärbt. Ein Indigoderivat ist der im Altertum aus Schnecken gewonnene „antike Purpur“ (Dibromindigo).

Indigo ist kein hochwertiger Farbstoff, da er weder waschecht noch abriebfest ist. Durch die in Mode gekommene „blue jeans“ wurde der Farbstoff allerdings wieder populär.

Synthese von Indigo

Baeyer arbeitete viele Jahre an verschiedenen Synthesen und an der Strukturaufklärung von Indigo (1865-1883) und konnte als erster synthetischen Indigo herstellen.

Abbildung 6 zeigt eine dieser Synthesen: *o*-Nitrobenzaldehyd wird zunächst in alkalischer Lösung mit Aceton umgesetzt (Aldoladdition). Das entstandene Aldol disproportioniert zu einer Nitrosoverbindung, welche anschließend zyklisiert. In Anwesenheit von Hydroxid-Ionen werden Wasser und Acetat abgespalten, wobei das instabile Indolon entsteht. Eine abschließende Dimerisierung resultiert in dem Farbstoff Indigo.¹

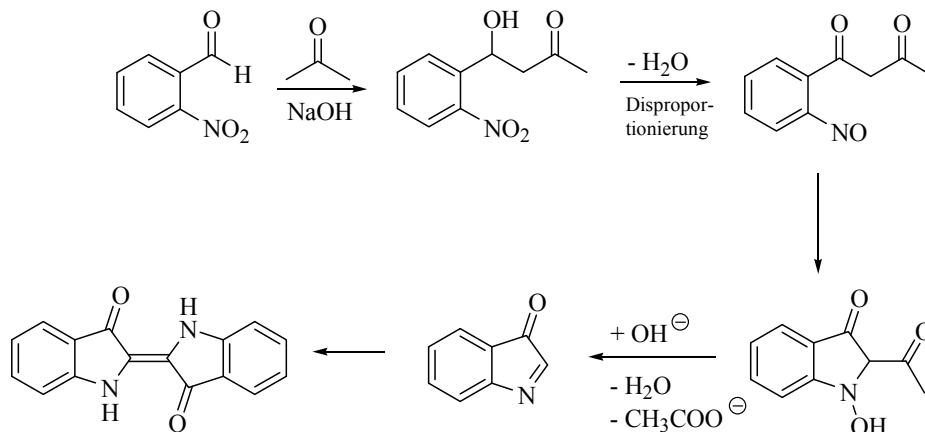


Abb. 6 Synthese von Indigo nach Baeyer

Die von Baeyer entwickelten Synthesen erwiesen sich als unwirtschaftlich. Dagegen setzte sich die technische Synthese von Heumann in ihrer von Pfeleger verbesserten Variante durch, da sie von den preiswerten Edukten Anilin und Chloressigsäure ausging und schließlich das Naturprodukt vom Markt verdrängte.

Anilin wird hierbei in einer Kondensationsreaktion mit α -Chloressigsäure zu Indoxyl umgewandelt. Dieses oxidiert man mit Sauerstoff in alkalischer Lösung zu Indigo (Abb. 7).²

¹ A. Baeyer, V. Drewsen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1882**, 15, 2856.

² P. Friedländer, *Fortschr. Teerfarbenfabr. Verw. Industriezweige* **1887-1890**, 2, 100; **1890-1894**, 3, 281.

