

136. Günter Scheibe, Dora Brück und Fritz Dörr: Über die Ähnlichkeit des Absorptionsspektrums einfacher organischer Moleküle und Farbstoffe mit dem Spektrum des Wasserstoffatoms*)

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München]

(Eingegangen am 19. März 1952)

An Hand einiger Beispiele wird gezeigt, daß der Energieabstand zwischen erstem angeregtem Zustand und Ionisierung nicht nur bei einfacheren Atomen, sondern auch bei organischen Farbstoff-Molekülen und -Ionen nahezu gleich der entsprechenden Differenz (3.39 eV) beim Wasserstoffatom ist. Diese Erscheinung wird als „Wasserstoff-ähnlichkeit“ bezeichnet. Die wesentlichen Unterschiede in den Termhöhen ganz verschiedenartiger Atome und Moleküle liegen in der Höhe des Grundzustandes, die stark von der Resonanzenergie abhängt. Zu einem ähnlichen Schluß hatten schon frühere Beobachtungen an substituierten Monomethincyaninen geführt.

Zur Deutung wird angenommen, daß sich im angeregten Zustand das Leuchtelektron schon in so großem Abstand vom Rumpf befindet, daß es sich praktisch in einem Coulomb-Feld bewegt. Bei manchen Molekülen treten langwellige Vorbanden auf, die nicht in diese Regel passen. Beim Äthylen gehört dieser Übergang zu einem bindungslockernden Elektronenzustand, wie mittels des Franck-Condon-Prinzips aus der Feinstruktur zu entnehmen ist. Solche Zustände sollen deshalb außer acht gelassen werden. Dann erlaubt die gefundene Gesetzmäßigkeit eine näherungsweise Berechnung der Ionisierungsenergie aus der Lichtabsorption für Moleküle, bei denen eine direkte Messung nicht möglich ist. In gelöstem oder adsorbiertem Zustand kann die Ionisierungsenergie unter dem Einfluß äußerer Felder noch erniedrigt werden, wofür ein Beispiel angegeben ist.

In den Absorptionsspektren organischer Moleküle haben sich bisher wohl Regelmäßigkeiten auffinden lassen, die das Vorhandensein und die Art der Verknüpfung von bestimmten Gruppen (z. B. >C=C< , C_6H_5- , >C=O< , ≡C-Jl) festzustellen gestatteten, es war aber nicht möglich, ähnlich einfache Gesetzmäßigkeiten festzustellen, wie sie bei den einfacheren Atomen vorliegen.

Bei diesen sind die Absorptionsspektren bekanntlich eine Folge von Absorptionslinien, die in einer Konvergenzstelle zusammenlaufen, deren Frequenz im einfachsten Fall direkt die Ionisierungsenergie des Atoms ergibt.

Ähnliche Serien mit Konvergenz lassen sich nach A. D. Walsh und nach W. C. Price^{1,2,3,4)} auch an den Bandkanten der Absorptionsspektren einfacherer organischer Moleküle feststellen und sind dazu benutzt worden, um die Ionisierungsenergie, d. h. die Trennungsenergie in Elektron und Molekülrumpf, solcher Moleküle zu bestimmen⁵⁾.

Die Ionisierungsenergie E_I aus dem Grundzustand läßt sich beim Wasserstoffatom aus dem Coulomb-Potential mit dem Bohrschen Modell oder mit

*) Herrn Geheimrat H. Wieland gewidmet zum 75. Geburtstag.

1) Trans. Faraday Soc. **41**, 498 [1945]. 2) Proc. Roy. Soc. [A] **185**, 176 [1946].

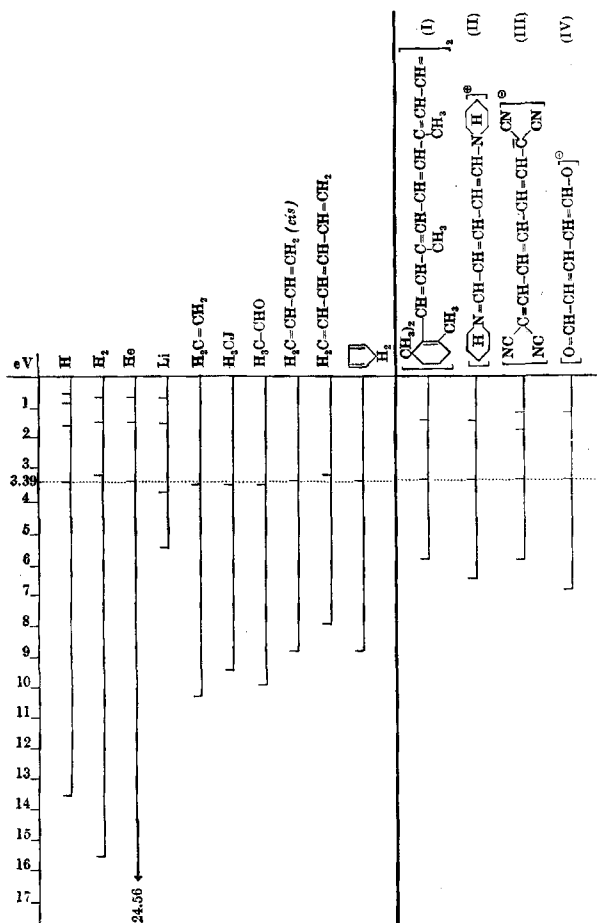
3) Journ. chem. Physics **3**, 256 [1935]. 4) Journ. chem. Physics **4**, 539 [1936].

