

158. Elektronengasmmodell zur quantitativen Deutung der Lichtabsorption von organischen Farbstoffen II.

Teil A. Ermittlung der Intensität von Absorptionsbanden

von Hans Kuhn.

(21.V.51)

In Teil I¹⁾ der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, bei welchen Wellenlängen die Absorptionsbanden symmetrischer Polymethinfarbstoffe theoretisch zu erwarten sind. Der Betrachtung wurde die Vorstellung zugrundegelegt, dass die π -Elektronen ein eindimensionales, nicht gestörtes Elektronengas bilden, dessen Ladungswolke der Polymethinkette entlang sich erstreckt. Im folgenden ermitteln wir die Intensitäten der Absorptionsbanden von Farbstoffen unter Verwendung analoger Modellvorstellungen wie in Teil I. Wie dort werden der Betrachtung die besonders einfach gebauten Polymethine zugrundegelegt.

1. f-Wert einer Absorptionsbande.

Eine Farbstofflösung, welche den gelösten Stoff in der Konzentration C Mol im Liter enthält und die in der Schichtdicke d vorliegt, werde mit Licht der Frequenz ν sec.⁻¹ durchstrahlt. Wird die Intensität des einfallenden Lichts mit I_0 und die Intensität des Lichts nach Durchlaufen der Schichtdicke d mit I bezeichnet, so gilt bekanntlich

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-k_\nu C d} \quad (1)$$

wobei k_ν den molekularen Absorptionskoeffizienten der gelösten Substanz für Licht der Frequenz ν darstellt.

Als Mass für die Stärke der Absorption eines Stoffes im Bereich einer bestimmten Absorptionsbande ist es üblich, den f-Wert der Bande anzugeben. Im Gegensatz zur Breite und genaueren Gestalt der Bande, welche durch Änderungen im umgebenden Medium und im Feinbau des Molekelerüsts stark beeinflusst werden, ist der f-Wert eine für den Elektronensprung charakteristische, von feineren Umgebungseinflüssen unabhängige Grösse.

Befinden sich die Moleküle in verdünnter Lösung in einem Medium vom Brechungsindex eins so gilt:

$$f = 14,4 \cdot 10^{-20} \int_{\text{Band}} k_\nu d\nu. \quad (2)$$

¹⁾ H. Kuhn, Helv. 31, 1441 (1948).

Das Integral $\int k_\nu d\nu$ stellt die von der Absorptionskurve mit der Bande

Frequenzachse gebildete Fläche dar. Sind die Moleküle in einem Medium eingebettet, welches einen von eins verschiedenen Brechungsindex n_0 besitzt, so muss auf der rechten Seite von (2) ein Korrekturfaktor angebracht werden, der etwas verschieden anzusetzen ist, je nachdem ob die *Lorentz'sche*¹⁾ oder *Onsager'sche*²⁾ Näherungsbehandlung zur Ermittlung der Grösse des inneren Feldes zugrunde gelegt wird. Im ersten Fall ergibt sich an Stelle von (2) die Beziehung³⁾

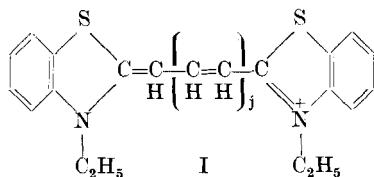
$$f = 14,4 \cdot 10^{-20} \int_{\text{Band}} n_0 \left(\frac{3}{n_0^2 + 2} \right)^2 k_v d\nu \quad (\text{Korrektur für Lösungsmittel nach Lorentz}) \quad (3)$$

im zweiten Fall folgt:

$$f = 14,4 \cdot 10^{-20} \int_{\text{Band}} n_0 \left(\frac{2n_0^2 + 1}{3n_0^2} \right)^2 k_\nu d\nu \quad (\text{Korrektur für Lösungsmittel nach Onsager}) \quad (4)$$

Nach neueren Untersuchungen⁴⁾ dürfte die zweite dieser Beziehungen der ersten vorzuziehen sein. Es ist aber zu bemerken, dass durch beide Beziehungen Lösungsmitteleinflüsse in nur sehr roher Weise berücksichtigt werden und dass daher den auf Grund dieser Beziehungen erhaltenen f -Werten keine grosse Genauigkeit zuzuschreiben ist⁵⁾.

Nach Gleichung (3) bzw. (4) kann die Grösse f durch Ausmessen der von der Absorptionskurve mit der Frequenzachse gebildeten Fläche ermittelt werden. Es ergeben sich dann beispielsweise im Falle der langwelligen Absorptionsbande der von Brooker⁶⁾ untersuchten symmetrischen Cyaninfarbstoffe



die in Tabelle I, Kolonne 4 bzw. 5 angeführten f-Werte⁷). Sie steigen mit wachsenden Werten des Parameters j an, d. h. mit zunehmender Länge der Polymethinkette.

¹⁾ *H. A. Lorentz*, Enzyklopädie der mathematischen Wiss., Bd. V, Art. 14, S. 214.

²⁾ L. Onsager, Am. Soc., **58**, 1486 (1936).

³⁾ W. Kuhn, Z. physikal. Ch. (B) **30**, 356 (1935).

⁴⁾ G. Oster, B], 1949, D, 353.

⁵⁾ Siehe hiezu *N. Q. Chako*, J. Chem. Phys. **2**, 644 (1934).

⁶⁾ L. G. S. Brooker, Rev. Mod. Phys. **14**, 275 (1942); Am. Soc. **62**, 1116 (1940).

