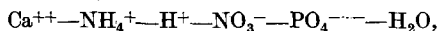


## RÉSUMÉ.

1° Dans le système quinaire



le domaine de cristallisation du phosphate monocalcique a été étudié à la température de 25°. Nous communiquons la composition de 64 solutions dont le point figuratif est situé à l'intérieur du « solide de saturation » de ce sel.

2° Chacune de ces solutions saturées de phosphate monocalcique étant définie par 4 valeurs numériques, dont 3 sont des variables indépendantes, la représentation de ces solutions exige un diagramme à 4 dimensions.

3° Nous avons construit un diagramme qui permet d'établir la quatrième coordonnée d'une solution saturée de phosphate monocalcique lorsque ses 3 autres coordonnées sont fixées. Dans ce diagramme, toutes les valeurs sont rapportées à 100 équivalents-g de nitrates. Les deux axes horizontaux servent à définir la teneur relative en  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , en  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  et en  $\text{HNO}_3$ ; la quantité d'eau agissant comme solvant est portée sur l'axe vertical. Pour indiquer la quantité de phosphate monocalcique dissous, on a construit une série de surfaces d'égale solubilité de phosphate monocalcique (« isophosphates »).

4° Quelques exemples d'application de ce diagramme sont décrits.

Laboratoire de Chimie minérale et analytique  
de l'Université, Lausanne.

## 291. Elektronengasmodell zur quantitativen Deutung der Lichtabsorption von organischen Farbstoffen II.

### Teil B. Störung des Elektronengases durch Heteroatome<sup>1)</sup>

von Hans Kuhn.

(13. X. 51.)

In den vorangehenden Teilen<sup>2)3)</sup> der vorliegenden Arbeit ist die Lichtabsorption symmetrischer Polymethinfarbstoffe behandelt worden. Es wurde modellmässig angenommen, dass sich die  $\pi$ -Elektronen entlang der Polymethinkette frei bewegen können (Behandlung als ungestörtes Elektronengas). Im folgenden werden Azaderivate von Polymethinen untersucht, welche aus den eigentlichen Polymethinen entstanden gedacht werden können durch Ersatz von CH-Gruppen der

<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteilung: *H. Kuhn*, *Chim.* **4**, 203 (1950).

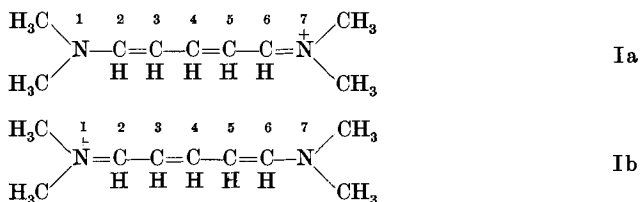
<sup>2)</sup> *H. Kuhn*, *Helv.* **31**, 1441 (1948) (Teil I).

<sup>3)</sup> *H. Kuhn*, *Helv.* **34**, 1308 (1951) (Teil IIA).

Polymethinketten durch N-Atome. Es wird gezeigt, dass durch den Einbau eines Heteroatoms eine Störung des Elektronengases hervorgerufen wird, welche zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren oder kürzeren Wellen Anlass gibt, je nachdem an welcher Stelle der Kette des betrachteten Polymethins das Heteroatom sitzt.

### 1. Qualitative Betrachtung.

Betrachten wir als Beispiel eines symmetrischen Polymethins das Ion mit den Grenzstrukturen



Es enthält acht  $\pi$ -Elektronen, welche gemäss den Ausführungen in Teil I ein der Polymethinkette entlang sich erstreckendes Elektronengas bilden und im Normalzustand des Ions die vier stabilsten  $\pi$ -Elektronenzustände besetzen (Fig. 1); zwei erste Elektronen bilden eine Ladungswolke, deren Dichte gegen die Kettenmitte hin zunimmt,

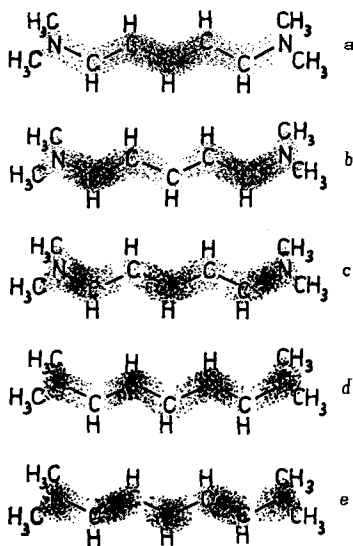
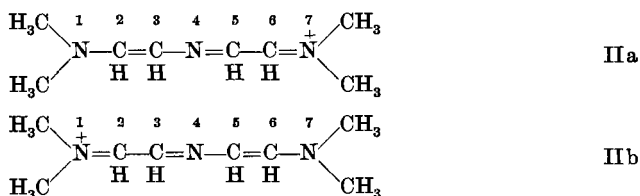


Fig. 1.

Polymethin Ia, Ib (vereinfachenderweise in all-trans Konstellation dargestellt); Ladungswolken der fünf stabilsten  $\pi$ -Elektronenzustände. Die ersten vier Zustände a, b, c und d sind in der nicht angeregten Molekel durch je zwei Elektronen besetzt. Die Lichtabsorption im Sichtbaren entspricht dem Übergang eines Elektrons aus dem Zustand d nach dem Zustande e.

die weiteren Elektronen verteilen sich zu je zweien auf Zustände mit Ladungswolken, welche entlang der Kette zwei, drei und vier Anhäufungsstellen aufweisen. Die langwellige Absorptionsbande ist verknüpft mit dem Übergang eines Elektrons aus einer Ladungswolke mit vier Anhäufungsstellen in eine Wolke mit fünf Anhäufungsstellen.

Denken wir uns nun die mittlere CH-Gruppe Nr. 4 des Ions Ia, Ib durch ein Stickstoffatom ersetzt. Wir erhalten dann das Derivat



Es ist anzunehmen, dass die Ionen Ia, Ib und IIa, IIb näherungsweise dieselbe Elektronenstruktur besitzen:

Das Kohlenstoffatom Nr. 4 (Formel Ia, Ib) besitzt drei Liganden (zwei C-Atome und ein H-Atom); mit jedem dieser Liganden ist es durch je eine  $\sigma$ -Bindung verknüpft; zur Formung der drei  $\sigma$ -Bindungen benützt das Atom seine drei stabilen  $\text{sp}_x\text{p}_y$  Hybridbahnen und drei seiner Valenzelektronen; die weniger stabile  $\text{p}_z$ -Bahn wird dem  $\pi$ -Elektronengas zur Verfügung gestellt, welchem das vierte Valenzelektron des betrachteten Atoms angehört.

Das Stickstoffatom Nr. 4 (Formel IIa, IIb) besitzt zwei Nachbaratome, mit welchen es durch je eine  $\sigma$ -Bindung verknüpft ist. Zur Formung der beiden  $\sigma$ -Bindungen wird das Atom die  $\text{p}_x$  und die  $\text{p}_y$ -Bahn sowie zwei seiner Aussenelektronen benützen; die stabilste Bahn der Aussenschale, die s-Bahn, wird es zur Aufnahme eines einsamen Elektronenpaares verwenden, so dass wiederum die weniger stabile  $\text{p}_z$ -Bahn dem  $\pi$ -Elektronengas zur Verfügung steht. Nach dem Gesagten werden vier der insgesamt fünf vorhandenen Aussenelektronen des Stickstoffs zur Formung der beiden  $\sigma$ -Bindungen und des einsamen Elektronenpaares verwendet. Das N-Atom stellt demnach (wie das zuerst betrachtete C-Atom) dem  $\pi$ -Elektronengas ein Elektron (das fünfte Aussenelektron) zur Verfügung.

Im ursprünglich betrachteten Ion Ia, Ib und im Azaderivat IIa, IIb besteht also das Elektronengas aus gleich viel Elektronen und die Ladungswolke des für die Absorption verantwortlichen Elektrons besitzt in beiden Ionen vor dem Elektronensprung vier Anhäufungsstellen und nach dem Sprung fünf Anhäufungsstellen (Fig. 2).

Man erkennt qualitativ, dass das Energieniveau des Zustandes mit der Ladungswolke mit vier Anhäufungsstellen durch die Einführung des Stickstoffatoms an Stelle der CH-Gruppe Nr. 4 praktisch genommen nicht verändert wird, indem ja die Ladungswolke in der Umgebung dieses Atoms die Dichte Null besitzt.

Die Ladungswolke mit fünf Anhäufungsstellen dagegen ist gerade in der Umgebung des zentralen Atoms Nr. 4 konzentriert; das Atom wird von der Ladungswolke eingebettet. Wenn nun an dieser Stelle das Kohlenstoffatom durch das elektronegravere, also elektronenhungrigere Stickstoffatom ersetzt wird, so tritt ein Gewinn an *Coulomb'scher* Energie ein, und das hat zur Folge, dass das zugehörige Energieniveau tiefer zu liegen kommt (Fig. 2). Die Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten und dem nächst höheren Niveau nimmt also ab, was einer Verschiebung der Absorptionsbande nach längeren Wellen hin entspricht.

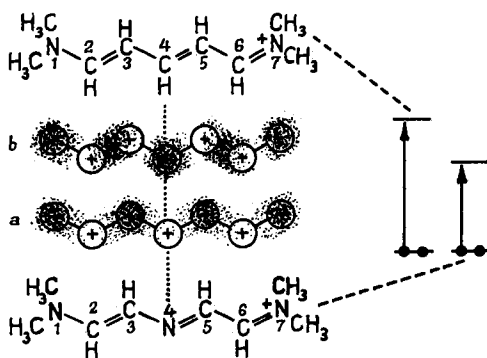
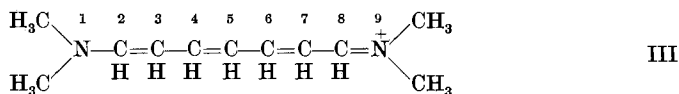


Fig. 2.

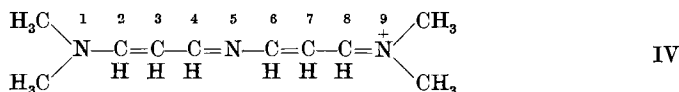
Symmetrisches Polymethin und Azaderivat, bei welchem die mittlere CH-Gruppe des Polymethins durch ein N-Atom ersetzt ist. Fall  $j = 3$ .

Ladungswolke des für die Absorption verantwortlichen Elektrons im Normalzustand (Wolke a) und im angeregten Zustand (Wolke b). Der Ersatz der CH-Gruppe durch ein N-Atom führt zu einer Stabilisierung des angeregten Zustandes (nicht aber des Normalzustandes) und daher zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen.

Überträgt man diese Überlegungen auf das nächst höhere homologe symmetrische Polymethin



und das entsprechende Azaderivat



so findet man, dass hier die Einführung des Heteroatoms eine Verschiebung der Absorptionsbande nicht nach längeren, sondern umgekehrt nach kürzeren Wellen mit sich bringen muss: Das Elektronengas enthält zwei Elektronen mehr als im Falle der Ionen Ia, Ib und IIa, IIb; die Ladungswolke der Elektronen im obersten im Normal-

zustand der Molekel besetzten Zustand besitzt daher eine Anhäufungsstelle mehr als in jenem Fall, also fünf Anhäufungsstellen. Da eine dieser Anhäufungsstellen gemäss Fig. 3 in der Kettenmitte auftritt, wird der betreffende Zustand durch die Einführung des Stickstoffatoms aus den oben erwähnten Gründen stabilisiert. Das Energieniveau des nächst höheren Zustandes, in welchem die Ladungswolke sechs Anhäufungsstellen besitzt, wird dagegen beim Ersatz der CH-Gruppe durch das Stickstoffatom nicht verändert. Der Abstand zwischen den beiden Energieniveaus nimmt also zu, was eine Verschiebung der Bande nach kürzeren Wellen zur Folge haben muss.

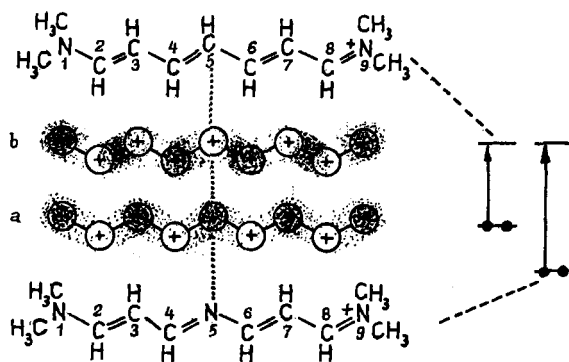


Fig. 3.

Symmetrisches Polymethin und Azaderivat, bei welchem die mittlere CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt ist. Fall  $j = 4$ .

Der Ersatz der CH-Gruppe durch ein N-Atom führt zu einer Stabilisierung des Normalzustandes (nicht aber des angeregten Zustandes) und daher zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximums nach kürzeren Wellen.

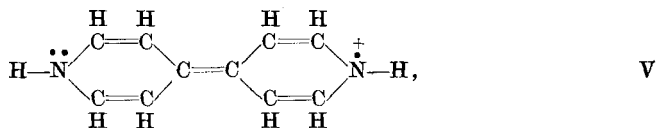
Ganz allgemein ist zu erwarten, dass der Ersatz der zentralen CH-Gruppe eines symmetrischen Polymethins durch ein Stickstoffatom eine Verschiebung nach längeren Wellen mit sich bringt, wenn  $j$  (Zahl der Doppelbindungen, welche in einer Grenzstruktur entlang der mesomeren Kette auftreten) eine ungerade Zahl, und eine Verschiebung nach kürzeren Wellen, wenn  $j$  eine gerade Zahl ist.