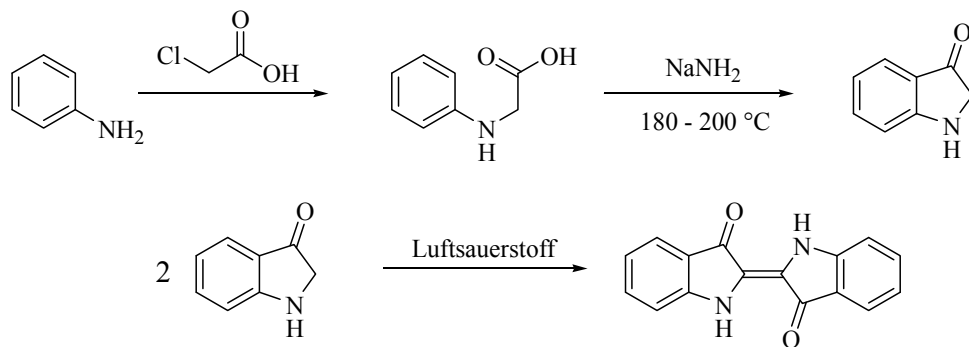
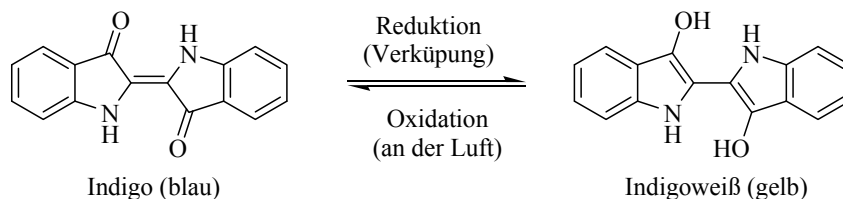


Abb. 7 Synthese von Indigo nach Heumann-Pfleger

Färben mit Indigo

Da Indigo selbst nicht wasserlöslich ist, muss es zum Färben in eine wasserlösliche Form umgewandelt werden. Dies geschieht durch Reduktion des Indigos mit Hilfe von Natriumdithionit zu seiner nahezu farblosen Leukoform (Indigoweiß), welche bei Zugabe von Natronlauge ein wasserlösliches Salz bildet. Die Umwandlung heißt auch Verküpfung. Die Farbe wechselt dabei von blau-violett nach gelb.



Beim Färbevorgang werden die Textilien in die Küpe, also in die Lösung mit dem wasserlöslichen Salz getaucht. Gelangt das gelb gefärbte Material an die Luft, wird die Verküpfung mit Hilfe des Luftsauerstoffs rückgängig gemacht, wobei sich der Stoff von gelb über grün nach blau färbt. Auf dem Gewebe entsteht durch diese Oxidation wieder Indigo:

Fluorescein – ein fluoreszierender Triphenylmethan-Farbstoff

Fluorescein wurde 1871 von Baeyer entdeckt.

Hergestellt wird es in der Regel durch Zusammenschmelzen von einem Mol Phthalsäureanhydrid und zwei Mol Resorcin (1,3-Dihydroxybenzol) in Gegenwart eines Katalysators (ZnCl_2 oder H_2SO_4).

Dabei findet zunächst eine Friedel-Crafts-Acylierung statt. Das resultierende Keton reagiert anschließend mit einem zweiten Molekül Resorcin in einer Hydroxyalkylierung, gefolgt von einer intramolekularen Veresterung zum γ -Lacton. Dieses spaltet unter Säurekatalyse Wasser ab, so dass die gelbe, weniger stabile lactoide Form des Fluoresceins entsteht. Durch Lactonöffnung wird schließlich die rote, stabilere chinoide Form des Fluoresceins gebildet (Abb. 8).