7) A. L. Sklar (J. Chem. Phys. **10**, 521 (1942); insbes. Seite 525) hat aus experimentell ermittelten Absorptionskurven die f-Werte 1,22 (im Falle $j = 0$), 1,22 (im Falle $j = 1$), 1,56 (im Falle $j = 2$), 1,89 (im Falle $j = 3$) erhalten. Es ist zu bemerken, dass jene Werte noch etwas besser mit den im nachfolgenden theoretisch ermittelten Beträgen (Tabelle I, Kolonne 2 und 3) übereinstimmen als die Werte (Tabelle I, Kolonne 4 und 5), die wir auf Grund der von Brooker gegebenen Absorptionskurven erhalten haben.

Tabelle I.
Symmetrische Polymethine vom Typus I.

| j | f_1 (theor.) für all trans-Konstellation | f_1 (theor.) für gleichmässiges Gemisch aller sterisch möglichen Isomeren | f_1 (exper.) Korrektur für Lösungsmittel nach Lorentz | f_1 (exper.) Korrektur für Lösungsmittel nach Onsager |
|---|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 0 | 1,4 | 1,4 | 0,9 | 1,1 |
| 1 | 1,8 | 1,4 | 0,9 | 1,1 |
| 2 | 2,2 | | 1,1 | 1,3 |
| 3 | 2,6 | | 1,4 | 1,6 |

2. Quantenmechanische Beziehungen für den f-Wert einer Absorptionsbande.

Betrachten wir ein Elektron, beispielsweise ein π -Elektron einer Farbstoffmolekel, das unter der Wirkung von Licht geeigneter Wellenlänge von einem energieärmeren Quantenzustand A in einen energiereicheren Zustand B übergeführt werden kann. Der Zustand A sei in einem mit der Molekel fest verbundenen xyz-Koordinatensystem durch die Schrödinger-Funktion $\psi_A(x, y, z)$, der Zustand B durch die Funktion $\psi_B(x, y, z)$ gekennzeichnet.

Nach der Quantentheorie kann die Wahrscheinlichkeit dafür angegeben werden, dass unter dem Einfluss von Licht ein Übergang vom Zustand A nach dem Zustand B stattfindet¹⁾. Diese Wahrscheinlichkeit bestimmt die Intensität der Absorption und damit den f-Wert der Bande, welche dem betrachteten Übergang entspricht.

Wir beschränken uns auf den Fall reeller Wellenfunktionen ψ_A und ψ_B . Es gilt dann:

$$f_{A \rightarrow B} = \frac{8 m \pi^2}{3 h^2} \Delta E_{A \rightarrow B} (X_{A \rightarrow B}^2 + Y_{A \rightarrow B}^2 + Z_{A \rightarrow B}^2) \quad (\text{statistische Verteilung der Molekelachsen}). \quad (5)$$

Darin ist:

$$X_{A \rightarrow B} = \int_{\Omega} \psi_A \psi_B x d\tau, \quad (5a)$$

$$Y_{A \rightarrow B} = \int_{\Omega} \psi_A \psi_B y d\tau, \quad (5b)$$

$$Z_{A \rightarrow B} = \int_{\Omega} \psi_A \psi_B z d\tau. \quad (5c)$$

Ferner bedeutet $\Delta E_{A \rightarrow B}$ die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen A und B und $d\tau$ stellt das Raumelement $dx dy dz$ dar. Das Symbol \int_{Ω} soll andeuten, dass die Integration über den ganzen Raum

¹⁾ Siehe z. B. W. Heitler, The Quantum Theory of Radiation, Oxford University Press 1944.

durchzuführen ist. Gleichung (5) bezieht sich auf den normalerweise verwirklichten Fall einer ungeordneten Verteilung der Molekelschwerpunkte und statistischen Orientierung der Molekelachsen. Sie gilt für polarisiertes oder unpolarisiertes Licht.

Etwas andere Verhältnisse treffen wir an, wenn die Molekelachsen durch irgendwelche äusseren Einflüsse eine gewisse Vorzugsorientierung besitzen. Ist das einfallende Licht beispielsweise linear polarisiert und sind die Molekeln so eingebettet, dass ihre x-Achsen parallel zur Richtung des elektrischen Vektors des einfallenden Lichts stehen, so ist der f-Wert der Absorptionsbande gegeben durch die Beziehung

$$f_x, A \rightarrow B = \frac{8 m \pi^2}{h^2} \Delta E_{A \rightarrow B} X_{A \rightarrow B}^2 \quad (\text{x-Achse der Molekeln parallel zum elektrischen Vektor des Lichts}). \quad (6)$$

Entsprechende Beziehungen gelten im Falle von Molekeln, deren y- bzw. z-Achse parallel zum elektrischen Vektor des einfallenden Lichts steht.

Maximale Absorption tritt dann auf, wenn die Molekeln in solcher Orientierung eingebettet sind, dass die Richtung des Übergangsmoments der betrachteten Bande parallel steht zur Richtung des elektrischen Vektors des einfallenden Lichts. Der f-Wert ist in diesem Fall dreimal so gross wie im Falle einer statistischen Orientierung der Molekelachsen, also gleich

$$f_r, A \rightarrow B = \frac{8 \pi^2 m}{h^2} \Delta E_{A \rightarrow B} (X_{A \rightarrow B}^2 + Y_{A \rightarrow B}^2 + Z_{A \rightarrow B}^2) \quad (\text{Richtung des Übergangsmoments der Molekeln parallel zum elektrischen Vektor des Lichts}). \quad (7)$$