Ganz entsprechende, wenn auch im allgemeinen etwas schwächere Verschiebungen des Absorptionsmaximums werden wir in Fällen zu erwarten haben, in welchen an Stelle der zentralen CH-Gruppe irgendeine andere CH-Gruppe der Kette eines symmetrischen Polymethins durch ein Stickstoffatom ersetzt wird. Ersetzen wir beispielsweise im Polymethin Ia, Ib die CH-Gruppe Nr. 3 durch ein N-Atom, so wird offenbar eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen eintreten: Die Ladungswolke des für die Absorption verantwortlichen Elektrons besitzt gemäss Fig. 2 vor dem Elektronensprung eine Anhäufungsstelle am Orte dieses Atoms; der betrachtete Elek-

tronenzustand wird also beim Ersatz der CH-Gruppe durch das Stickstoffatom stabilisiert. Die nach dem Elektronensprung vorhandene Ladungswolke besitzt an der Stelle des betrachteten Atoms eine Ladungsdichte, die nur etwa halb so gross ist wie die Dichte an den Anhäufungsstellen der Wolke; dieser letztere Elektronenzustand wird daher bei Einführung des N-Atoms an Stelle der CH-Gruppe stabilisiert, jedoch schwächer als der zuerst betrachtete Zustand. Der Abstand zwischen den Energieniveaus der beiden Zustände nimmt daher zu; die Absorptionsbande wird sich nach kürzeren Wellen verschieben, doch wird diese Verschiebung kleiner sein als die Verschiebung, die beim Ersatz der zentralen CH-Gruppe durch ein N-Atom hervorgebracht wird.

Im vorangehenden vernachlässigten wir die Auswirkung, welche durch das Vorhandensein der elektronegativen Heteroatome an den beiden Enden der mesomeren Kette eines symmetrischen Polymethins hervorgebracht werden (Atome 1 und 7 in Farbstoff I; Atome 1 und 9 in Farbstoff III). Der störende Einfluss dieser Atome wird in ähnlicher Weise zu behandeln sein wie der oben untersuchte Einfluss eines zusätzlich in die Polymethinkette eingeschalteten Heteroatoms. Man erkennt nun aber, dass die Ladungswolke, welche das für die Absorption verantwortliche Elektron vor dem Elektronensprung einnimmt, und die Wolke, die es nach dem Sprung bildet, gemeinsam die Eigenschaft besitzen, an den Orten der beiden endständigen N-Atome Anhäufungsstellen aufzuweisen (Fig. 2 und Fig. 3). Die betrachteten zwei Zustände werden also durch das Vorhandensein der elektronegativen N-Atome gleich stark stabilisiert; der Abstand zwischen den zugehörigen Energieniveaus und damit die Lage des Absorptionsmaximums wird also durch die besagte Störung praktisch nicht beeinflusst. Es war daher berechtigt, in Teil I den störenden Einfluss dieser Atome zunächst unberücksichtigt zu lassen<sup>1)</sup>.

Es sei erwähnt, dass die Störung durch Heteroatome im Falle komplizierter gebauter Farbstoffmolekeln mit verzweigtem Elektrogenas in entsprechender Weise behandelt werden kann wie in den betrachteten einfachen Fällen. Wir untersuchen als Beispiel das Radikalkation



bei welchem die Ladungswolke des für die Absorptionsbande im Sichtbaren verantwortlichen Elektrons vor dem Elektronensprung die

<sup>1)</sup> Über die Berücksichtigung dieses Einflusses siehe *H. Kuhn & W. Huber, J. de Chim. phys. (im Erscheinen)*, sowie Teil II D vorliegender Arbeit (in Vorbereitung).

Gestalt a (Fig. 4), nach dem Sprung die Gestalt b besitzt<sup>1)</sup>. Man erkennt, dass beide Wolken an den Orten der Stickstoffatome Anhäufungsstellen aufweisen; die beiden Zustände a und b werden also gleich stark stabilisiert, und es muss daher erwartet werden, dass sich die betrachtete Störung durch N-Atome auf die Lage des Absorptionsmaximums praktisch nicht auswirkt<sup>2)</sup>. Es ist daher verständlich, dass der in der erwähnten Arbeit unter Vernachlässigung dieser Störung durch N-Atome ermittelte Wert der Wellenlänge des Absorptionsmaximums (5380 Å) mit dem experimentell gefundenen Betrag (5820 Å) in befriedigender Weise übereinstimmt.

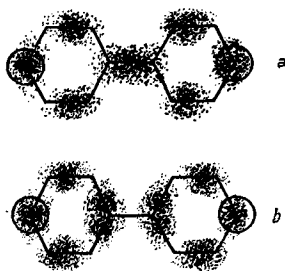


Fig. 4.

Radikalkation V. Die Absorption im Sichtbaren ist verknüpft mit dem Übergang eines Elektrons aus dem Zustand a nach dem Zustande b. Die Elektronenwolken a und b besitzen an den Orten der N-Atome (durch Kreise angedeutet) Anhäufungsstellen; beide Zustände a und b werden daher infolge der Anwesenheit der N-Atome angenähert gleich stark stabilisiert.

In der im folgenden durchzuführenden quantitativen Betrachtung beschränken wir uns auf die Untersuchung der Auswirkungen, die durch den Ersatz der zentralen CH-Gruppe eines symmetrischen Polymethins durch ein Heteroatom hervorgebracht werden. Eine Übertragung der dabei sich ergebenden Betrachtungsweise auf kompliziertere Fälle soll in einer späteren Arbeit vorgenommen werden.

<sup>1)</sup> H. Kuhn, *Helv.* **32**, 2247 (1949).

<sup>2)</sup> Während sich die betrachtete Störung optisch kaum auswirkt, ist sie von ausschlaggebender Bedeutung für die Stabilität des untersuchten Radikals, welches durch Reduktion von  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyl in saurer Lösung entsteht. Das dabei vom Reduktionsmittel abgegebene und ins  $\pi$ -Elektronengas der betrachteten Molekel eintretende Elektron nimmt den Zustand mit der Ladungswolke a (Fig. 4) an. Da die beiden elektronegativen Stickstoffatome genau an den Anhäufungsstellen der Ladungswolke vorhanden sind, wird dieser Elektronenzustand und damit das untersuchte Radikal relativ stabil sein.

Denken wir uns in diesem Radikal N<sup>+</sup> durch C und N durch C<sup>-</sup> ersetzt, so erhalten wir ein Gebilde, das aus Diphenyl durch Reduktion in derselben Weise entstehen müsste wie das Radikal V aus  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyl und welches dieselbe  $\pi$ -Elektronenstruktur wie V aufweisen würde. Ein solches Radikal ist nicht bekannt, und es ist auch nicht zu erwarten, dass ein stabiles Gebilde dieser Art existieren kann, da das im obersten Quantenzustand vorhandene  $\pi$ -Elektron (welches ebenfalls die Ladungswolke a (Fig. 4) besitzen müsste) nicht in entsprechender Weise stabilisiert wäre wie in V.

## 2. Modellvorstellungen und Ansätze.

Bei der quantitativen Behandlung der Lichtabsorption symmetrischer Polymethine wurde vereinfachend angenommen, dass die potentielle Energie eines herausgegriffenen  $\pi$ -Elektrons entlang der Polymethinkette konstant sei und an beiden Enden nach aussen hin plötzlich nach unendlich anwachse (Fig. 5a). Im Falle eines Azaderivates, welches aus einem Polymethin entstanden gedacht werden kann durch Ersatz einer CH-Gruppe der Polymethinkette durch ein Stickstoffatom, legen wir dieselbe Modellvorstellung wie im Falle des Polymethins zugrunde mit dem Unterschied, dass die potentielle Energie im Bereich des neu hinzugetretenen Stickstoffatoms als kleiner betrachtet wird als an den übrigen Teilen der Kette.

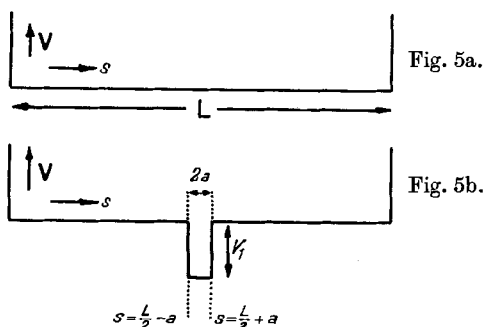


Fig. 5a. Symmetrisches Polymethin.

Es wird modellmässig angenommen, dass die potentielle Energie entlang der Polymethinkette konstant sei und an beiden Enden der Kette plötzlich nach unendlich anwachse.

Fig. 5b. Azaderivat eines symmetrischen Polymethins, das an Stelle der zentralen CH-Gruppe der Kette ein N-Atom besitzt.

Man denkt sich am Potentialkasten von Fig. 5a an der Stelle  $L/2$  des N-Atoms einen Potentialtopf der Breite  $2a$  und der Tiefe  $V_1$  angebracht. Es ist  $a$  ungefähr gleich  $0,7 \cdot 10^{-8}$  cm (halber C-N Bindungsabstand) und  $V_1$  ungefähr gleich  $5,6 \cdot 10^{-12}$  erg.

Bezeichnen wir wie in Teil I mit  $L$  die Länge der Zickzackkette, über welche sich das Elektronengas erstreckt, und mit  $s$  den (entlang der Zickzackstrecke  $L$  gemessenen) Abstand eines Punktes von  $L$  vom Anfangspunkt dieser Strecke. Das störende Stickstoffatom, welches in der Mitte der Kette eingebaut sei, befindet sich dann an der Stelle  $s = L/2$ . Um die störende Wirkung dieses Atoms modellmässig zu berücksichtigen, nehmen wir an, dass die potentielle Energie im Bereich  $s = 0$  bis  $s = (L/2) - a$  und im Bereich  $s = (L/2) + a$  bis  $s = L$  konstant sei und definitionsgemäss den Wert 0 besitze, während sie im Intervall  $s = (L/2) - a$  bis  $s = (L/2) + a$  den ebenfalls konstanten aber kleineren Wert  $-V_1$  aufweise (Fig. 5b). Dem modellmässig eingeführten Parameter  $a$  haben wir einen Wert zuzuschreiben von der Grösse des Halbmessers des Bereichs, über welchen sich das Stick-



stoffatom erstreckt; wir können also a ungefähr gleich dem halben C—N Bindungsabstand, also

$$a = 0,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad (1)$$

setzen. Der Grösse  $V_1$  ist der ungefähre Wert

$$V_1 = 5,6 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (2)$$

zuzuschreiben, wie anschliessend auf Grund einer rohen Abschätzung gezeigt wird.

Wie in Abschnitt 1 erwähnt wurde, benützt jedes C-Atom der Polymethinkette zur Formung seiner drei  $\sigma$ -Bindungen drei Valenzelektronen und die drei  $sp^3p_y$  Hybridbahnen, während es dem  $\pi$ -Elektronengas die  $p_z$ -Bahn und sein viertes Valenzelektron zur Verfügung stellt; die Bindung an die Nachbarn erfolgt also ausgehend vom fiktiven „Valenzzustand“  $sp^3, \mathfrak{B}_4$  des betrachteten C-Atoms. Nun ist nach *Mulliken*<sup>1)</sup> die Energie, die aufgewendet werden muss, um einem C-Atom, das sich im betrachteten Valenzzustand befindet, das  $p_z$ -Elektron zu entreissen [Energieaufwand im Prozess  $C(sp^3, \mathfrak{B}_4) \rightarrow C^+(sp^2, \mathfrak{B}_3) + e^-$ ] gleich 11,17 eV. Im Falle des elektronegativen N-Atoms, das die Stelle eines C-Atoms der Polymethinkette einnimmt, erfolgt die Bindung an die benachbarten Atome ausgehend vom Valenzzustand  $s^2 p^3, \mathfrak{B}_3$ ; die Energie zur Löslösung des  $p_z$ -Elektrons aus seiner Bahn [Energieaufwand im Prozess  $N(s^2 p^3, \mathfrak{B}_3) \rightarrow N^+(s^2 p^2, \mathfrak{B}_2) + e^-$ ] ist in diesem Fall erwartungsgemäss etwas grösser als im Falle des C-Atoms; sie besitzt nach *Mulliken* den Wert 13,81 eV. Der Unterschied zwischen den betrachteten zwei Energiewerten ( $13,81 - 11,17 = 2,64$  eV) dürfte, wie aus dem folgenden hervorgeht, kleiner aber von ähnlicher Grösse wie  $V_1$  sein.

Wie erwähnt wurde, stellt  $V_1$  die Änderung der potentiellen Energie dar, welche auftritt, wenn ein  $\pi$ -Elektron aus dem Bereich des Stickstoffatoms in den Bereich eines Kohlenstoffatoms der Polymethinkette gebracht wird. Die potentielle Energie eines herausgegriffenen  $\pi$ -Elektrons, das sich im Bereich eines bestimmten C- oder N-Atoms der Kette befindet, wird nun im wesentlichen durch Zustand und Eigenschaften dieses Atoms festgelegt sein. Denn auf jedes C- oder N-Atom der Kette entfällt näherungsweise ein  $\pi$ -Elektron; während sich das herausgegriffene Elektron am betrachteten Atom befindet, verteilen sich die übrigen  $\pi$ -Elektronen auf die andern C- und N-Atome der Kette in solcher Weise, dass sich ungefähr ein Elektron im Bereich jedes Atoms befindet und das *Coulomb*'sche Feld dieses Atoms nach aussen hin abschirmt. Bezeichnen wir mit  $V_C$  die Zunahme der mittleren potentiellen Energie, die eintritt, wenn wir einem isoliert gedachten Kohlenstoffatom, das sich im Valenzzustand  $C(sp^3, \mathfrak{B}_4)$  befindet, das  $2p_z$ -Elektron entreissen und mit  $V_N$  entsprechend die Zunahme der potentiellen Energie bei Löslösung des  $2p_z$ -Elektrons eines Stickstoffatoms, das den Valenzzustand  $N(s^2 p^3, \mathfrak{B}_3)$  besitzt, so wird demnach  $V_1$  ungefähr gleich  $V_N - V_C$  zu setzen sein.

Denken wir uns die Wellenfunktionen der einzelnen Elektronen eines Atoms durch Funktionen vom *Slater-Typus*<sup>2)</sup> approximiert, so ergibt sich, dass die bei der Löslösung eines  $2s$ - oder  $2p$ -Elektrons erfolgende Zunahme der potentiellen Energie gleich  $4/3$  mal der Zunahme der Gesamtenergie ist; es wird also  $V_C$  gleich  $4/3$  mal Energieaufwand im Prozess  $C(sp^3, \mathfrak{B}_4) \rightarrow C^+(sp^2, \mathfrak{B}_3) + e^-$  und ebenso  $V_N$  gleich  $4/3$  mal Energieaufwand im Prozess  $N(s^2 p^3, \mathfrak{B}_3) \rightarrow N^+(s^2 p^2, \mathfrak{B}_2) + e^-$  sein;  $V_N - V_C$  und damit  $V_1$  wird also gleich  $(4/3) \cdot 2,64$  eV oder, in erg ausgedrückt, gleich dem Wert (2) sein.