5) W. C. Price, Chem. Rev. **41**, 257 [1947].

der Schrödingergleichung berechnen (13.59 eV). Bei Atomen mit mehreren Elektronen tritt, je nach der gegenseitigen Einwirkung dieser, entweder eine Verfestigung oder eine Lockerung des Elektronengebäudes im Grundzustand

ein, so daß z.B. beim Helium die Ionisierungsenergie durch die Resonanz der beiden Elektronen auf 24.56 eV geht, während beim Lithium durch die Polarisation des Li^\oplus -Rumpfes der Grundzustand gegenüber dem Wasserstoffatom so gelockert ist, daß die Ionisierungsenergie nur 5.37 eV beträgt (vergl. Abbild. 1).

Bei den Atomen H, He, Li ist der Grundzustand ein s-Zustand mit kugelsymmetrischer Verteilung der Elektronenwolke. Bei der Lichtabsorption gelangt das Elektron zunächst in den benachbarten p-Zustand, in dem die Elektronenwolke eine achsiale Symmetrie besitzt und der mittlere Abstand \bar{r} des Elektrons vom Kern z.B. beim H-Atom $5 \cdot a_0 = 2.64 \text{ \AA}$ beträgt⁶⁾. Das gleiche gilt für die 2p-Zustände von He und Li, bei denen der mittlere Ab-



Abbild. 1. Höhe der Terme einiger Atome, Moleküle und Farbstoff-Ionen (bezüglich der Ionisierungsenergie der Farbstoffe vergl. den Text)

stand des Elektrons ungefähr 2.6 \AA ist. Die Ausdehnung der Rumpfe He^\oplus ($\bar{r} = 0.396 \text{ \AA}$) und Li^\oplus ($\bar{r} = 0.185 \text{ \AA}$) ist infolge der höheren Kernladung bzw. Austauschkräfte so klein, daß für die p-Zustände sehr nahe ein Coulomb-Feld vorliegt und ihre Höhe fast die gleiche ist wie beim H-Atom.

Zum Beweis ist in der Tafel I die Höhe der Terme und die effektive Quantenzahl angegeben.

⁶⁾ $a_0 = 0.528 \text{ \AA}$ = Bohrscher Radius des Wasserstoffatoms im Grundzustand. Berechnung z.B. W. Weizel, Lehrbuch der theoret. Physik II, 817 [1950].

Tafel 1. Terme (in eV) und effektive Quantenzahlen n^* für einige Atome und Moleküle. Die Energie des ionisierten Zustandes ist $=0$ gesetzt

| Entsprech. H-Term | H | He | Li | H ₂ Konfiguration | H ₂ C=CH ₂ | H ₃ C-C=O H | H ₃ C-J |
|----------------------|--------|-----------------|----------------|--|----------------------------------|---------------------------|--------------------|
| 4p $n^*=$ | -0.849 | -0.846 4.01 | -0.87 3.95 | 1s σ , 4p π (?) -0.794 4.13 | -0.87 3.95 | — | — |
| 3p $n^*=$ | -1.510 | -1.50 3.01 | -1.56 2.956 | 1s σ , 3p π -1.418 3.10 | -1.59 2.92 | — | — |
| 2p $n^*=$ | -3.397 | -3.34 2.01 | -3.56 1.958 | 1s σ , 2p π -3.218 2.06 | -3.39 2.00 | -3.43 1.99 | -3.41 2.00 |
| 1s $n^*=$ | -13.59 | -24.56 0.744 | -5.40 1.58 | 1s σ , 1s σ -15.427 0.94 | -10.50 1.14 | -10.23 1.15 | -9.55 1.19 |

Die Differenz zwischen wahrer Quantenzahl n und effektiver Quantenzahl n^* ergibt die Rydberg-Korrektur x , mittels der man die Energiehöhe des Terms T berechnen kann:

$$T = \frac{R}{(n+x)^2} = \frac{R}{n^{*2}}$$

Kennt man nun noch die Ionisierungsenergie E_I , so ergibt $E_I - \frac{R}{(n+x)^2} = \tilde{\nu}$ die Wellenzahlen aller Absorptionslinien, wenn man n die Reihe der ganzen Zahlen durchlaufen läßt.