Dagegen ist offenbar der f-Wert für Licht, dessen elektrischer Vektor senkrecht zur Richtung des Übergangsmoments schwingt, gleich null. Die Richtung des Übergangsmoments ist gegeben durch die Winkel γ_x bzw. γ_y bzw. γ_z , welche der Momentenvektor mit der x-Achse, bzw. der y-Achse, bzw. der z-Achse einschliesst. Es ist:

$$\cos^2 \gamma_x = \frac{X_{A \rightarrow B}^2}{X_{A \rightarrow B}^2 + Y_{A \rightarrow B}^2 + Z_{A \rightarrow B}^2} \quad (7a)$$

$$\cos^2 \gamma_y = \frac{Y_{A \rightarrow B}^2}{X_{A \rightarrow B}^2 + Y_{A \rightarrow B}^2 + Z_{A \rightarrow B}^2} \quad (7b)$$

$$\cos^2 \gamma_z = \frac{Z_{A \rightarrow B}^2}{X_{A \rightarrow B}^2 + Y_{A \rightarrow B}^2 + Z_{A \rightarrow B}^2} \quad (7c)$$

Ist das Übergangsmoment parallel zur xy-Ebene, ist also $Z_{A \rightarrow B} = 0$, so genügt die Angabe des Winkels γ_x , welcher durch (7a) oder in diesem Spezialfall durch die einfachere Beziehung

$$\operatorname{tg} \gamma_x = \frac{Y_{A \rightarrow B}}{X_{A \rightarrow B}} \quad (\text{Übergangsmoment in der xy-Ebene}) \quad (7d)$$

festgelegt ist.

3. Ermittlung des f-Wertes der langwellige Absorptionsbande eines symmetrischen Polymethins. Kette in all-trans-Konstellation.

Wie in Teil I ausgeführt wurde, ist das Auftreten der langwellige Absorptionsbande eines symmetrischen Polymethins verknüpft mit dem Übergang eines π -Elektrons aus dem energiereichsten im Normalzustand besetzten Zustand Nr. $N/2$ in den nächst energiereicherem Zustand Nr. $(N/2) + 1$. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen ist nach Teil I Gleichung (10) gleich

$$\Delta E_{A \rightarrow B} = \Delta E_1 = \frac{h^2}{8 m L^2} (N + 1) \quad (8)$$

und die Wellenfunktionen im Ausgangs- bzw. Endzustand lauten nach Teil I Gleichung (7):

$$\psi_{N/2} = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi s}{L} \frac{N}{2}\right), \quad (9)$$

$$\psi_{(N/2)+1} = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi s}{L} \left[\frac{N}{2} + 1\right]\right). \quad (10)$$

Darin ist L die Länge der Zickzackkette, über welche sich das Elektronengas erstreckt. Die Variable s stellt den (entlang dem Zickzakweg der Kette gemessenen) Abstand zwischen einem herausgegriffenen Punkt der Strecke L und dem Anfangspunkt dieser Strecke dar (Fig. 1).

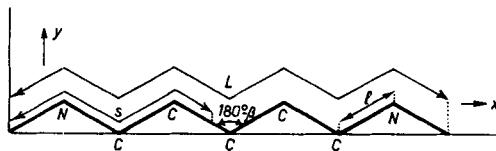


Fig. 1.

Polymethin-Zickzackkette der Länge L in all-trans-Konstellation. Ortskoordinate s des Elektrons.

Führen wir zunächst die Auswertung des Integrals (5a) durch¹⁾. Die Integration über den Raum reduziert sich hier auf eine Integration entlang der eindimensionalen Zickzackstrecke L . Wir können schreiben

$$X_{A \rightarrow B} = X_{N/2 \rightarrow (N/2) + 1} = \int_{s=0}^L \psi_{N/2} \psi_{(N/2)+1} x ds. \quad (11)$$

Im betrachteten Fall der all-trans-Konstellation gilt ferner

$$x = s (\cos \beta/2), \quad (12)$$

wobei $180^\circ - \beta$ den C—C—C Valenzwinkel darstellt. Durch Einführen dieser Beziehung sowie der Ausdrücke (9) und (10) in Gleichung (11) folgt:

$$X_{N/2 \rightarrow (N/2)+1} = \frac{2}{L} (\cos \beta/2) \int_0^L \sin\left(\frac{\pi s}{L} \frac{N}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi s}{L} \left[\frac{N}{2} + 1\right]\right) s ds.$$

¹⁾ H. Kuhn, J. Chem. Phys. 17, 1198 (1949), insbes. Seite 1200.

Nach Ausführung der Integration erhält man:

$$X_{N/2 \rightarrow (N/2)+1} = -\frac{2 L}{\pi^2} (\cos \beta/2) \frac{N(N+2)}{(N+1)^2}. \quad (13)$$

Es lässt sich leicht zeigen, dass aus Symmetriegründen die Grösse $Y_{N/2 \rightarrow (N/2)+1}$ gleich null ist. Ebenso gilt, wie man sofort erkennt, $Z_{N/2 \rightarrow (N/2)+1} = 0$. Es folgt dann durch Einführen der Beziehungen (13) und (8) in (5)¹⁾

$$f_{N/2 \rightarrow (N/2)+1} = \frac{4}{3 \pi^2} (\cos \beta/2)^2 \frac{N^2 (N+2)^2}{(N+1)^3}. \quad (14)$$

Da im obersten im Normalzustand besetzten Niveau zwei Elektronen vorhanden sind, die den betrachteten Übergang ausführen können, ist der gesamte f-Wert der ersten Absorptionsbande zweimal so gross wie der Wert (14), also gleich:

$$f_1 = \frac{8}{3 \pi^2} (\cos \beta/2)^2 \frac{N^2 (N+2)^2}{(N+1)^3}. \quad (15)$$

Es ist zu bemerken, dass bei der Bildung von (14) bzw. (15) die Grösse L durch Kürzen wegfällt. Der f-Wert ist demgemäß nicht direkt mit der Länge des Elektronengases verknüpft, er hängt dagegen von der Zahl N der π -Elektronen ab, die dem Gas angehören.