Der so erhaltene  $V_1$ -Wert dürfte eher etwas zu klein angesetzt sein. Nach dem *Virialtheorem* ist die mittlere potentielle Energie, welche die Gesamtheit der Elektronen eines Atoms besitzt, doppelt so gross wie die Gesamtenergie des Systems dieser Elektronen. Unter der Annahme, dass ein solcher Zusammenhang zwischen mittlerer potentieller Energie und Gesamtenergie angenähert auch im Falle jedes einzelnen Elektrons des

<sup>1)</sup> R. S. Mulliken, J. Chem. phys. **2**, 782 (1934), insbes. Tab. IV, S. 792.

<sup>2)</sup> J. C. Slater, Phys. Rev. [2] **36**, 57 (1930).

C- oder N-Atoms erfüllt sei, würde sich in der oben beschriebenen Weise ergeben, dass  $V_1$  gleich  $2 \cdot 2,64$  eV (statt wie im vorangehenden gleich  $(4/3) \cdot 2,64$  eV) zu setzen wäre, also gleich 5,3 eV oder gleich  $8,4 \cdot 10^{-12}$  erg.

Die Wellenfunktion  $\psi$  eines  $\pi$ -Elektrons ergibt sich unter Zugrundelegung der beschriebenen Modellvorstellung aus der *Schrödingergleichung*

$$\frac{d^2 \psi}{ds^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V(s))\psi = 0, \quad (3)$$

wobei gilt

$$\begin{aligned} V &= 0 & \text{für } 0 \leq s \leq \frac{L}{2} - a & \text{ und } \frac{L}{2} + a \leq s \leq L \\ V &= -V_1 & \text{für } \frac{L}{2} - a < s < \frac{L}{2} + a \\ V &= \infty & \text{für } s > L \text{ und } s < 0. \end{aligned} \quad (3a)$$

Als Lösung dieser Gleichung ergibt sich zunächst die Beziehung:

$$\psi = \psi_1 = A \sin [\sqrt{\kappa E} s + \varphi_1] \quad \left( \text{Intervall } 0 < s < \frac{L}{2} - a \right) \quad (4a)$$

$$\psi = \psi_m = B \sin [\sqrt{\kappa(E + V_1)} s + \varphi_m] \quad \left( \text{Intervall } \frac{L}{2} - a < s < \frac{L}{2} + a \right) \quad (4b)$$

$$\psi = \psi_r = C \sin [\sqrt{\kappa E} s + \varphi_r] \quad \left( \text{Intervall } \frac{L}{2} + a < s < L \right), \quad (4c)$$

wobei

$$\kappa = \frac{8\pi^2 m}{h^2} = 1,6387 \cdot 10^{27} \text{ gr}^{-1} \text{ cm}^{-4} \text{ sec}^2 \quad (5)$$

gesetzt ist. Die Konstanten A, B, C,  $\varphi_1$ ,  $\varphi_m$ ,  $\varphi_r$  sind festgelegt durch die Randbedingungen

$$\psi_1(s=0) = \psi_r(s=L) = 0, \quad (6)$$

die Kontinuitätsbedingungen

$$\psi_1\left(s = \frac{L}{2} - a\right) = \psi_m\left(s = \frac{L}{2} - a\right); \quad \psi_r\left(s = \frac{L}{2} + a\right) = \psi_m\left(s = \frac{L}{2} + a\right) \quad (7)$$

$$\left(\frac{d\psi_1}{ds}\right)_{\frac{L}{2}-a} = \left(\frac{d\psi_m}{ds}\right)_{\frac{L}{2}-a}; \quad \left(\frac{d\psi_r}{ds}\right)_{\frac{L}{2}+a} = \left(\frac{d\psi_m}{ds}\right)_{\frac{L}{2}+a} \quad (8)$$

und die Normierungsbedingung

$$\int_0^{\frac{L}{2}-a} \psi_1^2 ds + \int_{\frac{L}{2}-a}^{\frac{L}{2}+a} \psi_m^2 ds + \int_{\frac{L}{2}+a}^L \psi_r^2 ds = 1. \quad (9)$$

Man findet leicht, dass die diesen Bedingungen gehorchenden Lösungen symmetrisch oder antisymmetrisch in Bezug auf die Variable  $s - (L/2)$  sind; wir können demgemäss an Stelle von (4a), (4b), (4c) schreiben:

(I) im Falle symmetrischer Eigenfunktionen:

$$\psi_1 = A \sin \sqrt{\kappa E} s \quad (10a)$$

$$\psi_m = B \cos \left[ \sqrt{\kappa(E + V_1)} \left( s - \frac{L}{2} \right) \right] \quad (10b)$$

$$\psi_r = A \sin [\sqrt{\kappa E} (L - s)], \quad (10c)$$

(II) im Falle antisymmetrischer Eigenfunktionen:

$$\psi_1 = A \sin \sqrt{\kappa E} \, s \quad (11a)$$

$$\psi_m = B \sin \left[ \sqrt{\kappa(E + V_1)} \left( s - \frac{L}{2} \right) \right] \quad (11b)$$

$$\psi_r = -A \sin \left[ \sqrt{\kappa E} (L - s) \right]. \quad (11c)$$

Im Falle symmetrischer Eigenfunktionen ergeben sich durch Einführen der Ausdrücke (10a, b) in die Nebenbedingungen (7) und (8) die Beziehungen

$$A \sin \left[ \sqrt{\kappa E} \left( \frac{L}{2} - a \right) \right] = B \cos \left[ \sqrt{\kappa(E + V_1)} \, a \right] \quad (12)$$

$$A \sqrt{\kappa E} \cos \left[ \sqrt{\kappa E} \left( \frac{L}{2} - a \right) \right] = B \sqrt{\kappa(E + V_1)} \sin \left[ \sqrt{\kappa(E + V_1)} \, a \right], \quad (13)$$

welche nur für bestimmte Werte der Energie  $E$  gleichzeitig bestehen können; indem wir (12) nach  $B$  auflösen und in (13) einführen, ergibt sich nach kurzer Umformung die Bedingungsgleichung

$$\frac{\sqrt{\kappa E}}{\operatorname{tg} \left[ \sqrt{\kappa E} \left( \frac{L}{2} - a \right) \right]} = \sqrt{\kappa(E + V_1)} \operatorname{tg} \left[ \sqrt{\kappa(E + V_1)} \, a \right] \quad \text{(für symmetrische Wellenfunktionen).} \quad (14)$$

Im Falle antisymmetrischer Wellenfunktionen findet man auf Grund von (11a, b) (7) und (8) in entsprechender Weise die Beziehung

$$\frac{\sqrt{\kappa E}}{\operatorname{tg} \left[ \sqrt{\kappa E} \left( \frac{L}{2} - a \right) \right]} = - \frac{\sqrt{\kappa(E + V_1)}}{\operatorname{tg} \left[ \sqrt{\kappa(E + V_1)} \, a \right]} \quad \text{(für antisymmetrische Wellenfunktionen).} \quad (15)$$

Aus den Beziehungen (14) und (15) lassen sich für gegebene Werte der Grössen  $L$ ,  $a$  und  $V_1$  die möglichen Eigenwerte der Energie  $E$  auf numerischem Wege ermitteln. Die Konstanten  $A$  und  $B$  (Gleichungen (10) und (11)) der zu diesen Werten gehörenden Eigenfunktionen sind dann unter Verwendung der Nebenbedingung (9) in einfacher Weise zu bestimmen.

### 3. Eigenfunktionen und Energiewerte der $\pi$ -Elektronen bei Annahme eines schmalen und tiefen Potentialtopfs an der Stelle des Stickstoffatoms.

Um den angedeuteten verhältnismässig mühsamen Weg einer numerischen Auswertung von (14) und (15) vorerst zu umgehen, legen wir die folgende Annahme zugrunde, deren Zulässigkeit in Abschnitt 5 näher untersucht wird: Im Anschluss an eine Arbeit von *Kronig & Penney*<sup>1)</sup> nehmen wir an, dass das Ergebnis unserer nachfolgenden Betrachtungen nicht wesentlich beeinflusst wird, wenn wir  $V_1$  beliebig anwachsen und  $a$  sich verkleinern lassen in solcher Weise, dass das Produkt  $V_1 a$  konstant bleibt.

<sup>1)</sup> *L. Kronig & W. G. Penney*, Proc. Roy. Soc. **130 A**, 499 (1931).

Man erkennt zunächst, dass die unter dem Tangens auf der rechten Seite von (14) und ebenso von (15) stehende Grösse  $\sqrt{\kappa(E+V_1)} a$  um so kleiner wird, je stärker man  $a$  unter Konstanthaltung des Produkts  $V_1 a$  abnehmen lässt und gegen Null strebt, wenn sich  $a$  Null nähert. Wenn wir der Grösse  $a$  einen genügend kleinen Wert zuschreiben, können wir daher  $\operatorname{tg} \left[ \sqrt{\kappa(E+V_1)} a \right] = \sqrt{\kappa(E+V_1)} a$  setzen. Gleichzeitig kann in diesem Fall die Grösse  $a$  neben  $L/2$  vernachlässigt werden. Da mit abnehmenden Werten von  $a$  unter Konstanthaltung des Produkts  $V_1 a$  die Grösse  $V_1$  zunimmt, wird ausserdem bei genügend kleinen Werten von  $a$  stets  $V_1 \gg E$  sein, so dass in den Gleichungen (14) und (15)  $E$  neben  $V_1$  vernachlässigt werden kann. Lässt man somit die Grösse  $a$  bei Konstanthaltung von  $V_1 a$  gegen Null streben, so ergibt sich aus (14) bzw. aus (15):

$$\frac{\sqrt{\kappa E}}{\operatorname{tg} \left[ \sqrt{\kappa E} \frac{L}{2} \right]} = \kappa V_1 a \quad (\text{für symmetrische Wellenfunktionen}), \quad (16)$$

$$\frac{\sqrt{\kappa E}}{\operatorname{tg} \left[ \sqrt{\kappa E} \frac{L}{2} \right]} = \infty \quad (\text{für antisymmetrische Wellenfunktionen}). \quad (17)$$

Gleichzeitig folgt an Stelle von (10a, b, c) bzw. (11a, b, c):

$$\psi_1 = A \sin \sqrt{\kappa E} s \quad \left( \text{für } 0 \leq s \leq \frac{L}{2} \right) \quad (18a)$$

$$\psi_r = A \sin \sqrt{\kappa E} (L-s) \quad \left( \text{für } \frac{L}{2} \leq s \leq L \right) \quad (18b)$$

$$\psi_1 = A \sin \sqrt{\kappa E} s \quad \left( \text{für } 0 \leq s \leq \frac{L}{2} \right) \quad (19a)$$

$$\psi_r = -A \sin \sqrt{\kappa E} (L-s) \quad \left( \text{für } \frac{L}{2} \leq s \leq L \right) \quad (19b)$$

#### a) Symmetrische Wellenfunktionen.

Gleichung (16) geht nach der Substitution

$$x = \kappa E \frac{L^2}{4} \quad (20)$$

$$P = \kappa V_1 a \frac{L}{2} \quad (21)$$

in die Beziehung

$$\frac{\sqrt{x}}{\operatorname{tg} \sqrt{x}} = P \quad (22)$$

über. Im Grenzfalle  $P = 0$  besitzt diese Beziehung die Lösungen  $x_v = [(2v-1)\pi/2]^2$  wobei  $v$  die Zahlenwerte 1, 2, 3, ... annehmen kann. Diese Lösungen verschieben sich mit wachsenden Werten von  $P$  nach kleineren Werten von  $x$ . Dies ist aus Fig. 6 ersichtlich. Darin ist die Grösse  $y = \sqrt{x}/\operatorname{tg} \sqrt{x}$  (linke Seite von (22)) in Abhängigkeit von  $x$  dargestellt (ausgezogene Linie). Ferner ist  $y = P$  (rechte Seite von

Gleichung (22)) für einen bestimmten Wert des Parameters P in Abhängigkeit von x dargestellt (gestrichelt angedeutete Parallele zur x-Achse). Die Abszissenwerte der Schnittpunkte der beiden Funktionen  $y = \sqrt{x}/(\operatorname{tg} \sqrt{x})$  und  $y = P$  stellen die Lösungen von Gleichung (22) dar. Lassen wir P von Null nach Unendlich anwachsen (Parallelverschiebung der gestrichelt angedeuteten Geraden in der Richtung grösserer y-Werte), so verschieben sich die Lösungen mit den Werten  $\nu = 2, 3, 4, \dots$  von den Beträgen  $x_\nu = [(2\nu - 1)\pi/2]^2$  nach den Beträgen  $x_\nu = [(2\nu - 2)\pi/2]^2$ ; die Lösung mit dem Wert  $\nu = 1$  verschiebt sich beim Übergang vom Betrag  $P = 0$  nach dem Betrage  $P = 1$  vom Wert  $x_1 = (\pi/2)^2$  nach dem Werte  $x_1 = 0$ ; bei weiterem Anwachsen von P wird  $x_1$  negativ und im Falle  $P = \infty$  wird  $x_1 = -\infty$ .

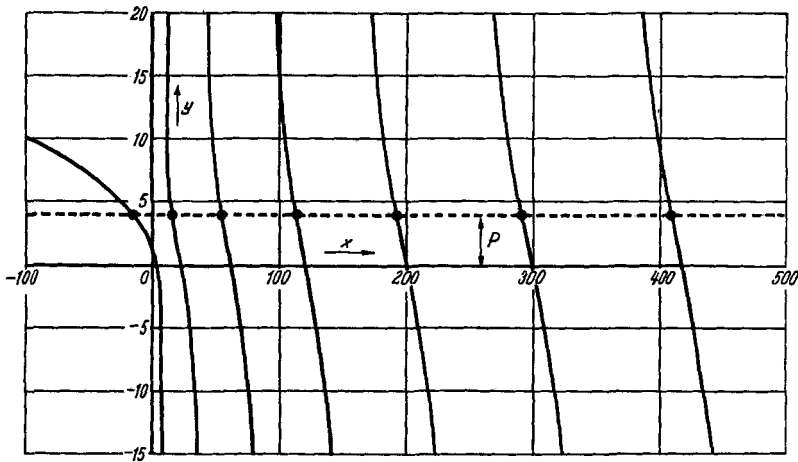


Fig. 6.

Ausgezogene Linie:  $y = \frac{\sqrt{x}}{\operatorname{tg} \sqrt{x}}$  in Abhängigkeit von x (linke Seite von Gleichung (22)).