Bei Betrachtung der Rydberg-Korrekturen, besonders aber bei Vergleich der absoluten Termwerte, sieht man, daß die Zustände, in die das Elektron bei der Lichtanregung gelangt, bei den einfacheren Atomen sehr wasserstoffatomähnlich sind, oder mit anderen Worten, daß die Ionisierungsenergie aus dem 1., 2. usw. Anregungszustand (erreichbar durch Absorption) sehr nahe gleich ist der entsprechenden des H-Atoms, obwohl die Grundzustände sich in ihrer Energie stark unterscheiden.

Diese Regel ist nun bei den Molekülen wiederzufinden. Am einfachsten Molekül, dem H₂, kann man die Anregung eines Elektrons bis zur Ionisierung und Bildung des H₂⁺-Rumpfes in Parallele zum H-Atom setzen. Wie die Werte der Tafel 1 zeigen, ist der Grundzustand gegenüber dem H-Atom etwas verfestigt, während die beiden angeregten Zustände etwas lockerer sind.

Bei den Molekülen kommt nun eine neue Möglichkeit für die Symmetrie der Elektronenwolken hinzu. Z.B. kann sich beim H₂ ein Elektron in einem Zustand befinden, der zwischen den beiden H-Atomen eine Knotenebene hat, wodurch er eine bindungslockernde Wirkung besitzt. Bei der Lichtabsorption erfolgt tatsächlich ein Übergang in diesen Zustand, der, wie die Tafel 2 am

⁷⁾ R = Rydberg-Konstante. Bei der Fehlerbreite für Absorptionslinien genügt der Wert für das Wasserstoffatom $R_H = 109678 \text{ cm}^{-1}$, ohne Rücksicht auf die Schwere des Molekülrumpfes.

Kernabstand r_0 zeigt, wesentlich gelockert ist. Dieser Übergang gehört nicht zur normalen H-Atom-ähnlichen Rydberg-Serie. Er ist schon am Intensitätsverlauf der Schwingungsstruktur der Absorptionsbande zu unterscheiden.

Tafel 2. Kernabstand r_0 im H_2 -Molekül bei verschiedenen Elektronenzuständen

| Konfiguration | r_0 [Å] | Bemerkung |
|---------------------|-----------|--------------------|
| $(1\sigma)^2$ | 0,749 | |
| $1\sigma, 2p\sigma$ | 1,308 | lockernder Zustand |
| $1\sigma, 2p\pi$ | 1,06 | |
| $1\sigma, 3p\pi$ | (1,044) | r_e^* |
| $1\sigma (H_2^+)$ | 1,070 | |

*) r_e quantenmechanisch berechnet, r_0 klassisch berechnet

Durch die starke Änderung des Gleichgewichtsabstandes beim Übergang vom Grundzustand in diesen angeregten Zustand wird das Intensitätsmaximum der Schwingungsbanden nach dem Franck-Condon-Prinzip zu höheren Schwingungsquanten verschoben^{8,9,10}) (Tafel 2).

Diese Erscheinung wiederholt sich bei komplizierteren Molekülen und bedingt, daß auch hier häufig vor den eigentlichen Rydberg-Serien nach langen Wellen zu schwächere, verhältnismäßig breite Vorbanden mit glockenförmiger Intensitätsverteilung liegen^{9,10}). Diese müssen bei der Prüfung der obigen Regel ausgeschaltet werden.

Tafel 3. Absorptionsbanden, Terme und effektive Quantenzahlen von $H_2C=CH_2$ und H_3CJ

| Beobachtete Banden [cm^{-1}] | Terme in eV, von Ionisierungsgrenze aus | Effektive Quantenzahl n^* |
|----------------------------------|---|-----------------------------|
| $H_2C=CH_2$ | | |
| | –10.50 Grundzustand | 1.17 |
| 57340 | –3.39 1. anger. Zust. | 2.00 |
| 71790 | –1.59 2. „ „ | 2.92 |
| 77600 | –0.87 3. „ „ | 3.95 |
| 80215 | –0.54 4. „ „ | 5.02 |
| 81625 | –0.38 5. „ „ | 5.99 |
| $H_3CJ^*)$ | | |
| | –9.54 Grundzustand | 1.19 |
| B_1 49710 | –3.38 1. anger. Zust. | 2.00 |
| etwa 64200 | –1.58 2. „ „ | 2.93 |
| etwa 72400 | –0.56 3. „ „ | 4.93 |
| etwa 74000 | –0.36 4. „ „ | 6.15 |

*) Auswahl; Bezeichnung B_1 nach Scheibe

⁸) G. Herzberg, Zweiatomige Moleküle, Steinkopf [1939].