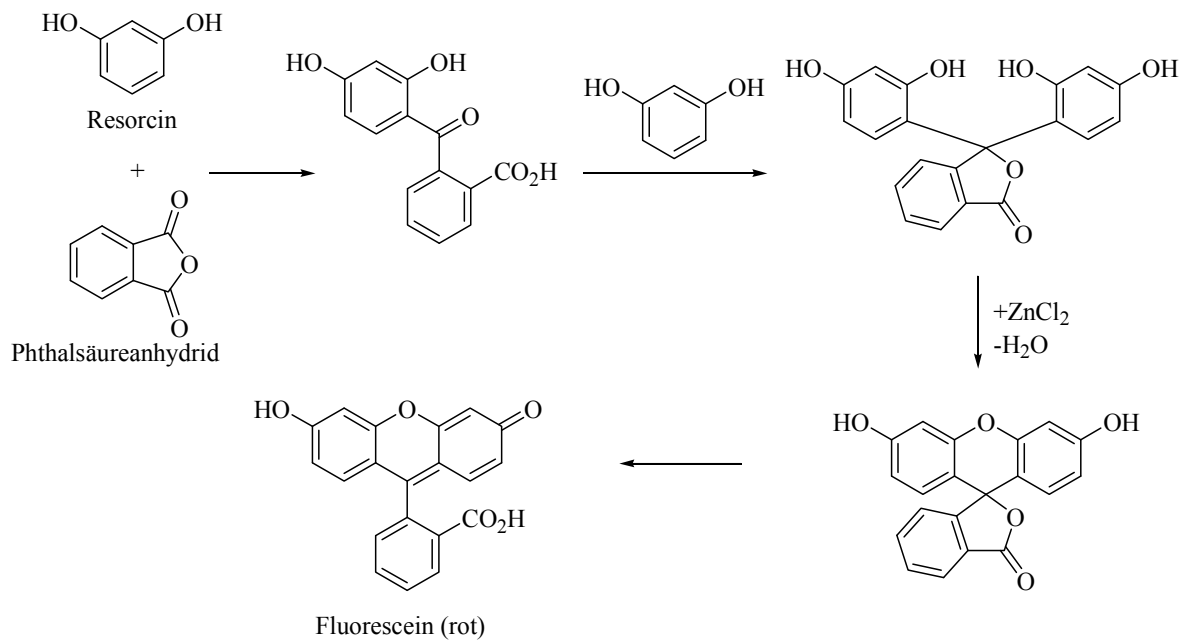


Abb. 8 *Synthese von Fluorescein*

Die Intensität der Fluoreszenz hängt vom pH-Wert ab und nimmt unterhalb von pH 7 stark ab, da nur das Anion des Fluoresceins mit einem pK_a -Wert von 6,4 die Fluoreszenzeigenschaft besitzt. Die Fluoreszenz ist noch in Verdünnungen bis $1:10^8$ nachweisbar.

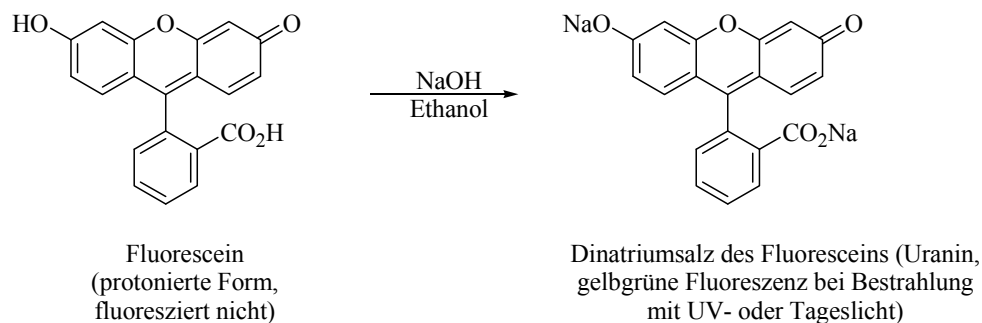


Abb. 9 *Darstellung des fluoreszierenden Dinatriumsalzes von Fluorescein*

Fluorescein wird in der analytischen Chemie als Indikator verwendet. Darüber hinaus dient es zum Nachweis von Bromiden, zur Quellenfärbung (Nachweis unterirdischer Wasserläufe) und zur Färbung von Seifen und Badeextrakten/-salzen.

Fluorescein hat zwar eine hohe Quantenausbeute von bis zu 93%, seine Anwendbarkeit zur Fluoreszenzmarkierung ist aber durch eine Reihe von Nachteilen eingeschränkt: die Intensität der Fluoreszenz hängt - wie erwähnt - stark vom pH-Wert ab. Zudem wird die Fluoreszenz unter Beleuchtung stark abgeschwächt (starkes Photobleichen) und das Fluoreszenzmaximum besitzt keine scharfe, sondern eine recht breite Bande.

meso-Tetraphenylporphyrin (TPP) - ein Farbstoff mit breitem Anwendungsspektrum

Das Grundgerüst aller Porphyrinmoleküle besteht aus vier Pyrrolringen, die über sp^2 -hybridisierte C-Atome zu einem Makrozyklus miteinander verbunden sind.