Gestrichelte Parallele zur x-Achse: Funktion  $y = P$  (rechte Seite von Gleichung (22)). Die Abszissenwerte der Schnittpunkte der beiden Funktionen stellen die Lösungen von Gleichung (22) dar. Nach (20) ist  $x = \kappa E L^2/4$  und nach (21) ist  $P = \kappa V_1 a L/2$ . Jeder Lösung von (22) entspricht ein Eigenwert der Energie des Elektrons.

Im Falle negativer Werte von x wird die in (22) auftretende Quadratwurzel imaginär; die Beziehung kann dann in üblicher Weise unter Benützung der Euler'schen Formen übergeführt werden in den nur reelle Grössen enthaltenden Ausdruck

$$\sqrt{-x} \frac{e^{\sqrt{-x}} + e^{-\sqrt{-x}}}{e^{\sqrt{-x}} - e^{-\sqrt{-x}}} = \frac{\sqrt{-x}}{\operatorname{tg} \operatorname{hyp} \sqrt{-x}} = P. \quad (23)$$

In entsprechender Weise folgt an Stelle von (18a, b):

$$\psi_l = A \sin \operatorname{hyp} [\sqrt{-\kappa E} s] \quad (24a)$$

$$\psi_r = A \sin \operatorname{hyp} [\sqrt{-\kappa E} (L - s)] \quad (24b)$$

Wie aus Fig. 6 ersichtlich ist, besitzt die Beziehung (23) im Falle  $P < 1$  keine und in dem hier interessierenden Fall  $P > 1$  eine einzige Lösung im Gebiet negativer Werte von  $x$ ; entsprechend finden wir im Falle  $P < 1$  keine, im Falle  $P > 1$  eine einzige *Schrödingerfunktion* vom Typus (24a, b) als Lösung des betrachteten Problems.

Die Grösse  $x_\nu$  kann nun durch eine neue Grösse  $\delta_\nu$  ersetzt werden, wobei gelten soll:

$$\sqrt{x_\nu} = (2\nu - 1) \frac{\pi}{2} - \delta_\nu \quad (\nu = 1; 2; 3; \dots). \quad (25)$$

Man erkennt, dass  $\delta_\nu$  gleich Null ist im Falle  $P = 0$ , mit wachsenden Werten von  $P$  ansteigt und in den Fällen  $\nu = 2, 3, 4 \dots$  bei  $P = \infty$  den Wert  $\pi/2$  erreicht. Durch Einführen von (25) in (22) ergibt sich nach kurzer Umformung die Beziehung

$$\operatorname{tg} \delta_\nu = \frac{2P}{\pi(2\nu - 1) - 2\delta_\nu}. \quad (26)$$

Im Falle kleiner Werte von  $P$  (genauer gesagt für  $2P/[\pi(2\nu - 1)] \ll 1$ ) kann  $\delta_\nu$  als Grösse, die klein gegen eins ist, behandelt werden, und es ergibt sich dann aus (26) durch Reihenentwicklung nach  $\delta_\nu$  und Abbrechen der Reihe beim ersten Glied die Beziehung

$$\delta_\nu = \frac{2P}{\pi(2\nu - 1)}. \quad (27)$$

Indem wir die Gleichungen (27) und (25) in (20) einführen und die sich ergebende Beziehung nach  $E$  auflösen, folgt unter Beachtung von (5) der Ausdruck:

$$\begin{aligned} E = E_{s,\nu} &= \frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{4}{L^2} \left[ (2\nu - 1) \frac{\pi}{2} - \frac{2P}{\pi(2\nu - 1)} \right]^2 \\ &= \frac{h^2}{8mL^2} \left[ (2\nu - 1)^2 - \frac{8P}{\pi^2} \left\{ 1 - \frac{2P}{(2\nu - 1)\pi} \frac{1}{(2\nu - 1)\pi} \right\} \right]. \end{aligned}$$

Da vorausgesetzt wird, dass die Grösse  $2P/[\pi(2\nu - 1)]$  klein gegen eins sei, kann in dieser Beziehung der zweite Summand in der geschweiften Klammer neben dem ersten vernachlässigt werden, und es folgt der Ausdruck

$$E_{s,\nu} = \frac{h^2}{8mL^2} \left[ (2\nu - 1)^2 - \frac{8P}{\pi^2} \right]. \quad (28)$$

Auf Grund der Beziehungen (21) und (5) ergibt sich schliesslich:

$$E_{s,\nu} = \frac{h^2}{8mL^2} (2\nu - 1)^2 - \frac{4V_1 a}{L} \quad (29)$$

(für symmetrische Wellenfunktionen; Näherung

$$\text{für } \frac{\pi V_1 a L}{\pi(2\nu - 1)} \ll 1; \nu = 1, 2, 3, \dots).$$

Durch Einführen von (29) in (18a, b) erhalten wir für die zum Energiewert  $E_{s,\nu}$  gehörende symmetrische Eigenfunktion die Ausdrücke:

$$\psi_I = A \sin \left[ \left( 2\nu - 1 - \frac{4P}{(2\nu - 1)\pi^2} \right) \frac{\pi s}{L} \right] \quad \left( \text{für } 0 \leq s \leq \frac{L}{2} \right) \quad (30a)$$

$$\psi_{II} = A \sin \left[ \left( 2\nu - 1 - \frac{4P}{(2\nu - 1)\pi^2} \right) \frac{\pi(L-s)}{L} \right] \quad \left( \text{für } \frac{L}{2} \leq s \leq L \right) \quad (30b)$$

Die darin auftretende Konstante A kann durch Einführen dieser Beziehungen in die Normierungsbedingung (9) festgelegt werden. Im Bereich der betrachteten Näherung gilt:

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}} \left( 1 + \frac{4P}{(2\nu-1)\pi^2} \right). \quad (31)$$

### b) Antisymmetrische Wellenfunktionen.

Im Falle antisymmetrischer Wellenfunktionen ergibt sich auf Grund von (17) sogleich:

$$\sqrt{\kappa E} \frac{L}{2} = \pi \nu \quad (32)$$

und daraus:

$$E_{A,\nu} = \frac{h^2}{8mL^2} (2\nu)^2 \quad (\text{für antisymmetrische Wellenfunktionen; } \nu = 1, 2, 3, \dots), \quad (33)$$

wobei  $\nu$  die Werte 1, 2, 3, .... annehmen kann. Für die zum Energiewert  $E_{A,\nu}$  gehörende antisymmetrische *Schrödingerfunktion* folgt durch Einführen von (32) in (19a, b) und nach Festlegung der Konstanten A durch die Normierungsbedingung (9) die Beziehung:

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin 2\nu \frac{\pi s}{L} \quad (\text{für } 0 \leq s \leq L). \quad (34)$$

Die Beziehungen (32) bis (34) stimmen mit den bei Fehlen des Potentialtopfs an der Stelle  $L/2$  sich ergebenden Ausdrücken vollständig überein.

In Fig. 7 sind die für den Fall  $L = 11 \cdot 10^{-8}$  cm und  $P = 2,2$  auf Grund von Fig. 6 und Gleichung (33) sich ergebenden stabilsten Energieniveaus sowie die zugehörigen symmetrischen bzw. antisymmetrischen Wellenfunktionen angedeutet.

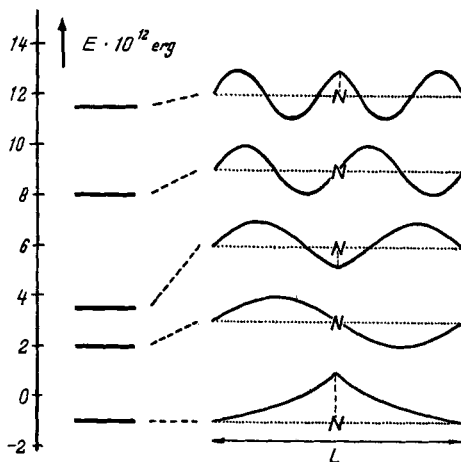


Fig. 7.

Azapolymethin. Annahme eines schmalen und tiefen Potentialtopfs an der Stelle des N-Atoms. Energieniveaus und symmetrische bzw. antisymmetrische Wellenfunktionen der fünf stabilsten Elektronenzustände. Der Figur sind die Werte  $L = 11 \cdot 10^{-8}$  cm und  $P = 2,2$  zugrundegelegt, welche dem Fall von Farbstoff IIa, IIb ungefähr entsprechen.

#### 4. Lage des ersten (langwelligen) Absorptionsmaximums gemäss der in Abschnitt 3 gegebenen Näherungsbetrachtung.

Im Normalzustand einer Farbstoffmolekel der betrachteten Art verteilen sich die insgesamt  $N$   $\pi$ -Elektronen, welche dem Gas angehören, auf die  $N/2$  stabilsten Energieniveaus (*Pauli'sches* Ausschlussprinzip). Das Auftreten der langwelligen Absorptionsbande ist verknüpft mit dem Sprung eines Elektrons aus dem höchsten im Normalzustand besetzten Niveau in das nächst höhere leere Niveau.

Betrachten wir zunächst ein Azapolymethin, bei welchem eine ungerade Zahl  $j$  von Doppelbindungen in einer Grenzstruktur entlang der mesomeren Kette auftritt; es sei  $j = 2k - 1$ , wobei  $k$  die Werte 1, 2, 3, ... annehmen kann (Beispiel: Farbstoff IIa, IIb mit dem Wert  $k = 2$ ). Da ferner  $N$  gleich  $2j + 2$  also gleich  $4k$  zu setzen ist, erkennt man unschwer, dass im Normalzustand des Elektronengases die  $2k$  stabilsten Zustände besetzt sein werden, d. h. die ersten  $k$ -Zustände mit symmetrischer und die ersten  $k$ -Zustände mit antisymmetrischer Wellenfunktion. Der oberste besetzte Zustand wird demnach durch den  $k$ -ten Zustand mit antisymmetrischer Wellenfunktion dargestellt. Die Energie dieses Zustandes ist nach (33) gleich

$$E_{A, \nu=k} = \frac{h^2}{8mL^2} (2k)^2 \quad (35)$$

Der nächst energiereichere, unbesetzte Zustand stellt entsprechend den  $(k + 1)$ ten Zustand mit symmetrischer Wellenfunktion dar, dessen Energie nach Gleichung (29) angenähert gegeben ist durch die Beziehung

$$E_{s, \nu=k+1} = \frac{h^2}{8mL^2} (2k+1)^2 - \frac{4V_1a}{L} \quad \left(k = \frac{j+1}{2}; j \text{ ungerade}\right) \quad (36)$$

Die Wellenlänge  $\lambda_1^*$  des Maximums der langwelligen Absorptionsbande, welche mit dem Übergang eines Elektrons vom Zustand (35) nach dem Zustande (36) verknüpft ist, ergibt sich aus der Beziehung:

$$\frac{1}{\lambda_1^*} = \frac{E_{s, \nu=k+1} - E_{A, \nu=k}}{hc} = \frac{h}{8mcL^2} (4k+1) - \frac{4V_1a}{Lhc} \quad (37)$$

Die Wellenlänge  $\lambda_1$  des Absorptionsmaximums im Falle eines gewöhnlichen symmetrischen Polymethinfarbstoffs, dessen Elektronengas dieselbe Länge  $L$  besitzt und aus derselben Anzahl Elektronen besteht wie das betrachtete Azaderivat, ist gegeben durch die Gleichung:

$$\frac{1}{\lambda_1} = \frac{h}{8mcL^2} (4k+1) \quad \left(k = \frac{j+1}{2}; j \text{ ungerade}\right) \quad (38)$$

Indem wir (38) in (37) einführen, ergibt sich die Beziehung:

$$\frac{1}{\lambda_1^*} = \frac{1}{\lambda_1} - \frac{4V_1a}{Lhc} \quad \begin{array}{l} \text{(Fall ungeradzahlgiger Werte der Anzahl} \\ \text{j von Doppelbindungen in einer Grenz-} \\ \text{struktur entlang der mesomeren Kette.)} \end{array} \quad (39)$$



Betrachten wir nun den Fall eines Azapolymethins, bei welchem eine gerade Zahl  $j$  von Doppelbindungen in einer Grenzstruktur entlang der mesomeren Kette auftritt; es sei  $j = 2k'$ , wobei  $k'$  die Werte 1, 2, 3 ... annehmen kann (Beispiel Farbstoff IV mit dem Wert  $k' = 2$ ). Ferner ist  $N$  gleich  $2j + 2$  also gleich  $4k' + 2$ . Im Normalzustand des Elektronengases sind die  $N/2 = 2k' + 1$  stabilsten Zustände besetzt, d. h. die ersten  $k' + 1$  Zustände mit symmetrischer Wellenfunktion und die  $k'$  stabilsten Zustände mit antisymmetrischer Wellenfunktion. Die Energie eines Elektrons im obersten besetzten Zustand (im  $(k' + 1)$ ten Zustand mit symmetrischer Wellenfunktion) ist nach Gleichung (29) gegeben durch die Beziehung:

$$E_{s, \nu = k' + 1} = \frac{h^2}{8 m L^2} (2k' + 1)^2 - \frac{4 V_1 a}{L} \quad \left( k' = \frac{j}{2}; j \text{ gerade} \right). \quad (40)$$

Im Falle des nächst energiereicheren unbesetzten Zustandes (des  $(k' + 1)$ ten Zustandes mit antisymmetrischer Wellenfunktion) ergibt sich nach Gleichung (33) die Beziehung:

$$E_{A, \nu = k' + 1} = \frac{h^2}{8 m L^2} (2k' + 2)^2. \quad (41)$$

Auf Grund von (40) und (41) ergibt sich als Ausdruck für die Wellenlänge  $\lambda_1^*$  des Absorptionsmaximums des betrachteten Azaderivats analog zu (39) die Beziehung:

$$\frac{1}{\lambda_1^*} = \frac{1}{\lambda_1} + \frac{4 V_1 a}{L h c} \quad \left( \begin{array}{l} \text{Fall geradzahlgiger Werte der Zahl } j \\ \text{von Doppelbindungen in einer Grenz-} \\ \text{struktur entlang der mesomeren Kette.} \end{array} \right) \quad (42)$$

Darin stellt

$$\frac{1}{\lambda_1} = \frac{h}{8 m c L^2} (4k' + 3) \quad \left( k' = \frac{j}{2}; j \text{ gerade} \right) \quad (43)$$

den reziproken Wert der Wellenlänge des Absorptionsmaximums des entsprechenden gewöhnlichen symmetrischen Polymethins dar.