⁹) G. Scheibe u. W. Frömel, Hand- u. Jahrb. d. chem. Phys., Bd. 9, 141 [1936].

¹⁰) G. Scheibe in „Physikal. Methoden der analyt. Chemie“, 2. Aufl., herausgeg. von J. Goubeau.

Die ersten Glieder der Rydberg-Serien von einfacheren organischen Molekülen wurden von G. Scheibe, G. Herzberg und Mitarbb. im Schumann-Gebiet gemessen^{11,12,13,14}). Die Fortsetzung der Messungen bis zu den Seriengrenzen verdankt man Walsh und Price^{1,2,3,4}). Eine Auswahl der Messungen bis zu den Seriengrenzen enthalten die Tafel 3 und die Abbild. 1.

Hierbei wird teilweise von der Numerierung der Terme (Hauptquantenzahl) von Walsh usw. abgewichen, da diese Verfasser meist von den höheren Gliedern an, wo die Rydberg-Korrektur bereits konstant wird, die Serie ausgewertet haben. Wie man schon bei den Atomen sieht, weicht die Rydberg-Korrektur bei den ersten Gliedern am stärksten ab. Die Berechtigung, diese Glieder einzubeziehen, leiten wir gerade daraus ab, daß die Lage der ersten Bande, die nach ihrem Aussehen zur Rydberg-Serie gehört, H-Atom-ähnlich ist, d. h. etwa 3.39 eV von der Ionisierungsgrenze entfernt liegt.

In manchen Fällen, z. B. bei den Methylhalogeniden (H_3CJ , H_3CBr , H_3CCl), existieren mehrere Rydberg-Serien mit verschiedenen liegenden Ionisierungsgrenzen, die sich überlagern. Hier liegt die Erklärung darin, daß außer einer Serie, die einem Einelektronensprung zuzuschreiben ist, auch Zweielektronensprünge vorkommen, wobei das nach Abtrennung des Elektrons zurückbleibende Rumpf-Ion sich in einem angeregten Zustand befindet (vergl. die Tafel 4). Solche Verhältnisse sind schon bei den Halogen-Ionen von J. Franck und G. Scheibe festgestellt worden^{15,16,17,18}).

Tafel 4. Seriengrenzen der Rydberg-Serien
von H_3CCl , H_3CBr und H_3CJ ⁴)

| H_3CCl | H_3CBr | H_3CJ |
|---|------------------------|------------------------|
| a) 90500 cm^{-1} | 85020 cm^{-1} | 76930 cm^{-1} |
| b) 91180 cm^{-1} | 87760 cm^{-1} | 81990 cm^{-1} |
| Differenz $\Delta\nu = 680 \text{ cm}^{-1}$ | 2540 cm^{-1} | 5060 cm^{-1} |

Die weitgehende Gültigkeit der Regel auch bei sehr verschiedenartigen Molekülen ermutigt dazu, die Spektren auch komplizierter Moleküle nach diesem Gesichtspunkt zu untersuchen, die nicht mehr im Gaszustand untersucht werden können. Natürlich wird man durch die Gegenwart eines Lösungsmittels mit etwas anderen Verhältnissen rechnen müssen.

¹¹) G. Herzberg u. G. Scheibe, Trans. Faraday Soc. **25**, 716 [1929].

¹²) G. Herzberg u. G. Scheibe, Ztschr. physik. Chem. [B] **7**, 390 [1930].

¹³) G. Scheibe, F. Povenz u. C. F. Linström, Ztschr. physik. Chem. [B] **12**, 387 [1931], [B] **20**, 283 [1933].

¹⁴) G. Scheibe u. H. Grieneisen, Ztschr. physik. Chem. [B] **25**, 52 [1934].

¹⁵) G. Scheibe, C. 1927 II, 2151.

¹⁶) G. Scheibe, Ztschr. Elektrochem. **34**, 497 [1928].

¹⁷) G. Scheibe, Ztschr. physik. Chem. [B] **5**, 355 [1929].

¹⁸) J. Franck u. G. Scheibe, Ztschr. physik. Chem. **22** [1928], Haber-Band.

In einigen Fällen ist die erste Bande der Rydberg-Serie sowohl im Gaszustand, als auch in Lösung gemessen worden, und es zeigte sich, daß in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Hexan, der Unterschied in der Lage nur gering ist. Beim Aceton z.B. konnte von A. Mohler¹⁹⁾ in Hexan die Feinstruktur noch beobachtet werden und die erste Bande ($o-o$ -Übergang) an der gleichen Stelle (1950 Å) gefunden werden, wo sie im Gaszustand von Scheibe und Linström¹³⁾ festgestellt worden war. In den meisten Fällen verwischt sich in der Lösung die Feinstruktur und man muß dann das Maximum der Bande zur Messung heranziehen.