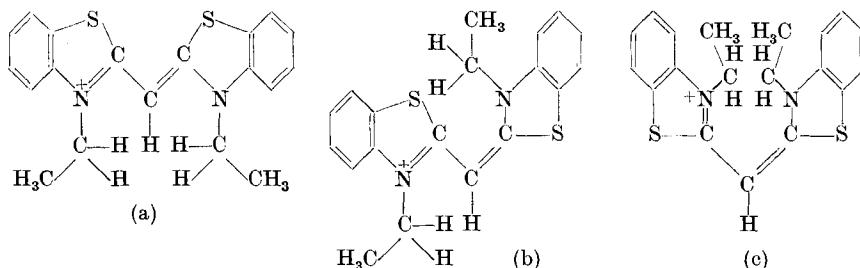
Vergleich mit der Erfahrung. Im Falle der Farbstoffe I gilt (Teil I Gleichungen (2) und (3)) $N = 2j + 6$; ferner ist der Valenzwinkel $180^\circ - \beta$ ungefähr gleich 120° zu setzen. Durch Einführen dieser Werte in Gleichung (15) erhält man für verschiedene Beträge von j die in Tabelle I Kolonne 2 zusammengestellten f_1 -Werte. Sie stehen mit den experimentellen Werten (Kolonne 4 und 5) in befriedigender Übereinstimmung. Die Übereinstimmung ist insbesondere deshalb als auffallend zu betrachten, weil sich bekanntlich die f-Werte der Banden in verschiedenen Molekülen oft um mehrere Zehner-Potenzen voneinander unterscheiden. Immerhin zeigt sich, dass die experimentell erhaltenen Werte etwas kleiner sind als die theoretisch gewöhnlichen Werte. Dieser Befund dürfte, wie im folgenden noch näher ausgeführt wird, zum Teil damit im Zusammenhang stehen, dass nicht alle Polymethinketten der einzelnen Farbstoffmolekülen in trans-Konstellation angeordnet sind, dass vielmehr ein Gemisch verschiedener cis-trans-isomerer Verbindungen vorliegt, ähnlich wie dies nach Zechmeister u. a.²⁾ im Falle der Polyene anzunehmen ist. Es zeigt sich nämlich, dass der im Falle der all-trans-Konstellation theoretisch zu erwartende f-Wert grösser ist als der Wert, der jeder andern Konstellation für sich betrachtet zugeschrieben werden muss; der f-Wert eines Isomerengemisches müsste also unter allen Umständen kleiner sein als der f-Wert, welcher der reinen all-trans-Form zuzuordnen ist.

¹⁾ H. Kuhn, J. Chem. Phys. **16**, 840 (1948).

²⁾ L. Zechmeister, Chemical Reviews **34**, 267 (1944); L. Zechmeister, A. L. Le Rosen, W. A. Schroeder, A. Polgar & L. Pauling, Am. Soc. **65**, 1940 (1943).

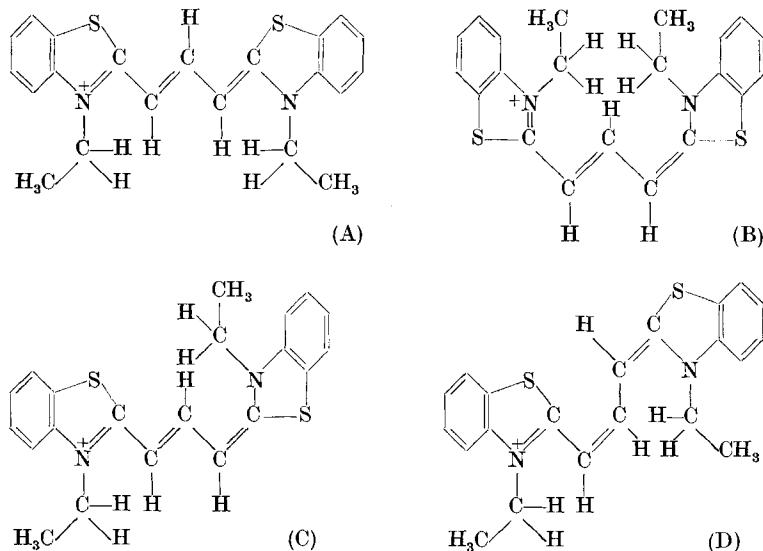
4. Ermittlung des f-Wertes der langwelligen Absorptionsbande verschiedener cis-trans-isomerer Polymethine.

Beim ersten Vertreter der Farbstoffe I (im Falle $j = 0$) kommen die drei Konstellationen

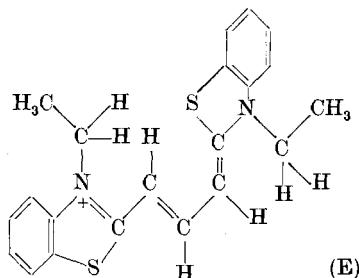


in Frage. Die Konstellationen (b) und (c) werden aber aus sterischen Gründen kaum zu verwirklichen sein, so dass offenbar nur die all-trans-Konstellation (a) auftreten wird. In diesem Fall ergibt sich denn auch eine recht befriedigende Übereinstimmung zwischen dem f-Wert 1,36, welcher theoretisch unter Zugrundelegung der all-trans-Konstellation erhalten wurde und dem experimentell ermittelten Betrag, der zwischen den Grenzen 0,9 und 1,2 liegt. (Siehe Tabelle I und Anm. 7, S. 1309.)

Im Falle $j = 1$ ergeben sich bei Vernachlässigung von Konstellationen, welche analog zu (b) und (c) sind und daher aus sterischen Gründen nicht verwirklicht sein werden, nunmehr schon fünf denkbare Isomere.