Auf Grund der Beziehungen (39) und (42) folgt sofort das in Abschnitt 1 besprochene qualitative Ergebnis. Nach Gleichung (39), eine Beziehung, welche für ungeradzahliges  $j$  gilt, ist  $1/\lambda_1^*$  stets kleiner als  $1/\lambda_1$ , indem die Grösse  $4 V_1 a / (L h c)$  positiv ist; es gilt daher  $\lambda_1^* > \lambda_1$ , d. h. das Absorptionsmaximum des Azaderivats liegt bei längeren Wellen als dasjenige des entsprechenden gewöhnlichen Polymethins. Umgekehrt gilt im Falle von geradzahligem  $j$  nach Gleichung (42)  $1/\lambda_1^* > 1/\lambda_1$  und daher  $\lambda_1^* < \lambda_1$ , d. h. in diesem Fall absorbiert das Azaderivat bei kürzeren Wellen als das entsprechende symmetrische Polymethin.

Um die ungefähre Grösse der Verschiebung abzuschätzen, welche die Einführung des Stickstoffatoms an die Stelle der zentralen CH-Gruppe mit sich bringen wird, setzen wir im Anschluss an Teil I  $L = (2j + 2)l$  wobei  $l$  den C — C Bindungsabstand entlang der Kette

darstellt (es ist  $l = 1,39 \cdot 10^{-8}$  cm)<sup>1)</sup>. Ferner setzen wir gemäss (1) und (2)  $V_1 a = 0,7 \cdot 10^{-8} \cdot 5,6 \cdot 10^{-12} = 4 \cdot 10^{-20}$  erg cm. Nach Einführen dieser Beträge sowie der bekannten Zahlenwerte der Grössen  $h$ ,  $c$  und  $m$  in die Beziehungen (38), (39), (42) und (43) ergeben sich für verschiedene Werte von  $j$  die in Tabelle I Kolonne 2 bzw. 3 angeführten Werte der Grössen  $\lambda_1$  bzw.  $\lambda_1^*$ . In Kolonne 4 sind die in entsprechender Weise unter Benützung eines kleineren Zahlenwertes des Parameters  $V_1 a$  sich ergebenden  $\lambda_1^*$ -Werte zusammengestellt.

Tabelle I<sup>2)</sup>.

| j | Polymethin $\lambda_1$ (Å) | Azaderivat $\lambda_1^*$ (Å)  |                                     |
|---|----------------------------|---|-------------------------------------|
|   | nach Gl. (38)<br>bzw. (43) | nach Gl. (39) bzw. (42)<br>(Näherung für schmalen und tiefen Potentialtopf) |                                     |
|   |                            | $V_1 a = 4 \cdot 10^{-20}$ erg cm   | $V_1 a = 1,5 \cdot 10^{-20}$ erg cm |
| 1 | 2                          | 3   | 4                                   |
| 1 | 2 040                      | 2 870   | 2 290                               |
| 2 | 3 280                      | 2 500   | 2 930                               |
| 3 | 4 530                      | 6 680   | 5 170                               |
| 4 | 5 790                      | 4 360   | 5 140                               |
| 5 | 7 060                      | 10 600  | 8 090                               |
| 6 | 8 320                      | 6 220   | 7 370                               |
| 7 | 9 590                      | 14 550  | 11 030                              |
| 8 | 10 860                     | 8 090   | 9 600                               |

| j | Azaderivat $\lambda_1^*$ (Å)  |   |
|---|---|---|
|   | durch numerische Auswertung<br>von Gl. (14) bzw. (15);<br>$V_1 = 5,6 \cdot 10^{-12}$ erg; $a = 0,7 \cdot 10^{-8}$ cm<br>(Werte von $V_1$ u. $a$ (Höhe u. halbe Breite<br>des Potentialtopfs) gemäss Gl. (1) u. (2)) | auf Grund der Störungstheorie:<br>$V_1 = 5,6 \cdot 10^{-12}$ erg;<br>$a = 0,7 \cdot 10^{-8}$ cm<br>(Werte von $V_1$ und $a$<br>wie bei Kolonne 5) |
|   |   |   |
|   | 5   | 6   |
| 1 | 2 275   | 2 353   |
| 2 | 2 960   | 2 820   |
| 3 | 5 190   | 5 500   |
| 4 | 5 160   | 4 880   |
| 5 | 8 160   | 8 740   |
| 6 | 7 370   | 6 950   |
| 7 | 11 150  | 12 010  |
| 8 | 9 580   | 9 020   |

<sup>1)</sup> Der Abstand der C—N Anderthalbbindung ist praktisch genommen gleich gross wie derjenige der C—C Anderthalbbindung, nämlich gleich  $1,37 \cdot 10^{-8}$  cm (siehe V. Schomaker & L. Pauling, Am. Soc. 61, 1769 (1939)). Der Unterschied zwischen den beiden Abständen kann daher hier vernachlässigt werden.

<sup>2)</sup> Alle Werte in der Tabelle sind unter der Annahme ermittelt, dass  $L = (2j + 2)l$  zu setzen sei.

Aus den Zahlenwerten in dieser Tabelle erkennt man, dass durch Einführung des N-Atoms an Stelle der CH-Gruppe Verschiebungen des Absorptionsmaximums um grössenordnungsmässig 1000 Å hervorgerufen werden müssten. In Abschnitt 6 wird sich durch Vergleich mit der Erfahrung zeigen, dass ein entsprechendes Verhalten tatsächlich festgestellt wird. Im einzelnen beanspruchen die angeführten  $\lambda_1^*$ -Werte zunächst nur orientierenden Charakter; denn erstens beruhen die ihnen zugrunde liegenden Beziehungen (39) und (42) auf der vereinfachenden Modellvorstellung, dass der Potentialtopf an der Stelle  $L/2$  sehr schmal und sehr tief sei; zweitens liegt diesen Beziehungen die Näherung (27) zugrunde, welche nur gilt, wenn die Grösse  $\kappa V_1 a L / [\pi (2\nu - 1)]$  klein gegen eins ist. Diese Bedingung ist nur in beschränktem Masse erfüllt, wie sich aus der folgenden Überlegung ergibt.

Der im Falle von ungeradzahligem  $j$  verwendete Ausdruck (39) beruht auf Gleichung (36), einer Beziehung, welche unter der erwähnten Voraussetzung ( $\kappa V_1 a L / [\pi (2\nu - 1)] \ll 1$ ) gilt, wobei  $\nu$  nach (36) gleich  $k + 1$  oder, was dasselbe bedeutet, gleich  $(j + 3)/2$  zu setzen ist. Auf Grund dieses Wertes sowie der oben angeführten Beziehung  $L = (2j + 2)l$  wird wegen (5)

$$\frac{\kappa V_1 a L}{\pi (2\nu - 1)} = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \frac{V_1 a (2j + 2)l}{\pi(2[(j + 3)/2] - 1)} = \frac{16\pi m V_1 a l}{h^2} \frac{j + 1}{j + 2}$$

Nach Einführen des Betrages  $V_1 a = 4 \cdot 10^{-20}$  erg cm sowie der üblichen Zahlenwerte der Grössen  $l$ ,  $h$  und  $m$  folgt daraus der Ausdruck:

$$\frac{\kappa V_1 a L}{\pi (2\nu - 1)} = 0,6 \frac{j + 1}{j + 2}$$

In entsprechender Weise ergibt sich im Falle der bei geradzahligem  $j$  verwendeten Gleichung (42) der Wert

$$\frac{\kappa V_1 a L}{\pi (2\nu - 1)} = 0,6$$

In beiden Fällen ist also  $\kappa V_1 a L / [\pi (2\nu - 1)]$  ungefähr gleich 0,6 und die den Beziehungen (39) und (42) zugrunde liegende Bedingung, dass diese Grösse klein gegen eins sei, trifft also nur in sehr beschränktem Masse zu.

## 5. Verfeinerte Betrachtung unter Zugrundelegung der Modellvorstellungen gemäss Abschnitt 2.

### a) Exakte Auswertung der Beziehungen (14) und (15).

Um von den in Abschnitt 3 und 4 verwendeten und nur in beschränktem Masse zulässigen Näherungen und zusätzlichen Modellvorstellungen unabhängig zu sein, ermitteln wir anschliessend an einigen herausgegriffenen Fällen die Werte der Energie  $E$  bestimmter stationärer Zustände durch direkte numerische Auswertung der Beziehungen (14) und (15).

Betrachten wir den Fall eines Azapolymethins, bei welchem in einer Grenzstruktur entlang der mesomeren Kette  $j = 3$  Doppelbindungen auftreten und dessen  $\pi$ -Elektronengas demgemäss acht Elektronen enthält (Beispiel: Farbstoff IIa, IIb). Es kann dann  $L = (2j + 2)l = 8 \cdot 1,39 \cdot 10^{-8}$  cm  $= 11,12 \cdot 10^{-8}$  cm gesetzt werden.

Ferner setzen wir gemäss (1) und (2)  $a = 0,7 \cdot 10^{-8}$  cm und  $V_1 = 5,6 \cdot 10^{-12}$  erg.

Es kann nun zunächst nach der Energie des höchsten im Normalzustand der Molekel besetzten Quantenzustandes gefragt werden. Auf Grund der Näherung (33) würde sich hierfür der Wert

$$E_{A, \nu=2} = \frac{h^2}{8 m L^2} 16 = 7,793 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (44)$$

ergeben. Führen wir anderseits die angegebenen Werte der Grössen  $L$ ,  $a$  und  $V_1$  in Gleichung (15) ein, so ergibt sich durch numerische Auswertung dieser Beziehung, dass dieselbe durch den Wert

$$E_{A,2} = 7,501 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (45)$$

erfüllt wird; wie der näherungsweise erhaltene Wert (44) gehört dieser Betrag offenbar zum zweitenergieärmsten Quantenzustand mit antisymmetrischer Wellenfunktion.

In analoger Weise kann die Energie des nächst höheren, im Normalzustand des Farbstoffmoleküls unbesetzten Quantenzustandes ermittelt werden. Auf Grund der Näherung (29) ergibt sich hierfür nach Einführen der angegebenen Zahlenwerte der Grössen  $L$ ,  $a$  und  $V_1$  der Betrag

$$E_{s, \nu=3} = \frac{h^2}{8 m L^2} 25 - \frac{4 V_1 a}{L} = 10,767 \cdot 10^{-12} \text{ erg.} \quad (46)$$

Demgegenüber ist Gleichung (14) erfüllt durch den Wert

$$E_{s,3} = 11,325 \cdot 10^{-12} \text{ erg.} \quad (47)$$

Dieser Wert gehört wie der näherungsweise erhaltene Betrag (46) zum drittenergieärmsten Quantenzustand mit symmetrischer Wellenfunktion.

Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums ist auf Grund der Näherungsausdrücke (44) und (46) gleich

$$\lambda_1^* = \frac{hc}{E_{s, \nu=3} - E_{A, \nu=2}} = 6680 \text{ Å} \quad \begin{array}{l} \text{(Näherung; schmaler und tiefer Potent-} \\ \text{ialtopf; } V_1 a = 5,6 \cdot 10^{-12} \cdot 0,7 \cdot 10^{-8} \\ \quad = 4 \cdot 10^{-20} \text{ erg cm).} \end{array} \quad (48)$$

Dieses Ergebnis wurde schon oben in Abschnitt 4 erhalten (siehe Tabelle I, Kolonne 3). Auf Grund der exakt gültigen Beziehungen (45) und (47) folgt demgegenüber:

$$\lambda_1^* = \frac{hc}{E_{s,3} - E_{A,2}} = 5190 \text{ Å} \quad \begin{array}{l} \text{(exakte Lösung; } V_1 = 5,6 \cdot 10^{-12} \text{ erg,} \\ \quad a = 0,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm).} \end{array} \quad (49)$$

In analoger Weise kann die Wellenlänge  $\lambda_1^*$  im Falle weiterer Werte des Parameters  $j$  durch numerische Auswertung der Beziehungen (14) und (15) ermittelt werden. Indem wir die oben angegebenen Werte der Grössen  $V_1$  und  $a$  verwenden und wie bisher  $L = (2j + 2)l$  setzen, ergeben sich im Falle verschiedener Werte des Parameters  $j$  die in Tabelle I, Kolonne 5 angeführten Zahlenwerte der Grösse  $\lambda_1^*$ .

Diese Werte werden mit den Beträgen in den Kolonnen 3 und 4 dieser Tabelle zu vergleichen sein, welche auf Grund der Näherungen (39, 42) unter Verwendung zweier verschiedener Werte des darin auftretenden Parameters  $V_1 a$  erhalten wurden; den Werten in Kolonne 3 liegt, wie oben erwähnt, der Betrag  $V_1 a = 4 \cdot 10^{-20}$  erg cm zugrunde, der direkt aus den Gleichungen (1) und (2) folgt, den Werten in Kolonne 4 dagegen der Betrag  $V_1 a = 1,5 \cdot 10^{-20}$  erg cm; dieser letztere Betrag wurde so festgelegt, dass man versuchte, durch Variation des Parameters  $V_1 a$  in (39, 42) eine möglichst gute Anpassung der auf Grund dieser Beziehungen sich ergebenden  $\lambda_1^*$ -Werte an die Werte in Kolonne 5 zu erreichen (d. h. an die Beträge, die durch exakte Auswertung von (14) und (15) erhalten wurden). Man erkennt nun, dass in der Tat die Werte in Kolonne 5 sehr gut mit den Werten in Kolonne 4 übereinstimmen; eine weniger gute Übereinstimmung ist mit den Werten in Kolonne 3 festzustellen.

Daraus geht hervor, dass sich auf Grund der Näherungen (39) und (42) (welche auf stark idealisierenden Modellvorstellungen beruhen und deren Gültigkeitsbereich zudem überschritten ist) praktisch genommen dieselben  $\lambda_1^*$ -Werte ergeben wie auf Grund einer exakten Behandlung des Problems eines Elektrons im Potentialkasten von Fig. 5b; dies ist nach dem Gesagten allerdings nur dann der Fall, wenn der Grösse  $V_1 a$ , welche in diesen Näherungsausdrücken auftritt, der Wert

$$V_1 a = 1,5 \cdot 10^{-20} \text{ erg cm} \quad (50)$$

zugeschrieben wird, ein Wert, der beträchtlich verschieden ist vom Wert des Produkts aus Tiefe  $5,6 \cdot 10^{-12}$  erg (Gl. (1)) und halber Breite  $0,7 \cdot 10^{-8}$  cm (Gl. (2)) des Potentialtopfs gemäss Fig. 5b.