Dadurch treten kleine Verschiebungen nach kurzen Wellen zu auf. Die Rydberg-Banden entstehen durch Elektronensprünge, bei denen ein Elektron zwar in einen höheren Zustand gelangt, aber bindend bleibt. Eine gewisse Lockerung der Bindung erfolgt zwar dabei, aber doch nur so weit, daß der $o-o$ -Übergang entweder noch die stärkste Schwingungsbande bleibt, oder in seiner Intensität den nachfolgenden Schwingungsbanden nur wenig nachsteht. Ein Beispiel für diesen Fall ist die bei 1745 Å beginnende Bande des Äthylens¹⁴⁾.

Bei der Vorbande des Äthylens (Beginn bei 1777 Å) dagegen, die dem Übergang eines Elektrons in einen lockernden Zustand zuzuschreiben ist, ist der $o-o$ -Übergang außerordentlich schwach, da nach dem Franck-Condon-Prinzip bei der starken Lockerung der Bindung die Potentialkurven bereits stark verschoben sind. Die andere Art der Rydberg-Banden entsteht durch Anregung von Elektronen aus einsamen Elektronenpaaren, die an Bindungen nicht beteiligt sind (Beispiel H_3CJ ²⁰⁾). Diese beiden Entstehungsarten von Rydberg-Banden bedingen, daß diese Absorptionsbanden auch in Lösung von langen Wellen herkommend einen sehr steilen Anstieg zeigen und sich von den Lockerungsbanden mit ihrer Glockenform unterscheiden.

Eine weitere Erscheinung ermöglicht die Analyse mancher komplizierten Spektren. Beim Aufbau komplizierter Moleküle aus einfacheren Bausteinen, z.B. von Butadien, Hexatrien, Polyenen und Äthylen, oder bei der Anellierung von Benzolkernen zu Naphthalin, Anthracen, Tetracen usw. rücken die Rydberg-Banden schneller nach langen Wellen als die Lockerungsbanden²¹⁾. Die Folge ist, daß bei den größeren Molekülen die letztgenannten bereits in den Rydberg-Banden verschwunden sind. So sind bei Farbstoffen die längstwelligen intensiven Banden mit Extinktionskoeffizienten größer als 10^4 , meist Rydberg-Banden und können zur Prüfung der obigen Regel herangezogen werden.

Tatsächlich findet man bei Polyenen, z.B. den Carotinoiden, eine langwellige Bande mit Schwingungsstruktur und erheblich schwächer die nächste Bande im kurzwelligen Gebiet in einem Abstand, der in der Größenordnung

¹⁹⁾ Helv. chim. Acta 20, 285 [1937].

²⁰⁾ R. S. Mulliken, Physic. Rev. 47, 413 [1935].

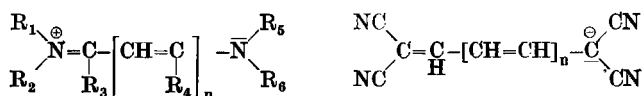
²¹⁾ G. Scheibe, Artikel „Absorptionsspektren“ in FIAT-Berichten, Theoret. org. Chemie, herausgeg. von W. Hückel.

des Abstandes des ersten und zweiten Anregungszustandes des Wasserstoffatoms liegt (vergl. Abbild. 1, rechter Teil).

Bei den komplizierten Molekülen ist die Ionisierungsenergie noch nicht bekannt. Im rechten Teil der Abbild. 1 wurde in Analogie zu den Stoffen mit bekannter Ionisierungsenergie, die im linken Teil dargestellt sind, das erste angeregte Niveau einiger komplizierteren Stoffe (β -Carotin (I), Dipiperidin-Derivat des Glutacondialdehyds (II), Kondensationsprodukt aus 2 Moll. Malodinitril mit Glutacondialdehyd (III), Natriumsalz des Glutacondialdehyds (IV)) willkürlich in die Höhe des 1. angeregten Zustandes des Wasserstoffatoms gelegt und so im Sinne unserer Regel auf die Ionisierungsenergie extrapoliert.

Ist aber ein solches Polyen-Molekül nicht völlig gestreckt, sondern gewinkelt (z.B. Neolykopin), so tritt zwischen den beiden Banden eine neue (*Cis-Peak*) auf²²⁾.

Die gleiche Erscheinung ist bei cyaninartigen Farbstoffen der folgenden Formeln²³⁾ zu beobachten:



Auch bei diesen Typen von Farbstoffen tritt je nach der Länge der Methinketten eine intensive, langwellige Bande und im Abstand von etwa 15000 cm⁻¹ eine schwächere Bande im kurzwelligen Gebiet auf. Die Substituenten R₁, R₂, R₃ usw. sind entweder Alkyle oder Aryle oder formen einen aromatischen Ring, z.B. einen Chinolin- oder Benzthiazol-Ring. Im ersten Fall sind die Spektren einfach und bestehen nur aus den beiden Banden. In den anderen Fällen werden diese überlagert durch Banden, die den aromatischen Ringen selbst ihre Entstehung verdanken.