Der Porphyrin-Grundkörper (Abb. 10) besitzt insgesamt 22 π -Elektronen, 18 davon sind für das makrozyklische Ringsystem relevant. Damit ist Porphin nach der $(4n+2)$ -HÜCKEL-Regel ein Aromat. Die vier Stickstoffatome sind gute Liganden und zur Chelatisierung der meisten Metallionen des Periodensystems befähigt.

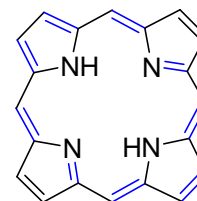
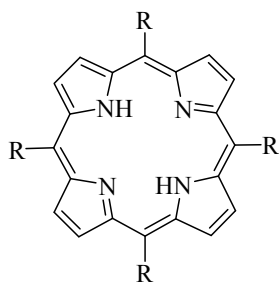


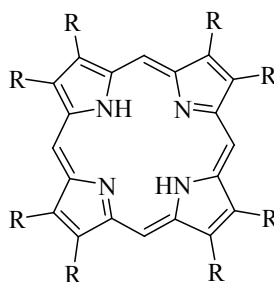
Abb. 10 Porphin

Der Porphyrinligand bildet mit zahlreichen Metallen (z.B. Eisen, Magnesium, Kobalt und Nickel) biologisch wichtige Komplexe. Ihre Aufgaben sind u.a. Sauerstofftransport und -speicherung (Hämoglobin und Myoglobin), Elektronen- und Energietransfer (Cytochrome und Chlorophyll) sowie die Katalyse biochemischer Reaktionen (Vitamin B12 und Cytochrom P450).

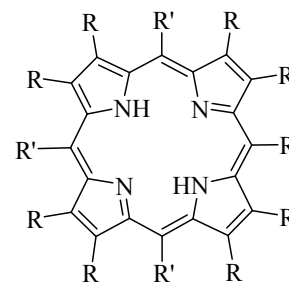
Grundsätzlich wird bei Porphyrinen zwischen drei Substitutionsmuster unterschieden:



meso-substituiert



β -substituiert



dodeka-substituiert

Die β -substituierten Porphyrine entsprechen in ihrem Aufbau den natürlich vorkommenden Tetrapyrrolen. Dagegen haben die meso-substituierten Porphyrine keine direkten biologischen Strukturverwandten, sie erwiesen sich aber als geeignete Modellverbindungen zur Simulation biologischer Vorgänge im Labor und als nützliche Bausteine in den Materialwissenschaften. Die dodeka-substituierten Porphyrine wurden erst 1970 erfolgreich synthetisiert und dienen vor allem der Strukturuntersuchung und Katalysatorforschung.

Synthese von meso-Tetraphenylporphyrin

Die einfachste Methode zur Synthese symmetrisch substituierter Porphyrine wie meso-Tetraphenylporphyrin ist die säurekatalysierte Kondensation von Pyrrol mit dem entsprechenden Aldehyd, hier Benzaldehyd.

Dabei findet im ersten Reaktionsschritt eine säurekatalysierte Hydroxyalkylierung von Pyrrol durch Benzaldehyd statt. Der resultierende Alkohol reagiert in einer ebenfalls säurekatalysierten Friedel-Crafts-Alkylierung mit einem weiteren Pyrrol-Molekül zum Triarylderivat. Hydroxy- und Friedel-Crafts-Alkylierung laufen nun solange jeweils nacheinander ab, bis der Ringschluss zum Porphyrinogen erfolgt ist, welches im letzten Schritt durch Luftsauerstoff zum meso-Tetraphenylporphyrin oxidiert wird.³

³ A. D. Adler, F. D. Longo, J. D. Finarelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 32, 476.