#### b) Behandlung auf Grund der Störungstheorie.

Es zeigt sich, dass die Ergebnisse, welche im Vorangehenden durch exakte Behandlung des Problems eines Elektrons im Potentialkasten von Fig. 5b gewonnen wurden, näherungsweise auch durch Behandlung desselben Problems nach der Störungstheorie erhalten werden können, indem man den Potentialtopf, der sich in der Mitte des Kastens von Fig. 5b befindet, als kleine Störung betrachtet.

Betrachten wir das in Abschnitt a angeführte Beispiel eines Azapolymethins, bei welchem in einer Grenzstruktur entlang der mesomeren Kette  $j = 3$  Doppelbindungen auftreten und fragen wiederum nach der Energie  $E_{A,2}$  eines Elektrons im zweitenergieärmsten Quantenzustand mit antisymmetrischer Wellenfunktion.

Bei Abwesenheit des störenden Potentialtopfs ist die Energie  $E_{A,2}^0$  des betrachteten Zustandes gleich

$$E_{A,2}^0 = -\frac{h^2}{8 m L^2} 16 \quad (51)$$

und die zugehörige Wellenfunktion  $\psi_{A,2}^0$  lautet:

$$\psi_{A,2}^0 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{4\pi}{L} s. \quad (52)$$

Die potentielle Energie, welche im betrachteten ungestörten System entlang der gesamten Strecke  $L$  den Wert Null besitzt, erfahre nun eine zunächst beliebige kleine Störung. Bezeichnen wir mit  $V_{\text{Stör}}(s)$  die potentielle Energie am Punkte  $s$  im gestörten System, so gilt nach der Störungstheorie, dass die Energie des betrachteten, nicht entarteten Quantenzustandes (welche im ungestörten System den Wert  $E_{A,2}^0$  besass) durch das Vorhandensein der Störung näherungsweise auf den Wert

$$E_{A,2} = E_{A,2}^0 + \varepsilon_{A,2} \quad (53)$$

gebracht wird, wobei  $\varepsilon_{A,2}$  gegeben ist durch die Beziehung

$$\varepsilon_{A,2} = \int_0^L V_{\text{Stör}} (\psi_{A,2}^0)^2 ds. \quad (53a)$$

In dem hier interessierenden Fall erstreckt sich die Störung auf das Intervall zwischen  $(L/2) - a$  und  $(L/2) + a$  und besitzt entlang diesem Intervall den konstanten Wert  $-V_1$ . An Stelle von Gleichung (53a) kann daher geschrieben werden

$$\varepsilon_{A,2} = -V_1 \int_{\frac{L}{2}-a}^{\frac{L}{2}+a} (\psi_{A,2}^0)^2 ds. \quad (53b)$$

Indem wir (52) in (53b) einführen und gleichzeitig die Variable  $s$  durch die neue Variable  $\sigma = (L/2) - s$  ersetzen, folgt die Beziehung:

$$\varepsilon_{A,2} = -\frac{2V_1}{L} \int_{-a}^{+a} \left( \sin \frac{4\pi}{L} \sigma \right)^2 d\sigma, \quad (53c)$$

welche nach Ausführung der Integration lautet:

$$\varepsilon_{A,2} = -\frac{4V_1 a}{L} \left[ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cdot \frac{\sin(8\pi a/L)}{8\pi a/L} \right]. \quad (53d)$$

Durch Einführen der in Abschnitt a benützten Werte  $L = 11,12 \cdot 10^{-8}$  cm und  $a = 0,7 \cdot 10^{-8}$  cm in diese Beziehung folgt der Ausdruck:

$$\varepsilon_{A,2} = -\frac{4V_1 a}{L} 0,184. \quad (53e)$$

Durch Einführen von (53e) und (51) in (53) ergibt sich schliesslich der Wert

$$E_{A,2} = \frac{h^2}{8mL^2} 16 - \frac{4V_1 a}{L} 0,184 = 7,534 \cdot 10^{-12} \text{ erg}. \quad (54)$$

Der Näherungswert (54) steht mit dem durch exakte Lösung des betrachteten Problems erhaltenen Wert (45) in befriedigender Übereinstimmung.

In ganz entsprechender Weise wird die Energie  $E_{s,3}$  im drittnenergieärmsten Quantenzustand mit symmetrischer Wellenfunktion gleich

$$E_{s,3} = E_{s,3}^0 + \varepsilon_{s,3} = E_{s,3}^0 - V_1 \int_{\frac{L}{2}-a}^{\frac{L}{2}+a} (\psi_{s,3}^0)^2 ds, \quad (55)$$

wobei

$$E_{s,3}^0 = \frac{h^2}{8mL^2} 25 \quad (56)$$

die Energie des betrachteten Zustandes im ungestörten System und

$$\psi_{s,3}^0 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{5\pi}{L} s \quad (57)$$

die zugehörige Wellenfunktion im ungestörten System darstellt.

Auf Grund von (55) und (57) ergibt sich analog zu (53c, 53d) die Beziehung

$$\varepsilon_{s,3} = -\frac{2V_1}{L} \int_{-a}^{+a} \left( \cos \frac{5\pi}{L} \sigma \right)^2 d\sigma = -\frac{4V_1 a}{L} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\sin(10\pi a/L)}{10\pi a/L} \right]. \quad (55a)$$

Nach Einführen der üblichen Zahlenwerte der Grössen  $L$  und  $a$  folgt der Wert

$$\varepsilon_{s,3} = -\frac{4V_1 a}{L} 0,732. \quad (55b)$$

Schliesslich wird

$$E_{s,3} = \frac{h^2}{8mL^2} 25 - \frac{4V_1 a}{L} 0,732 = 11,145 \cdot 10^{-12} \text{ erg}. \quad (56)$$

Der Wert (56) steht mit dem Betrage (47) in recht guter Übereinstimmung.

Auf Grund der Beziehungen (54) und (56) folgt der Wert

$$\lambda_1^* = \frac{hc}{E_{s,3} - E_{A,2}} = 5500 \text{ Å}, \quad (57)$$

welcher vom Betrage (49) nur wenig abweicht.

Die angeführte Betrachtung lässt sich leicht auf den Fall beliebiger Werte des Parameters  $j$  (Zahl der Doppelbindungen, die in einer Grenzstruktur entlang der mesomeren Kette auftreten) übertragen, und es ergeben sich dann in den Fällen  $j = 1$  bis  $j = 8$  die in Tabelle I, Kolonne 6 angeführten  $\lambda_1^*$ -Werte.

Ein Vergleich der Werte der Kolonnen 4, 5 und 6 dieser Tabelle lässt erkennen, dass

1. bei exakter numerischer Auswertung von Gl. (14) bzw. (15) unter Zugrundelegung der Werte  $V_1 = 5,6 \cdot 10^{-12}$  erg,  $a = 0,7 \cdot 10^{-8}$  cm,
2. bei Benützung der auf Grund der Störungstheorie folgenden Näherungsausdrücke, ebenfalls unter Verwendung der Werte  $V_1 = 5,6 \cdot 10^{-12}$  erg,  $a = 0,7 \cdot 10^{-8}$  cm,

3. bei Verwendung der Beziehungen (39) und (42) unter Zugrundelegung des Wertes  $V_1 a = 1,5 \cdot 10^{-20}$  erg cm (Gl. (50)) untereinander angenähert übereinstimmende  $\lambda_1^*$ -Werte erhalten werden. Eine entsprechende Übereinstimmung der Ergebnisse der drei Berechnungsweisen wird auch in Fällen erhalten, in welchen der Länge  $L$  nicht wie gemäss Tabelle I der Wert  $L = (2j + 2)l$ , sondern andere sinnvolle (d. h. innerhalb gewisser Grenzen liegende) Werte zugeschrieben werden. Aus dem Gesagten geht hervor, dass es bei Prüfung der erhaltenen Ergebnisse an der Erfahrung gerechtfertigt sein wird, auf die mühsame numerische Auswertung der exakt gültigen Beziehungen (14) und (15), die in jedem Einzelfall neu durchgeführt werden müsste, zu verzichten und an Stelle dieser Beziehungen die einfacher auszuwertenden Näherungen (39) und (42) oder in gewissen Fällen die auf Grund der Störungstheorie erhaltenen Ausdrücke zu benützen.

In Abschnitt 3 wurde der Fall eines schmalen Potentialtopfs betrachtet, d. h. es wurde modellmässig angenommen, dass die halbe Breite  $a$  des Topfs sehr klein sei. In diesem speziellen Fall kann in (53d)  $\sin(8\pi a/L)$  durch das Argument  $8\pi a/L$  ersetzt werden und ebenso kann in (55a) an Stelle von  $\sin(10\pi a/L)$  das Argument  $10\pi a/L$  eingeführt werden. Es folgen dann aus diesen Beziehungen die Ausdrücke

$$\epsilon_{A,2} = 0, \quad \epsilon_{S,3} = -\frac{4V_1 a}{L}.$$

Damit wird an Stelle von (54) und (56)

$$E_{A,2} = \frac{h^2}{8mL^2} 16 \quad (58); \quad E_{S,3} = \frac{h^2}{8mL^2} 25 - \frac{4V_1 a}{L}. \quad (59)$$

Diese Beziehungen stimmen mit den Näherungen (44) bzw. (46) genau überein. Eine leicht vorzunehmende Übertragung auf einen allgemeineren Fall führt auf Ausdrücke, die mit (29) bzw. (33) genau übereinstimmen.

Wir erkennen somit, dass die hier gegebene, auf der Störungstheorie beruhende, Näherungsbetrachtung im Falle eines schmalen Potentialtopfs genau zu denselben Ergebnissen hinsichtlich Elektronenenergien und Lagen der Absorptionsmaxima führt wie die Betrachtungen in den Abschnitten 3 und 4.

## 6. Vergleich mit der Erfahrung.

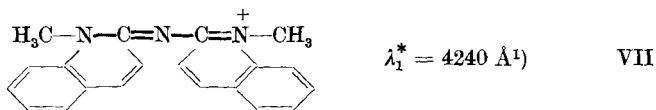
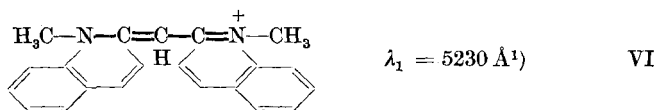
a) Azapolymethine vom Typus der Farbstoffe II und IV; Qualitativer Vergleich der im vorangehenden erhaltenen Ergebnisse mit der Erfahrung.

Nach den im vorangehenden gegebenen Betrachtungen ist zu erwarten, dass durch Ersatz der mittleren CH-Gruppe der Kette eines symmetrischen Polymethins durch ein N-Atom eine Verschiebung um grössenordnungsmässig 1000 Å nach kürzeren Wellen hervorgerufen wird, wenn  $j$  eine gerade Zahl ist und eine entsprechende Verschiebung nach längeren Wellen im Falle von ungeradzahligem  $j$ . Dieses Verhalten wird an der Erfahrung bestätigt wie aus den nachstehend betrachteten Fällen hervorgeht<sup>1)</sup>. Der quantitative Vergleich von Theorie und Experiment erfolgt anschliessend in Abschnitt b.

<sup>1)</sup> In der Mehrzahl der im folgenden untersuchten Molekeln ist in Wirklichkeit ein verzweigtes Elektronengas anzutreffen. Im Falle von *Michler's* Hydrolblau (XVI) oder *Bindschedler's* Grün (XVII) beispielsweise gehören die  $\pi$ -Elektronen der beiden in der Formel schwach dargestellten Doppelbindungen dem Elektronengas ebenfalls an, welches sich in Wirklichkeit über beide Äste der Benzolkerne erstreckt. Die von diesen Verzwei-

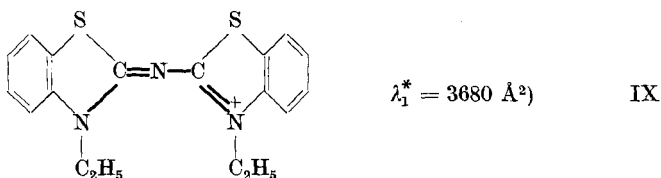
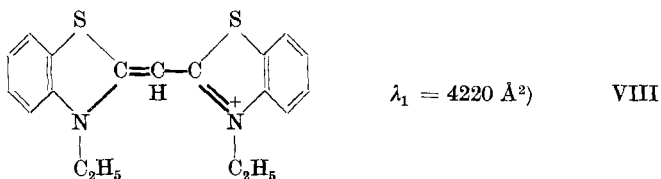


Ersetzen wir im symmetrischen Cyanin (VI),



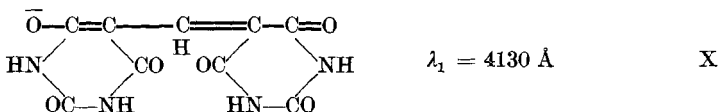
in welchem  $j = 2$  ist, die zentrale CH-Gruppe durch ein N-Atom, so erhalten wir das Azacyanin (VII). Wie zu erwarten, tritt nach Untersuchungen von *Fisher & Hamer* eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach kürzeren Wellen auf. Die Verschiebung beträgt 990 Å.

Im entsprechenden Fall der Farbstoffe VIII und IX



bewirkt die Einführung des Stickstoffatoms nach *Knott & Williams* eine Verschiebung des Absorptionsmaximums um 540 Å nach kürzeren Wellen.

In den folgenden von *Schwarzenbach & Gysling*<sup>3)</sup> untersuchten Fällen mit  $j = 3$  wird umgekehrt beim Übergang zu den Azakörpern die erwartete Verschiebung nach längeren Wellen festgestellt.