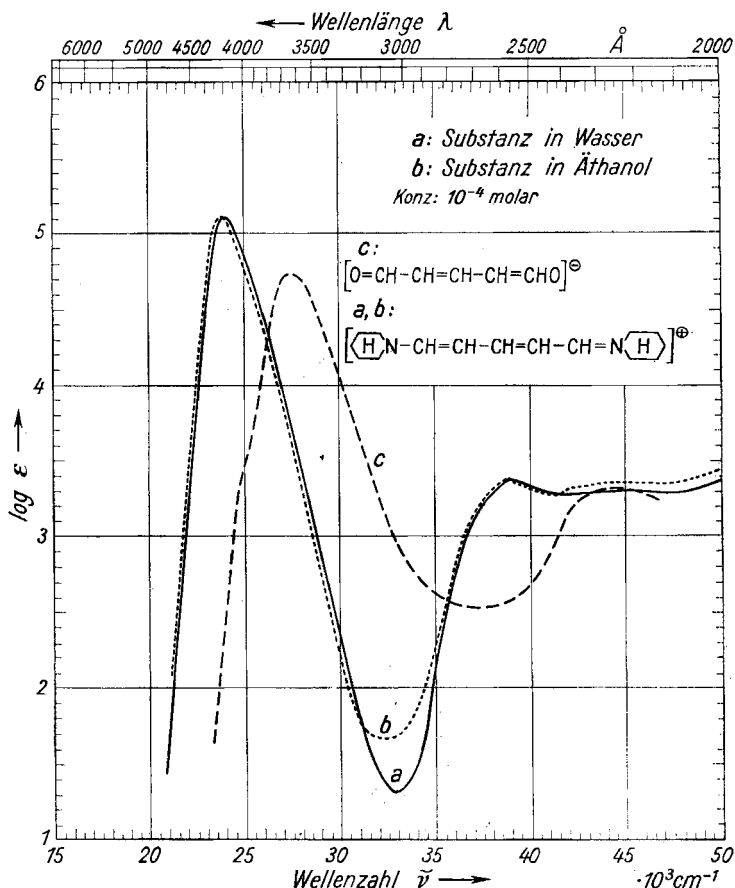
Wenn die Deutung der beiden Banden als wasserstoffähnlich richtig ist, müßte in einem Abstand von 3.39 eV (27400 cm⁻¹) auf die erste Absorptionsbande die Ionisierung folgen. Das Absorptionsspektrum eines einfachsten Cyanins zeigt aber außer den beiden ersten Banden keine weiteren, sondern von der zweiten ab eine gleichmäßige Absorption (Abbild. 2)²⁴⁾. Diese ist so zu verstehen, daß eine Überlagerung mit den Elektronenwolken der Nachbarmoleküle (Lösungsmittelmoleküle) eintritt.

Es erscheint verwunderlich, daß sowohl bei neutralen Molekülen, wie den Polyenen, als auch bei positiv und negativ geladenen Farbstoff-Ionen der gleiche Abstand auftritt wie beim neutralen Wasserstoffatom. Bei dem einfachsten positiven Atom-Ion (He⁺) vergrößert sich dieser Abstand ja auf das Vierfache, bei den negativen Atom-Ionen schrumpft er wesentlich zusammen.

²²⁾ L. Zechmeister, A. L. Le Rosen, W. A. Schroeder, A. Polgar u. L. Pauling, Journ. Amer. chem. Soc. 65, 1940 [1943].

²³⁾ Es ist nur eine der mesomeren Grenzformeln wiedergegeben.

²⁴⁾ Nach E. Günther, Diplomarbeit, Techn. Hochschule München, 1951, unveröffentlicht.

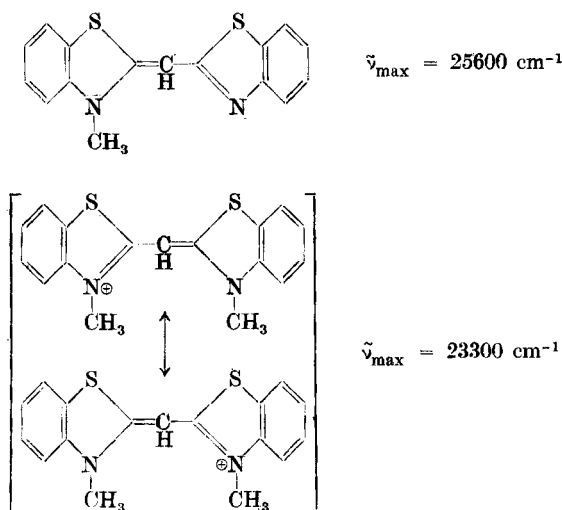


Abbild. 2. Absorptionsspektren eines positiven und eines negativen Farbstoff-Ions²⁵⁾