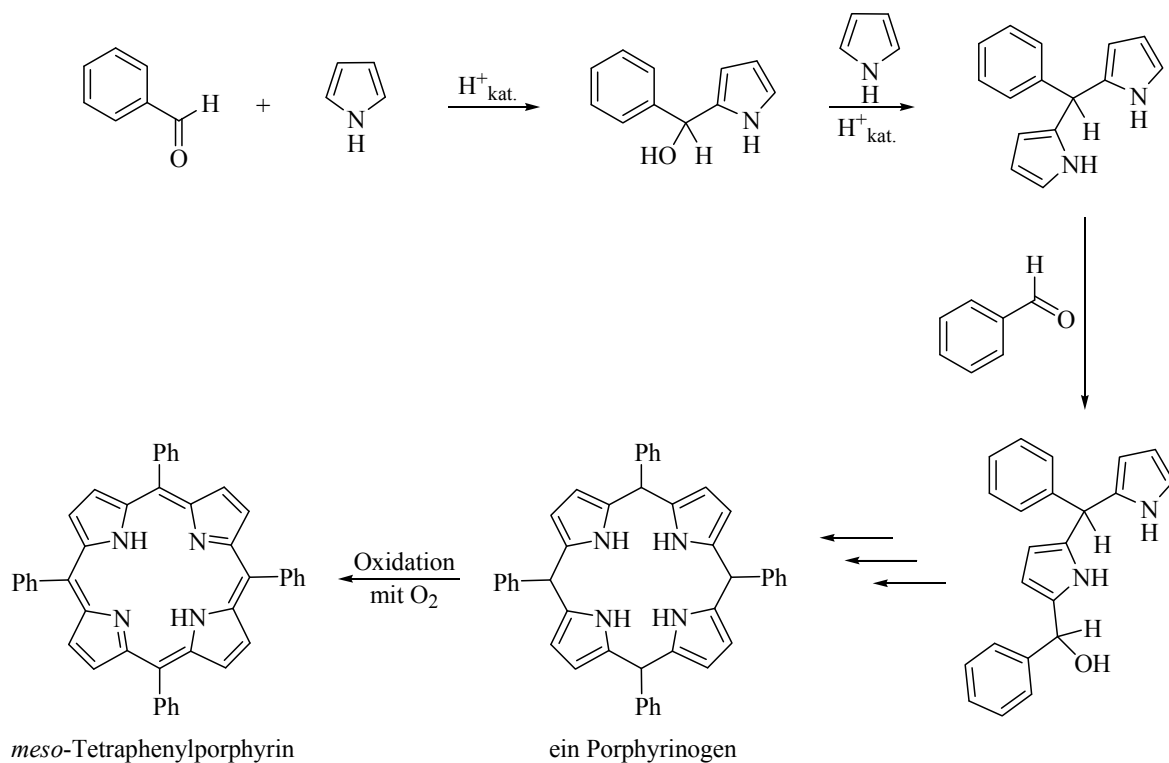


Abb. 11 Synthese von *meso*-Tetraphenylporphyrin nach Adler und Longo

Technische Verwendungsmöglichkeiten für Tetrapyrrole

Tetrapyrrolysysteme spielen nicht nur in der Natur eine wichtige Rolle, sondern bieten auch ein großes Potential für technische Anwendungen aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften:

- das aromatische System, welches Licht im UV/VIS-Bereich absorbiert;
- die außergewöhnliche Befähigung zur Bildung von speziell konstituierten Komplexen (in ihrer Struktur abhängig von den Substituenten an den peripheren Positionen, axialen Liganden und Zentralmetallionen), die als Wirtsverbindungen selektiv mit Gastmolekülen in Wechselwirkung treten können;
- elektrochemische Eigenschaften (z.B. Redoxpotential und Dipolmoment), welche über die Modifikation der Porphyrinstruktur einstellbar sind;
- die Porenstrukturen, welche Porphyrinoligomere im Festkörper bilden.