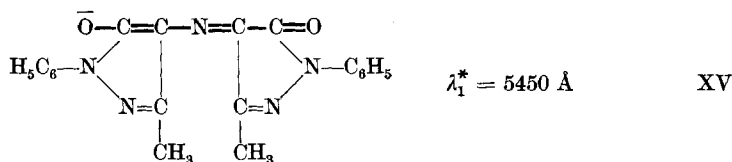
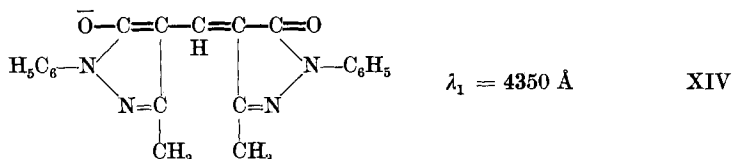
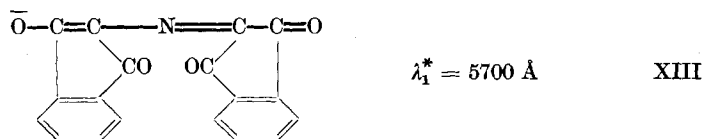
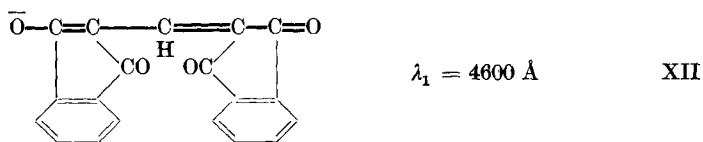
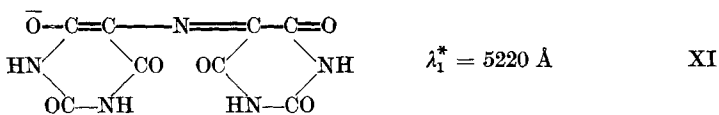


gungen ausgeübten Effekte werden hier vernachlässigt. Die  $\pi$ -Elektronen, welche den Atomen angehören, die in den Strukturformeln mit kräftig dargestellten Bindungsstrichen verbunden sind, werden zu einem eindimensionalen Elektronengas vereinigt gedacht, und die übrigen  $\pi$ -Elektronen, welche den schwach angedeuteten Doppelbindungen zuzuordnen sind, bleiben unberücksichtigt. Durch Verfeinerung der modellmässigen Behandlung unter Zugrundelegung des verzweigten Elektronengasmodells kann gezeigt werden, dass diese Annahme in den betrachteten und ähnlichen Fällen gerechtfertigt ist (siehe *H. Kuhn*, *Helv.* **32**, 2247 (1949), und insbesondere eine in Vorbereitung befindliche Mitteilung (Teil IV dieser Arbeit)).

<sup>1)</sup> *N. I. Fisher & F. M. Hamer*, *Soc.* **1937**, 907; *F. M. Hamer*, *Soc.* **125**, 1348 (1924).

<sup>2)</sup> *E. B. Knott & L. A. Williams*, *Soc.* **1951**, 1586.

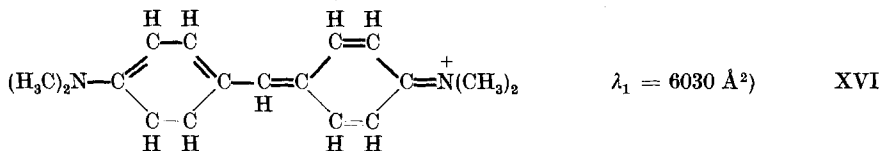
<sup>3)</sup> *G. Schwarzenbach & H. Gysling*, *Helv.* **32**, 1314, 1484 (1949).



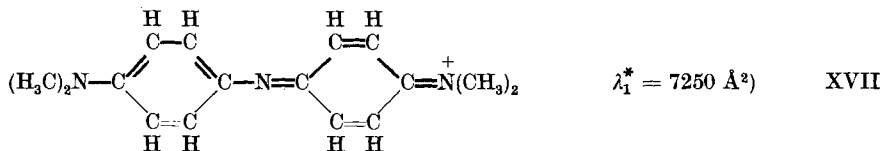
Im ersten Fall (Übergang vom Methin X zum Azin XI) beträgt die Verschiebung 1090 Å, im zweiten Fall (Übergang von XIII zu XIII) und ebenso im dritten Fall (Übergang von XIV zu XV) beträgt sie 1100 Å.

Für den Fall  $j = 4$  scheinen noch keine von den in Frage kommenden Azakörpern beschrieben worden zu sein, aber für den Fall  $j = 5$  sind eine grosse Zahl geeigneter Körper bekannt<sup>1)</sup>, von denen hier nur wenige Beispiele herausgegriffen seien.

Gehen wir von *Michler's Hydrolblau* (XVI) (einem Diphenylmethanfarbstoff)



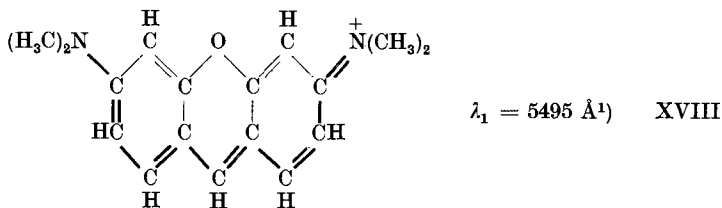
zu *Bindschedler's Grün* (XVII) (einem Indamin)



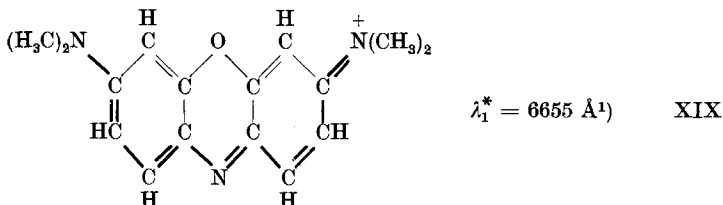
<sup>1)</sup> G. N. Lewis (Am. Soc. 67, 770 (1945)) hat durch Vergleich einer grossen Anzahl von Farbstoffen dieses Typs empirisch festgestellt, dass durch Ersatz der in Frage stehenden CH-Gruppe durch ein N-Atom eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen eintritt, und zwar um einen Betrag, der um 1080 Å schwankt.

<sup>2)</sup> E. B. Knott, Soc. 1951, 1024.

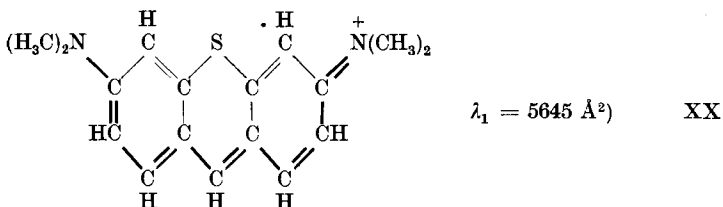
über, so finden wir, wie zu erwarten, eine Verschiebung nach längeren Wellen. Der Betrag der Verschiebung ist 1220 Å. Beim Übergang von Pyronin G (XVIII) (einem Xanthenfarbstoff)



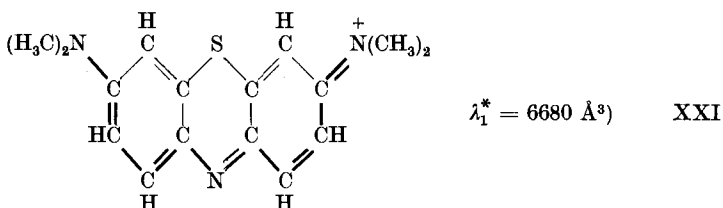
zu Capriblau (XIX) (dem entsprechenden Oxazin)



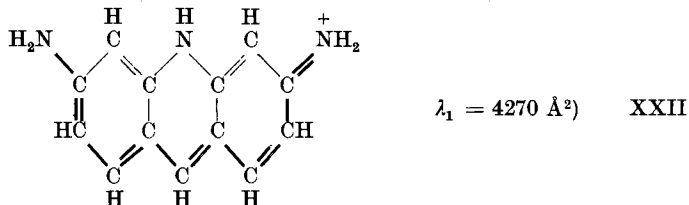
verschiebt sich die Bande um 1160 Å nach längeren Wellen; beim Übergang von Methylenrot (XX) (einem Thiopyronin)



zu Methylenblau (XXI) (dem entsprechenden Thiazin)



tritt eine bathochrome Verschiebung um 1035 Å auf und beim Übergang von Proflavin (XXII)

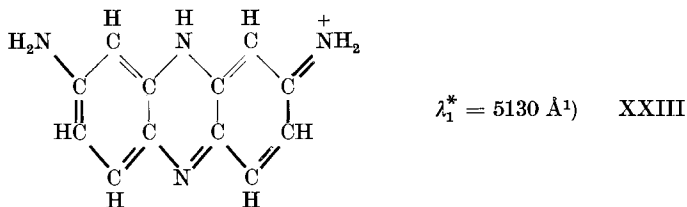


<sup>1)</sup> L. G. S. Brooker, Rev. Mod. Physics **14**, 275 (1942).

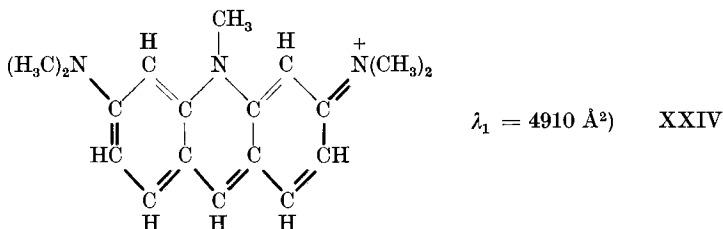
<sup>2)</sup> M. J. S. Dewar, The Electric Theory of Organic Chemistry, Oxford 1949, S. 309.

<sup>3)</sup> G. N. Lewis & J. Bigeleisen, Am. Soc. **65**, 1144 (1943).

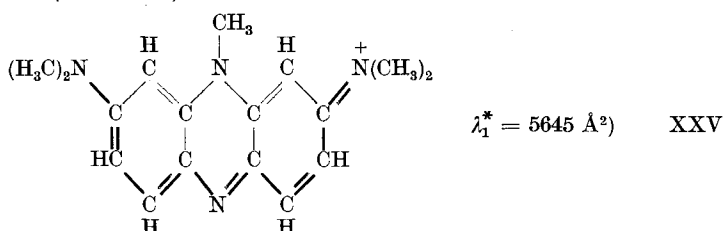
zum Azaderivat XXIII



eine entsprechende Verschiebung um 860 Å; gehen wir schliesslich von Acridinorange (XXIV)

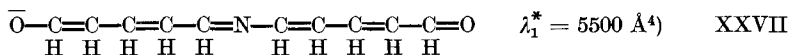
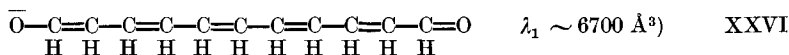


zum Azakörper XXV (einem Azin)



über so stellen wir eine Verschiebung um 735 Å nach längeren Wellen fest.

Im Falle  $j = 6$  muss beim Übergang zum Azakörper wiederum eine Verschiebung der Bande nach kürzeren Wellenlängen erwartet werden. Aus den folgenden (aus Arbeiten von Schwarzenbach & Weber bzw. von Wizinger entnommenen) Beispielen geht hervor, dass dies tatsächlich zutrifft. Im ersten Fall (Übergang von XXVI zu XXVII) beträgt die Verschiebung ca. 1200 Å, im zweiten Fall (Übergang von XXVIII zu XXIX) ca. 900 Å.

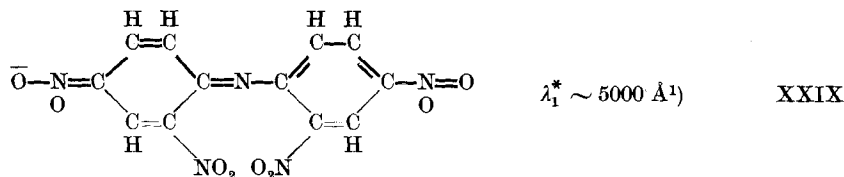
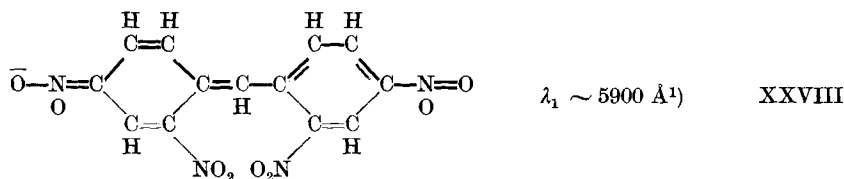


<sup>1)</sup> M. J. S. Dewar, The Electronic Theory of Organic Chemistry, Oxford 1949, S. 309.

<sup>2)</sup> M. J. S. Dewar, Soc. 1950, 2329.

<sup>3)</sup> Das Ion XXVI ist nicht untersucht worden; dagegen wurde im Falle des niedrigeren Homologen  $(O = (CH)_5 - O)^-$  festgestellt (cit. <sup>4)</sup>), dass das Maximum bei 3700 Å liege. Auf Grund der in Teil I untersuchten, empirisch bestätigten Beziehung zwischen Lage des Absorptionsmaximums und Kettenlänge symmetrischer Polymethine kann geschlossen werden, dass das Maximum von XXVI gegenüber demjenigen des betrachteten niedrigeren Homologen um etwa 3000 Å nach längeren Wellen verschoben sein wird, also ungefähr bei 6700 Å liegen dürfte.

<sup>4)</sup> G. Schwarzenbach & R. Weber, Helv. 25, 1628 (1942); G. Schwarzenbach, K. Lutz & E. Felder, Helv. 27, 576 (1944).



b) Azapolymethine vom Typus der Farbstoffe II und IV; Quantitativer Vergleich der in Abschnitt 5 erhaltenen Ergebnisse mit der Erfahrung.

Zur Ermittlung der Wellenlänge  $\lambda_1^*$  benützen wir im Anschluss an die Betrachtungen in Abschnitt 5 die Beziehungen (39) bzw. (42) und setzen darin nach (50)  $V_{1a} = 1,5 \cdot 10^{-20} \text{ erg cm}$ . Es tritt dann in diesen Ausdrücken noch die auf Grund theoretischer Erwägungen nur wenig genau angebbare (von der Art der Substituenten, welche die N-Atome an den Enden der Polymethinkette tragen, abhängige) Grösse  $L$  auf<sup>2)</sup>. Um die Willkür in der Wahl dieses Parameters  $L$  aufzuheben, setzen wir den  $\lambda_1$ -Wert des symmetrischen Polymethins, das dem betrachteten Azaderivat zugrunde liegt, als gegeben voraus und ermitteln auf Grund dieses Wertes gemäss Gleichung (38) bzw. (43) den Betrag von  $L$ , worauf dann der  $\lambda_1^*$ -Wert des Azaderivats nach Gleichung (39; 42) sofort angegeben werden kann.