Aber schon in der Reihe der positiven Edelgas-Ionen sieht man an der Ionisierungsenergie, daß durch Zunahme der Zahl der Elektronen am Rumpf die Wirkung der positiven Überschußladung weitgehend verlorengeht (Ionisierungsenergie von He^\oplus 54.16 eV, Ne^\oplus 40.67 eV, Ar^\oplus 27.64 eV, Kr^\oplus 24.28 eV, X^\oplus 21.18 eV). Bei den Molekül-Ionen (Farbstoff-Ionen) ist nun infolge der Mesomerie die Ladung über eine größere Anzahl Atome verteilt und verliert dadurch wesentlich an Wirkung. Das sieht man z. B. an dem verhältnismäßig

²⁵⁾ Die Absorptionskurven wurden in der gleichen Weise dargestellt, wie das in der Sammlung von Absorptionskurven im Landolt-Börnstein, I. Band, 3. Tl., Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg 1951, geschehen ist. Es sind aufgetragen die Wellenzahlen in cm^{-1} , am oberen Rand außerdem eine Wellenlängenskala in Å. Der Maßstab ist so, daß in der Abbildung 10000 cm^{-1} 25 mm sind, während die Einheit des Logarithmus der Extinktion 20 mm ist. So lassen sich mit einem Millimetermaßstab leicht Zwischenwerte entnehmen.

kleinen Unterschied in der Lage der Absorptionsbande der Cyanine und ihrer Anhydrobasen:



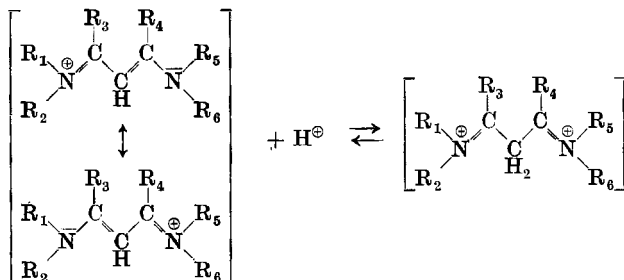
In erster Näherung kann man also sagen, daß die Regel der H-Atom-Ähnlichkeit der Absorptionsspektren bei „einfacheren“ organischen Molekülen gilt. Die Bezeichnung „einfachere“ bedeutet, daß sie sich noch durch ein eindimensionales Elektronengas in einem Potentialkasten nach H. Kuhn²⁶⁾ beschreiben lassen. Modellmäßig kann man die Regel dadurch beschreiben, daß man beim Kuhnschen Potentialkasten mit senkrechten Wänden vom ersten angeregten Zustand an das Potential sich ungefähr in der Art eines Coulomb-Feldes ändern läßt. Hierüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

Betrachtet man den Energiegewinn, den man erhält, wenn man ein freies Elektron dem ionisierten Molekül-Rumpf wieder einfügt, so ist dieser bei den verschiedenartigsten Molekülen etwa gleich (etwa 3.39 eV wie beim H-Atom), wenn man das Elektron nur bis zum ersten angeregten Zustand einsinken läßt. Die individuellen Unterschiede der verschiedenen Moleküle liegen hauptsächlich in der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und erstem angeregtem Zustand. Das bedeutet mit anderen Worten, daß der erste angeregte Zustand für die verschiedenen Moleküle energetisch gleich hoch liegt, bezogen auf den ionisierten Zustand.

Hierfür läßt sich auf experimentellem Weg eine Bestätigung finden: Monomethincyanine sind einfarbige Indikatoren, sie lassen sich durch genügend hohe Wasserstoff-Ionen-Konzentration entfärben. Hierbei tritt das H⁺-Ion an die mittlere Methinbrücke, wie durch Messung der Lichtabsorption nachgewiesen werden konnte²⁷⁾:

²⁶⁾ Ztschr. Elektrochem. **53**, 165 [1949].

²⁷⁾ A. Ehrismann, Diplomarbeit, Techn. Hochschule München, 1951, unveröffentlicht.