Durch Untersuchung der Anordnungsmöglichkeiten der betrachteten Art, die durch Betätigung der Achsen entlang der Polymethinkette auseinander hervorgebracht werden können, erkennt man leicht,



dass die Isomeren (C), (D) und (E) doppelt so grosses statistisches Gewicht besitzen wie die Isomeren (A) und (B). Wenn wir annehmen, dass die Farbstofflösung ein Gemisch aller sterisch möglichen Konstellationen darstellt und dass alle diese Konstellationen a priori gleich häufig auftreten, so erhalten wir nach dem Gesagten für den f-Wert des Isomerengemisches die Beziehung:

$$f_1 = \frac{f_{A,1} + f_{B,1} + 2f_{C,1} + 2f_{D,1} + 2f_{E,1}}{8}, \quad (16)$$

wobei $f_{A,1}$ bzw. $f_{B,1}$ bzw. $f_{C,1}$ bzw. $f_{D,1}$ bzw. $f_{E,1}$ den f-Wert darstellt, welcher dem reinen Isomeren (A) bzw. (B) bzw. (C) bzw. (D) bzw. (E) zukommt.

Zur Ermittlung des f-Wertes irgendeines dieser Isomeren kann in entsprechender Weise vorgegangen werden wie im Falle der all-trans-Konstellation. Betrachten wir als Beispiel die Konstellation (E) und denken wir uns das in Figur 2 angedeutete Koordinatensystem angebracht. An Stelle von Gleichung (12) gilt jetzt (es sei angenommen, dass der C-C-C Valenzwinkel entlang der Kette 120° betrage):

$$\left. \begin{array}{lll} x = \frac{s}{2}\sqrt{3} & \text{für } 0 \leq s \leq 51 & y = \frac{s-2}{2} \\ x = \frac{51}{2}\sqrt{3} & \text{für } 51 \leq s \leq 61 & y = \frac{41-s}{2} \\ x = \frac{s-1}{2}\sqrt{3} & \text{für } 61 \leq s \leq 71 & y = \frac{s-4}{2} \\ x = 31\sqrt{3} & \text{für } 71 \leq s \leq 81 & y = s - \frac{9}{2} \\ y = \frac{s}{2} & \text{für } 0 \leq s \leq 1 & y = \frac{s}{2} - \frac{3}{2} \\ y = \frac{21-s}{2} & \text{für } 1 \leq s \leq 21 & y = s - 5 \end{array} \right\} \quad (17)$$

Darin ist 1 der Bindungsabstand zwischen zwei benachbarten Atomen der Kette.

Indem wir diese Beziehungen sowie die Ausdrücke (9) und (10) in (11) einführen und berücksichtigen, dass im betrachteten Fall $N = 8$ und $L = 8l$ zu setzen ist, folgt für die x-Komponente des Übergangsmomentes:

$$\begin{aligned} X_{4 \rightarrow 5} &= \int_{s=0}^{5l} \frac{1}{4l} \left(\sin \frac{\pi s}{2l} \right) \left(\sin \frac{5\pi s}{8l} \right) \frac{s}{2} \sqrt{3} ds \\ &\quad + \int_{s=5l}^{6l} \frac{1}{4l} \left(\sin \frac{\pi s}{2l} \right) \left(\sin \frac{5\pi s}{8l} \right) \frac{5l}{2} \sqrt{3} ds + \int_{s=6l}^{7l} \frac{1}{4l} \left(\sin \frac{\pi s}{2l} \right) \left(\sin \frac{5\pi s}{8l} \right) \frac{s-1}{2} \sqrt{3} ds \\ &\quad + \int_{s=7l}^{8l} \frac{1}{4l} \left(\sin \frac{\pi s}{2l} \right) \left(\sin \frac{5\pi s}{8l} \right) 3l \sqrt{3} ds. \end{aligned}$$

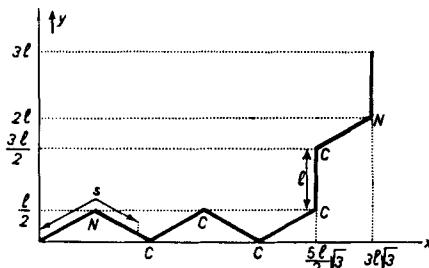


Fig. 2.

Cyaninfarbstoff I mit $j = 1$. Zickzackkette in Konstellation E.

Nach Auswertung der vier darin auftretenden Integrale folgt:

$$X_{4 \rightarrow 5} = -1,14l = -0,143L \text{ (Konstellation E).} \quad (18)$$

In analoger Weise ergibt sich der Wert

$$Y_{4 \rightarrow 5} = -0,44l = -0,055L \text{ (Konstellation E).} \quad (19)$$

Durch Einführen der Beziehungen (18), (19) und (8) in (5) und unter Berücksichtigung der Tatsache, dass $Z_{4 \rightarrow 5} = 0$ zu setzen ist und dass zwei Elektronen vorhanden sind, welche den betrachteten Übergang ausführen können, folgt an Stelle von (15) das Ergebnis:

$$f_{E, 1} = 1,38. \quad (20)$$

Im Falle der Isomeren (A) bis (D) ergeben sich in entsprechender Weise die Werte¹⁾

$$f_{A, 1} = 1,77 \quad (21) \qquad f_{C, 1} = 1,46 \quad (23)$$

$$f_{B, 1} = 1,02 \quad (22) \qquad f_{D, 1} = 1,36 \quad (24)$$

Durch Einführen von (20), (21), (22), (23) und (24) in (16) folgt schliesslich

$$f_1 = 1,40. \quad (25)$$

¹⁾ Die Berechnungen wurden von Herrn Dr. Wernhard Huber durchgeführt, wofür ihm bestens gedankt sei.