Betrachten wir das Beispiel des Farbstoffpaares VI, VII. Durch Einführen des experimentell gefundenen Wertes der Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Farbstoffs VI  $\lambda_1 = 5230 \text{ \AA}$  sowie des Wertes  $k' = j/2 = 1$  und der bekannten Werte der Grössen  $m$ ,  $c$  und  $h$  in Gleichung (43) ergibt sich zunächst der Betrag  $L = 10,54 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 7,58 \text{ l}$ . Indem wir diesen Betrag<sup>3)</sup>, den eben erwähnten Wert von  $\lambda_1$  sowie den Wert (50) des Parameters  $V_{1a}$  in Gleichung (42) einführen, folgt der Betrag  $\lambda_1^* = 4550 \text{ \AA}$ ; es wird damit  $\lambda_1^* - \lambda_1 = 4550 - 5230 = -680 \text{ \AA}$ . Der experimentell ermittelte Wert des Wellenlängenunterschiedes der Maxima der Farbstoffe VI und VII ist gleich  $\lambda_1^* - \lambda_1 = -990 \text{ \AA}$ .

In Tabelle II, Kolonne 6, sind die in entsprechender Weise ermittelten  $\lambda_1^* - \lambda_1$ -Werte im Falle der oben angeführten Farbstoffpaare zusammengestellt. Es ist eine ungefähre Übereinstimmung zwischen theoretisch und experimentell gefundenen Werten festzustellen. Insbesondere ist zu erkennen, dass bei Farbstoffpaaren von gegebenem Wert  $j$ ,

<sup>1)</sup> R. Wizinger, J. pr. **157**, 129 (1941); siehe S. 144.

<sup>2)</sup> Den Zahlenbeispielen auf S. 2388 bis S. 2393 wurde etwas willkürlich der Wert  $L = (2j+2)l$  zugrunde gelegt, d. h., es wurde angenommen, dass sich das  $\pi$ -Elektronengas um einen Bindungsabstand über die Mitten der beiden N-Atome an jedem Ende der Polymethinkette hinaus erstreckt. Wie in Teil I S. 1448–1454 ausgeführt wurde, ist im allgemeinen  $L = (2j+2+\alpha)l$  zu setzen, wobei  $\alpha$  je nach der Natur der die endständigen N-Atome der Polymethinkette umgebenden Gruppen Werte zwischen  $-1$  und  $+1$  annehmen dürfte.

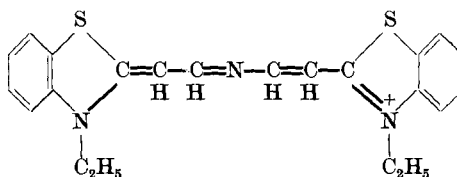
<sup>3)</sup> Bei genauerer Betrachtung wäre noch zu berücksichtigen, dass die Länge  $L$  des Azaderivats um ca.  $0,04 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  (d. h. um den Unterschied zwischen dem doppelten Bindungsabstand der C—N Anderthalbbindung und dem der C—C Anderthalbbindung) kleiner anzusetzen ist als die Länge  $L$  des entsprechenden Polymethins. Die Berücksichtigung dieser Tatsache würde sich auf die angeführten  $\lambda_1^*$ -Werte in einer Verkleinerung derselben um  $30\text{--}40 \text{ \AA}$  geltend machen.

bei welchen theoretisch im einen Fall eine relativ grosse, im andern Fall eine relativ kleine Verschiebung  $\lambda_1^* - \lambda_1$  zu erwarten ist, auch tatsächlich ein entsprechendes Verhalten festgestellt wird. Es ist nun allerdings zu bemerken, dass die theoretisch ermittelten  $\lambda_1^* - \lambda_1$ -Beträge durchwegs etwas kleiner sind als die experimentell gewonnenen Werte. Dies deutet darauf hin, dass der Parameter  $V_1 a$ , welcher sich nach Abschnitt 5a auf Grund der auf Seite 2379 beschriebenen sehr rohen Abschätzung ergab, offenbar etwas zu klein angesetzt wurde. Es zeigt sich, dass die beste Interpretation der in Tabelle II angeführten experimentellen Werte ungefähr durch den Betrag  $V_1 a = 2,3 \cdot 10^{-20}$  erg cm (statt durch den zuvor verwendeten Wert  $V_1 a = 1,5 \cdot 10^{-20}$  erg cm) geliefert wird<sup>1)</sup>. Die mit diesem Wert gemäss Gleichung (39; 42) ermittelten  $\lambda_1^* - \lambda_1$ -Beträge sind in Tabelle II, Kolonne 7, zusammengestellt.

Tabelle II.

| j | Farbstoffpaar | $\lambda_1$ (Å)<br>exper. | $\lambda_1^*$ (Å)<br>exper. | $\lambda_1^* - \lambda_1$ (Å)<br>exper. | $\lambda_1^* - \lambda_1$ (Å) theor.<br>nach Gl. (39)<br>bzw. (42)<br>mit $V_1 a$<br>$1,5 \cdot 10^{-20}$ erg cm | $\lambda_1^* - \lambda_1$ (Å) theor.<br>nach Gl. (39)<br>bzw. (42)<br>mit $V_1 a$<br>$2,3 \cdot 10^{-20}$ erg cm |
|---|---------------|---------------------------|-----------------------------|---|--|--|
| 2 | VI, VII       | 5230                      | 4240                        | - 990                                   | - 680  | - 980  |
|   | VIII, IX      | 4220                      | 3680                        | - 540                                   | - 500  | - 720  |
| 3 | X, XI         | 4130                      | 5220                        | + 1090                                  | + 550  | + 910  |
|   | XII, XIII     | 4600                      | 5700                        | + 1100                                  | + 650  | + 1080   |
|   | XIV, XV       | 4350                      | 5450                        | + 1100                                  | + 600  | + 990  |
| 5 | XVI, XVII     | 6030                      | 7250                        | + 1220                                  | + 810  | + 1330   |
|   | XVIII, XIX    | 5495                      | 6655                        | + 1160                                  | + 700  | + 1150   |
|   | XX, XXI       | 5645                      | 6680                        | + 1035                                  | + 730  | + 1200   |
|   | XXII, XXIII   | 4270                      | 5130                        | + 860                                   | + 470  | + 770  |
|   | XXIV, XXV     | 4910                      | 5645                        | + 735                                   | + 585  | + 960  |
| 6 | XXVI, XXVII   | ~6700                     | 5500                        | ~- 1200                                 | - 700  | - 1010   |
|   | XXVIII, XXIX  | ~5900                     | ~5000                       | ~- 900                                  | - 580  | - 840  |

Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse lassen sich nun offenbar die  $\lambda_1^*$ -Werte angeben, welche beispielsweise im Falle der noch unbekannten Farbstoffe mit  $j = 4$  Doppelbindungen entlang der mesomeren Kette zu erwarten sind. Das Azaderivat



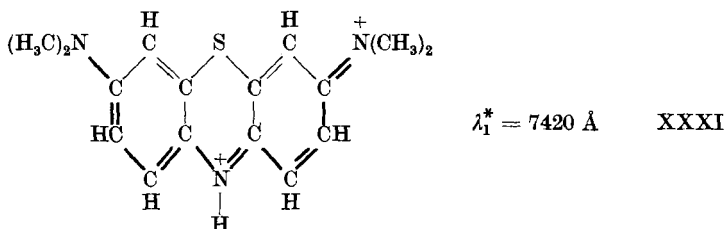
XXX

<sup>1)</sup> Der oben verwendete Wert  $V_1 = 5,6 \cdot 10^{-12}$  erg (Gl. (2)) müsste also offenbar näherungsweise durch den Betrag  $5,6 \cdot 10^{-12} \cdot 2,3 \cdot 10^{-20} / 1,5 \cdot 10^{-20} = 8,6 \cdot 10^{-12}$  erg ersetzt werden. Nun wurde im Anschluss an Gl. (2) auf Grund theoretischer Überlegungen bereits die Vermutung ausgesprochen, dass der zuerst genannte Betrag  $V_1 = 5,6 \cdot 10^{-12}$  erg etwas zu klein angesetzt sei und möglicherweise durch den Wert  $V_1 = 8,4 \cdot 10^{-12}$  erg ersetzt werden müsse, also durch einen Wert, der mit dem eben gegebenen, aus optischen Daten erhaltenen Betrag  $8,6 \cdot 10^{-12}$  erg ausgezeichnet übereinstimmt.

beispielsweise müsste in Methanol-Lösung an der Stelle  $\lambda_1^* = 5400 \text{ \AA}$  maximal absorbieren. Dieser Wert ergibt sich durch Einführen der Beträge  $\lambda_1 = 6500 \text{ \AA}$  (Wellenlänge des Absorptionsmaximums des entsprechenden gewöhnlichen Polymethins in Methanol<sup>1)</sup> und  $V_1a = 2,3 \cdot 10^{-20} \text{ erg cm}$  in Gl. (42, 43).

c) Verschiebung der Absorptionsbande eines symmetrischen Polymethins bei Ersatz der zentralen CH-Gruppe durch eine  $\text{NH}^+$ -Gruppe.

Die mit der Einführung eines Heteroatoms verknüpfte Verschiebung des Absorptionsmaximums muss offenbar in verstärktem Masse in Erscheinung treten, wenn die zentrale CH-Gruppe eines symmetrischen Polymethins statt durch den elektronenhungrigen Rest  $-\text{N}=\text{}$  durch die Gruppe  $-\text{NH}^+=$  ersetzt wird, welche wegen ihrer positiven Ladung Elektronen in noch stärkerem Masse anzieht als die erstere. *Lewis & Bigeleisen*<sup>2)</sup> haben ein entsprechendes Verhalten auch tatsächlich beobachtet, und zwar im Falle des Ions



welches aus Methylen (XX) rotentstanden gedacht werden kann durch Ersatz der mittleren  $-\text{CH}=-$  Gruppe durch die Gruppe  $-\text{NH}^+=$ . Es entsteht aus Methylenblau (XXI) in stark saurer Lösung, indem sich ein Proton an das mittlere Stickstoffatom anlagert. Das Absorptionsmaximum dieses Produkts ist gegenüber demjenigen von Methylenblau um  $740 \text{ \AA}$  und gegenüber demjenigen von Methylenrot um  $1775 \text{ \AA}$  nach längeren Wellen verschoben.

Durch Einführen der Werte  $\lambda_1 = 5645 \text{ \AA}$  (Maximum von Methylenrot (XX)),  $\lambda_1^* = 7420 \text{ \AA}$  (Maximum von XXXI),  $k = (j+1)/2 = 3$  und der üblichen Werte der Grössen  $m$ ,  $h$  und  $c$  in Gleichung (38, 39) ergibt sich der Wert  $(V_1a)_{-\text{NH}^+} = 3,14 \cdot 10^{-20} \text{ erg cm}$ . Dieser Wert ist um etwa 40% grösser als der in Abschnitt b ermittelte, bei Fehlen des Protons am Zentralstickstoffatom sich ergebende Wert  $(V_1a)_{-\text{N}} = 2,3 \cdot 10^{-20} \text{ erg cm}$ .

Wir danken Herrn cand. phil. *Walter Huber* und Herrn Dr. *Wernhard Huber* für die Durchführung numerischer Auswertungen und der *Rockefeller Foundation* in New York sowie dem *Eidgenössischen Volkswirtschaftsdepartement* für finanzielle Unterstützung dieser Untersuchung.

### Zusammenfassung.

Wird in einem Farbstoff, dessen  $\pi$ -Elektronengas einer einfachen oder verzweigten Bahn entlang sich erstreckt, eine CH-Gruppe durch das elektronegativer N-Atom ersetzt, so tritt eine Stabilisierung der  $\pi$ -Elektronenzustände ein; die Erniedrigung des Energieniveaus eines  $\pi$ -Elektronenzustandes ist dabei umso ausgeprägter, je stärker die Ladungswolke des betreffenden Elektrons an der Stelle des betrachteten N-Atoms konzentriert ist. Der relative Abstand zwischen dem höchsten im Normalzustand besetzten und dem nächst höheren

<sup>1)</sup> *L. G. S. Brooker*, *Rev. Mod. Phys.* **14**, 275 (1942).

<sup>2)</sup> *G. N. Lewis & J. Bigeleisen*, *Am. Soc.* **65**, 1144 (1943).

Energieniveau wird daher im allgemeinen durch Einführen des N-Atoms an Stelle der CH-Gruppe verändert; da durch diesen Abstand die Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Farbstoffs bestimmt ist, wird eine Veränderung desselben eine entsprechende Verschiebung des Absorptionsmaximums mit sich bringen.

Besonders charakteristische Verschiebungen sind im Falle symmetrischer Polymethine zu erwarten. Wird in einem solchen Körper die in der Kettenmitte vorhandene CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt, so findet eine Verschiebung des Absorptionsmaximum nach längeren Wellen statt, wenn die Zahl  $j$  der Doppelbindungen, die in einer Grenzstruktur entlang der mesomeren Kette aufeinanderfolgen, eine ungerade Zahl ist und eine Verschiebung von ähnlicher Grösse nach kürzeren Wellen, wenn  $j$  gerade ist.

Um den Betrag  $\lambda_1^* - \lambda_1$  dieser Verschiebung angeben zu können, wird man nach den Werten  $\lambda_1^*$  und  $\lambda_1$  der Wellenlängen der Absorptionsmaxima des Azaderivats und des entsprechenden gewöhnlichen symmetrischen Polymethins fragen. Die Grösse  $\lambda_1$  wurde in Teil I unter Zugrundelegung der Modellvorstellung gewonnen, dass die potentielle Energie entlang der Polymethinkette konstant sei und an beiden Enden der Kette nach unendlich anwachse. Bei Ermittlung der entsprechenden Grösse  $\lambda_1^*$  im Falle des Azaderivats wird nun zusätzlich angenommen, dass am Orte des hinzugetretenen N-Atoms die potentielle Energie um einen bestimmten Betrag  $V_1$  kleiner sei als an den übrigen Teilen der Kette.

Die erhaltenen Ergebnisse werden an der Erfahrung bestätigt. Es wird eine quantitative Deutung der Verschiebung gegeben, welche das Absorptionsmaximum beispielsweise beim Übergang von Cyaninen zu Azacyaninen, Diphenylmethanfarbstoffen zu Indaminen, Xanthenfarbstoffen zu Oxazinen, Thiopyroninen zu Thiazinen oder Acridinfarbstoffen zu Azinen erfährt.

Physikalisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

---