Einige wichtige Anwendungsbeispiele der Tetrapyrrolysysteme sind:

- Photosensibilisatoren in der photodynamischen Tumorthherapie:

Die photodynamische Therapie (PDT) basiert auf dem Zusammenwirken von drei Faktoren: Photosensibilisator, Sauerstoff und sichtbares Licht. Bei der PDT werden im sichtbaren Bereich absorbierende Phototherapeutika, die Photosensibilisatoren, verwendet, die im Gegensatz zu Chemotherapeutika in der verabreichten Menge nicht toxisch sind. Erst bei Belichtung werden diese Verbindungen phototoxisch und führen, wenn sie sich im Tumorgewebe befinden, zu Zellschädigungen und schließlich zur Nekrose der Tumorzellen.

- Neue Materialien:

Durch ihre Wechselwirkung mit elektromagnetischen Feldern werden sie als „*field-responsive materials*“, insbesondere für optoelektronische Anwendungen breit eingesetzt. Der Porphyrinligand wird dabei als eine Plattform genutzt, mit der man die gewünschten Materialeigenschaften wie z.B. ein sehr großes Dipolmoment, eine Polarisierbarkeit und Hyperpolarisierbarkeit realisieren kann.

Die linearen optischen Eigenschaften solcher Materialien sind einerseits für einen Energietransfer unter molekularer Kontrolle besonders interessant, andererseits spielen sie für Anwendungen in der optischen Kommunikation, Datenspeicherung und bei elektrooptischen Signalprozessen eine wichtige Rolle.

Eine andere Anwendungsmöglichkeit bieten Porphyrine und Metalloporphyrine als synthetische Lichtsammelkomplexe, die Sonnenenergie „einfangen“ und sie zu synthetischen Reaktionszentren weiterleiten.

- Rezeptor-Modelle für die molekulare Erkennung und in katalytischen Prozessen:

Die molekulare Erkennung und die Wechselwirkung von Molekülen miteinander sind entscheidend für alle chemischen und biologischen Aktivitäten. Sie sind Schlüsselprinzipien nicht nur vieler biologischer Prozesse, sondern auch für aktuelle Forschungsgebiete, wie das Design von Medikamenten, die enantioselektive molekulare Katalyse, bei Bio- und Sensormaterialien. Das entscheidende Kriterium dabei ist eine hohe Selektivität der Bindung zwischen den Gast- und Wirtsmolekülen. Porphyrine sind als Modellverbindungen für Wirtsmoleküle besonders geeignet, da:

a) sie zahlreiche funktionelle Gruppen besitzen können, die spezifisch mit Gastmolekülen durch elektrostatische Metallligand-, π - π -Donor-, Akzeptor-, oder Wasserstoffbrückenbindungen in Wechselwirkung treten,

b) das makrocyclische, aromatische Grundgerüst der Porphyrine empfindlich auf kleinste chemische Änderungen, die durch die intermolekularen Wechselwirkungen von Gast- und Wirtsmolekülen auftreten, reagiert und

c) Metalloporphyrine als katalytische Reaktionszentren dienen können, wobei kleine Moleküle als Gastmoleküle in axialer Position durch das Porphyrin koordiniert und aktiviert werden.

Literatur

- 1) H. Zollinger, *Color Chemistry*, Wiley-VCH, 3rd-ed., Weinheim, **2003**.
- 2) P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, 4rd-ed., Weinheim, **2006**, S. 539-554.
- 3) <http://chf.de/eduthek/projektarbeit-faerben-mit-naturfarbstoffen>
- 4) H. Schmidt, *Chem. unserer Zeit* **1997**, 31 (3), 121-128.
- 5) T. Gessner, U. Mayer, *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2000**, Triarylmethane and Diarylmethane Dyes
- 6) M. Klessinger, J. Michl, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, **1989**.
- 7) J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1980**.