Der Wert (25) steht mit dem Wert $f_1 = 1,1$ (bzw. $f_1 = 0,9$), welcher durch Ausmessen der Absorptionsbande unter Benützung der *Onsager'schen* (bzw. der *Lorentz'schen*) Theorie des inneren Feldes erhalten wurde, in befriedigender Übereinstimmung. Er ist kleiner als der Wert $f = 1,77$, welcher sich im vorangehenden Abschnitt unter alleiniger Berücksichtigung der all-trans-Konstellation ergab und stimmt auffallenderweise fast genau mit dem f -Wert 1,36 überein, der im Falle des nächst niedrigeren Homologen theoretisch ermittelt wurde. Wie man aus Tabelle I, Kolonne 4 oder 5 erkennt, besitzen auch tatsächlich die Banden der betrachteten beiden Homologen gleichen f -Wert.

Mit zunehmender Länge der Polymethinkette (wachsende Werte von j) nimmt die Zahl der denkbaren cis-trans-Isomeren stark zu und man erkennt qualitativ, dass infolgedessen der f -Wert im Falle eines Isomerengemisches mit zunehmenden Werten von j mehr und mehr gegenüber dem Wert zurückbleiben muss, welcher der all-trans-Konstellation zuzuschreiben ist. Dieses Verhalten zeigen nun tatsächlich die in Tabelle I zusammengestellten experimentellen Daten. Es zeigt sich, wie in Teil IV näher begründet werden soll, dass auch das Auftreten weiterer Absorptionsbanden bei kürzeren Wellenlängen auf das Vorhandensein eines Isomerengemisches hindeutet.

5. Polarisationsrichtung der langwelligen Absorptionsbande eines symmetrischen Polymethins.

Die Richtung des Übergangsmoments lässt sich im Falle einer gegebenen Konstellation auf Grund von (7d) sofort angeben. Beispielsweise folgt im Falle der Konstellation (E) des im Vorangehenden betrachteten Farbstoffs, indem wir (18) und (19) in (7d) einführen:

$$\operatorname{tg} \gamma_x = 0,39. \quad (26)$$

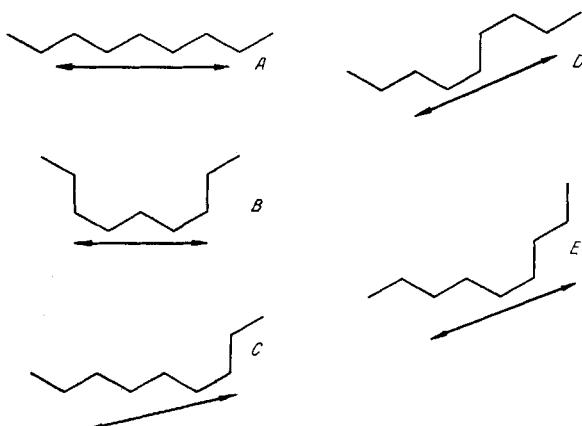


Fig. 3.

Cyaninfarbstoff I mit $j = 1$. Richtung des Übergangsmoments der langwelligen Absorptionsbande im Falle der verschiedenen Konstellationsisomeren A bis E.

Wie sich aus Gleichung (26) sofort ergibt, bildet das Übergangsmoment, welches in der x,y-Ebene des in Figur 2 dargestellten Koordinatensystems liegt, mit der x-Achse dieses Systems einen Winkel von 21° und besitzt demgemäß die in Figur 3E durch einen Doppelpfeil angedeutete Richtung. In Figur 3A, B, C, D sind die Richtungen der Übergangsmomente im Falle der übrigen Konstellationen des betrachteten Farbstoffs dargestellt.

6. Analogieverfahren zur Ermittlung des f-Wertes und der Polarisationsrichtung einer Absorptionsbande.

Um die mühsame Rechenarbeit bei der Ermittlung des f-Wertes zu ersparen, kann dieser Wert auf Grund eines Analogieverfahrens festgestellt werden, welches im folgenden am Beispiel der langwelligen Absorptionsbande des Isomeren E erläutert werden soll. Das Verfahren beruht auf der Möglichkeit, ein Moment, wie das hier zur Untersuchung stehende Übergangsmoment, in einem Analogieversuch auf dem Wege einer Wägung zu ermitteln.

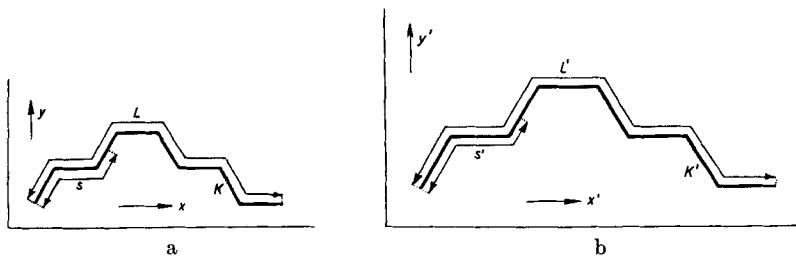


Fig. 4a.

Mit der Moleköl fest verbundenes Koordinatensystem xy.

Fig. 4b.

Vergrössertes System $x'y'$. Linienzug K' (Gesamtlänge L') entsteht aus K (Fig. 4a) durch Vergrösserung aller linearen Abmessungen um den Faktor α .