Durch Substituenten R_1 – R_6 , die zu der π -Elektronenwolke zwischen den beiden N-Atomen weitere leicht verschiebbliche Elektronen beisteuern, läßt sich die Absorptionsbande dieser Monomethine von etwa 390 bis 590 m μ verschieben und hiermit ändert sich auch die Protonenaffinität des Systems. Wie von G. Scheibe und D. Brück gezeigt wurde²⁸⁾, besteht die einfache Beziehung:

$$N_L \cdot h \cdot \nu_{\max} + RT \ln \frac{C_F^{\oplus} \cdot C_H^{\oplus}}{C_{FH}^{2\oplus}} = \text{konst.} = 60 \text{ kcal}$$

(N_L = Loschmidtsche Zahl, h = Plancksche Konstante, ν_{\max} = Frequenz des Absorptionsmaximums, R = Gaskonstante, T = absol. Temperatur, C_F^{\oplus} , C_H^{\oplus} , $C_{FH}^{2\oplus}$ = Konzentrationen von Farbstoff, H^{\oplus} -Ionen und entfärbtem Farbstoff).

$$RT \ln \frac{C_F^{\oplus} \cdot C_H^{\oplus}}{C_{FH}^{2\oplus}} = A$$

bedeutet die maximale Arbeit des Vorgangs der Protonenbeladung. Statt A müßte eigentlich die gesamte Energieänderung berücksichtigt werden, d. h. die Entropieänderung wäre noch hinzuzuzählen. Es scheint aber, daß diese bei den untersuchten Farbstoffen sehr nahe konstant bleibt und nur eine bestimmte additive Korrektur an der Größe von 60 kcal ausmacht. Vermutlich rührt das daher, daß alle untersuchten Farbstoffe ebene Gebilde darstellen und bei der Protonenbeladung in gleicher Weise den zentralen Methin-Kohlenstoff in tetraedrischen Kohlenstoff verwandeln. Tatsächlich scheinen Farbstoffe, bei denen durch Substituenten verhindert ist, daß die gekoppelten Molekülteile sich exakt in eine Ebene einstellen, eine andere Entropieänderung aufzuweisen. Hierüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

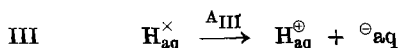
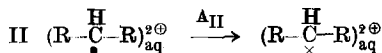
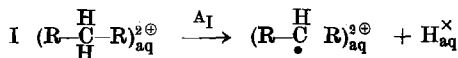
Die eben festgestellte Konstanz der Summe aus der Arbeit, die zum Anheben des Farbstoffmoleküls aus dem Grundzustand in den ersten angeregten Zustand erforderlich ist, und der Arbeit, die bei der Protonenbeladung auftritt, zeigt also, daß für die verschiedenen Farbstoffe mit verschiedenen hoch liegendem Grundzustand der erste angeregte Zustand gleich hoch liegt, wie nach unserer Regel der H-Atom-Ähnlichkeit in den angeregten Zuständen zu erwarten war.

²⁸⁾ Ztschr. Elektrochem. 54, 403 [1950].

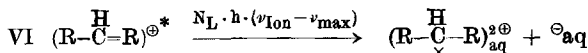
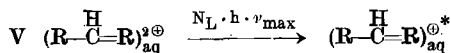
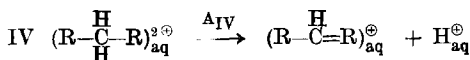
Hierbei wird diese gleiche Höhe bezogen auf den protonenbeladenen Zustand, der energetisch ebenfalls in gleicher Höhe angenommen wird. Dies läßt sich nun folgendermaßen begründen:

Den Übergang vom protonenbeladenen (farblosen) Zustand des Farbstoffs zum ionisierten (Trennung in Ionen-Rumpf, Wasserstoff-Ion und Elektron, alle umgeben von Lösungsmittelmolekülen) kann man sich auf zwei verschiedenen Wegen vorstellen:

1. Weg:



2. Weg:



Dabei bedeuten \times , \cdot und \ominus Elektronen, \oplus eine positive Ladung, $*$ einen (durch Licht) angeregten Zustand, A_I usw. sowie $N_{\text{L}} \cdot h \cdot \nu$ Arbeitsbeträge, $\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-\text{R}$ den Grenzzustand des ionisierten Farbstoff-Ions nach Abtrennung des H-Atoms, $\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\times}{\text{C}}}-\text{R}$ den Resonanzzustand desselben Ions.

Beide Wege führen vom gleichen Grundzustand (entfärbtes, doppelt positiv geladenes Farbstoff-Ion) zum gleichen Endzustand (Farbstoff-Ion mit abgetrenntem Elektron, also doppelt geladen, plus Wasser-Ion, hydratisiert, plus Elektron, hydratisiert).

Da die Stufe VI, Abtrennung des Elektrons aus dem ersten angeregten Zustand des Farbstoff-Ions, für die verschiedenen Farbstoffe die gleiche Energie benötigt (s. oben) und die Summe IV + V ebenfalls für die verschiedenen Farbstoffe konstant ist (60 kcal), ist also die Beziehung zwischen protonenbeladenem Grundzustand, erstem angeregten und ionisiertem Zustand, hergestellt.

Damit ergibt sich die Möglichkeit, die Resonanzenergie mit der Lichtabsorption in Verbindung zu bringen. Hierzu ist noch die Kenntnis der Hydratationsarbeiten der beteiligten Stoffe notwendig, die bisher nur z.Tl. bekannt sind.