Denken wir uns die Molekölkette, entlang welcher das modellmässig angenommene Elektronengas sich erstreckt, in ein beliebig gewähltes xy-Koordinatensystem gelegt, beispielsweise in das in Figur 2 oder in das in Figur 4a angedeutete System. Zur Ermittlung des f-Wertes der betrachteten Bande ergibt sich die Aufgabe, die Grösse $X_{A \rightarrow B}^2 + Y_{A \rightarrow B}^2$ zu finden, welche durch die etwas mühsam auszuwertende Beziehung

$$X_{A \rightarrow B}^2 + Y_{A \rightarrow B}^2 = X_{4 \rightarrow 5}^2 + Y_{4 \rightarrow 5}^2 = \frac{4}{L^2} \left[\left(\int_0^L \left(\sin \frac{4\pi s}{L} \right) \left(\sin \frac{5\pi s}{L} \right) x ds \right)^2 + \left(\int_0^L \left(\sin \frac{4\pi s}{L} \right) \left(\sin \frac{5\pi s}{L} \right) y ds \right)^2 \right] \quad (27)$$

gegeben ist. Wie weiter unten näher begründet wird, kann zur Auswertung der rechten Seite von Gleichung (27) in der folgenden Weise vorgegangen werden:

Denkt man sich den Linienzug K (Fig. 4a), den das modellmässig angenommene Elektronengas beschreibt, um einen bestimmten Faktor α vergrössert, so erhält man einen Linienzug K' (Fig. 4b), welcher die Gesamtlänge

$$L' = \alpha L \quad (28)$$

besitzt. Das ursprünglich gewählte xy -Koordinatensystem (Fig. 4a) geht bei diesem Prozess in das vergrösserte System $x'y'$ über (Fig. 4b).

Den Linienzug K' trägt man nun auf einer kreisförmigen Scheibe aus leichtem Karton auf, deren Mittelpunkt in den Nullpunkt des $x'y'$ -Koordinatensystems fällt (Fig. 5). Gleichzeitig wird ein Linienzug K'' auf der Kreisscheibe aufgezeichnet, der aus K' entstanden gedacht werden kann durch Drehung der Figur, welche K' beschreibt, um 180° um eine Achse, die durch den Mittelpunkt der Kreisscheibe geht und senkrecht zur Scheibe steht.

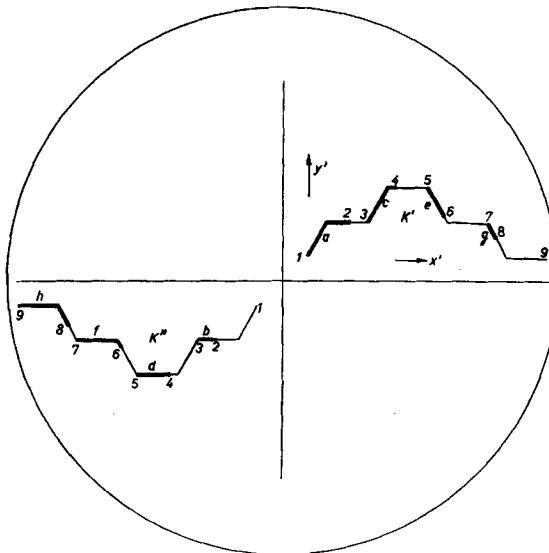


Fig. 5.

Scheibe, auf welcher die Kartonstücke a bis h (Fig. 6) in der angedeuteten Weise ihrer geraden Kante entlang aufgeklebt werden. Linienzug K' (gemäss Fig. 4 b) und in bezug auf K' zentrosymmetrisch stehender Linienzug K'' .

Ferner trägt man auf leichtem Karton die Funktion $(\sin 4\pi s'/L') (\sin 5\pi s'/L')$ als Ordinate gegen die Variable s' als Abszisse auf, wobei man s' den Bereich $s' = 0$ bis $s' = L'$ durchlaufen lässt (Fig. 6, L' gemäss Gl. (28)). Nun schneidet man den Karton entlang der von dieser Funktion gebildeten Kurve und entlang der Abszissenachse entzwei. Es werden dann die acht Kartonstücke a, b, c, d, e, f, g und h (Fig. 6) erhalten.

Man klebt die einzelnen Kartonstücke a bis h in der in Fig. 5 und Fig. 7 angedeuteten Weise auf die Kartonscheibe auf, und zwar so, dass die gerade geschnittenen Kanten der Kartonstücke auf der Scheibe aufliegen und dass die von den Kartonstücken gebildeten Ebenen senkrecht zur Scheibenebene stehen. Die Kartonstücke a, c, e und g, welche aus dem Bereich positiver Ordinatenwerte ausgeschnitten wurden, kommen entlang des Linienzuges K' zu liegen, und zwar so, dass der Punkt 1 des Kartonstücks a an die Stelle 1 des

Linienzuges, der Punkt 2 des Kartonstücks an die Stelle 2 des Linienzuges zu liegen kommt und dass ebenso die Punkte 3 bis 8 der Kartonstücke c, e und g mit den Punkten 3 bis 8 des Linienzuges K' zusammenfallen. In entsprechender Weise werden die Kartonstücke b, d, f und h, welche aus dem Bereich negativer Ordinatenwerte ausgeschnitten wurden, entlang dem Linienzug K'' in solcher Weise angebracht, dass die Punkte 2 bis 9 dieser Kartonstücke mit den entsprechenden Punkten 2 bis 9 des Linienzuges K'' zusammenfallen.

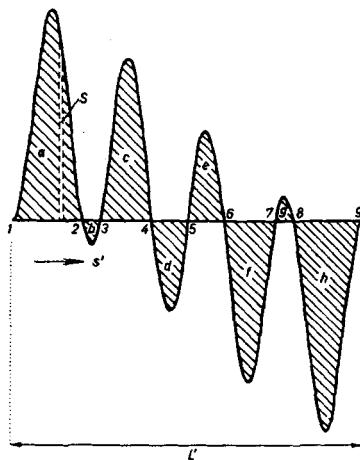


Fig. 6.

Kartonstücke a bis h, umgrenzt durch Abszissenachse s' und durch Kurve, die der Funktion $(\sin 4 \pi s'/L') (\sin 5 \pi s'/L')$ entspricht.

Die Kartonscheibe wird in der in Fig. 7 angedeuteten Weise an einem Faden aufgehängt, der im Mittelpunkt derselben fixiert ist. Man sucht nun das Gewicht Γ , welches an einer festzulegenden Stelle des Scheibenrandes angebracht werden muss, um die Scheibe in horizontal schwebender Lage zu halten.

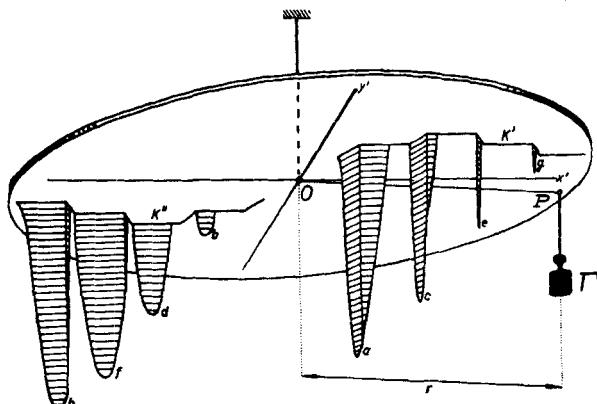


Fig. 7.

Scheibe mit aufgeklebten Kartonstücken a bis h (Fig. 6), in ihrem Mittelpunkt O an einem Faden aufgehängt. Das Gewicht Γ hält die Scheibe in horizontal schwebender Lage. Die Grösse des Gewichts Γ bestimmt die Intensität (den f-Wert) der Absorptionsbande. Die Richtung OP des Hebelarms des Gewichts Γ entspricht der Richtung des Übergangsmoments des Elektronensprungs.

Wie aus dem Nachstehenden hervorgehen wird, besitzt das Übergangsmoment des Elektronensprungs relativ zum Molekelerüst dieselbe Richtung wie die Verbindungsline zwischen dem Scheibenmittelpunkt 0 und dem Angriffspunkt P des Gewichts Γ an der Scheibe. Ferner gilt die Beziehung:

$$X_{A \rightarrow B}^2 + Y_{A \rightarrow B}^2 = \left(\frac{2 \Gamma r}{G \alpha} \right)^2 \quad (29)$$

Darin stellt r den Hebelarm (gemessen in cm) des Gewichts Γ dar (Fig. 7, Abstand OP) und G ist das Gewicht eines Rechtecks der Länge L' und der Höhe eins (bezogen auf den Masstab der Ordinatenabtragung in Fig. 6) aus Karton der Art wie er zur Herstellung der aufgeklebten Stücke a bis h verwendet wurde.

Die y' -Komponente $M_{y'}$ des Drehmoments, welches bei horizontaler Lage der Scheibe von den aufgeklebten Kartonstücken ausgeübt wird, ist gleich

$$M_{y'} = \frac{G}{L'} \int_0^{L'} \left(\sin 4\pi \frac{s'}{L'} \right) \left(\sin 5\pi \frac{s'}{L'} \right) x' ds'. \quad (30)$$

Darin stellt s' den (entlang dem Zickzacklinienzug K' (Fig. 4b) gemessenen) Abstand zwischen einem Punkt von K' und dem Anfangspunkt dieses Linienzuges dar und x' ist die Abszisse des betrachteten Punktes im $x'y'$ -System von Figur 4b und Figur 5.

Zur Begründung von (30) überlegt man sich, dass ein Kartonstreifen S (Fig. 6) der Breite ds' und der Höhe $(\sin 4\pi s'/L')$ $(\sin 5\pi s'/L')$ ein Gewicht $(\sin 4\pi s'/L')$ $(\sin 5\pi s'/L')$ $ds' G/L'$ besitzt (G/L' ist das Gewicht eines Kartonstücks der Fläche eins) und somit den Anteil $(\sin 4\pi s'/L')$ $(\sin 5\pi s'/L')$ $ds' (G/L') \cdot x'$ zur y' -Komponente des Drehmoments liefert. Dies gilt zunächst für Streifen, die den Kartonstücken a, c, e und g angehören [Funktion $(\sin 4\pi s'/L')$ $(\sin 5\pi s'/L')$ positiv]. Im Falle eines entsprechenden Streifens, welcher einem der Kartonstücke b, d, f und h angehört [Funktion $(\sin 4\pi s'/L')$ $(\sin 5\pi s'/L')$ negativ] ist das Gewicht gleich $[-(\sin 4\pi s'/L') (\sin 5\pi s'/L') ds' G/L']$. Die Abszisse des Angriffspunkts dieses Gewichts ist gleich $(-x')$, indem das Gewicht eines solchen Streifens nicht an der Stelle s' des Linienzuges K' (Fig. 5) angreift, sondern am entsprechenden Punkt des Linienzuges K'' , einem Punkt, der denselben Abstand von der y' -Achse wie der entsprechende Punkt auf dem Linienzug K' besitzt, aber auf der entgegengesetzten Seite dieser Achse liegt. Ein solcher Streifen liefert also den Anteil $[-(\sin 4\pi s'/L') (\sin 5\pi s'/L')] (-x') ds' G/L'$ oder (genau wie ein Streifen, der einem der Kartonstücke a, c, e oder g angehört) den Anteil $+ (\sin 4\pi s'/L') (\sin 5\pi s'/L') x' ds' G/L'$ zum Moment $M_{y'}$. Durch Summierung über die Anteile aller acht Kartonstücke a bis h ergibt sich die Beziehung (30).

Analog zu (30) gilt für die x' -Komponente $M_{x'}$ des Drehmoments die Beziehung:

$$M_{x'} = \frac{G}{L'} \int_0^{L'} \left(\sin 4\pi \frac{s'}{L'} \right) \left(\sin 5\pi \frac{s'}{L'} \right) y' ds'. \quad (31)$$

Für das Gesamtmoment M , welches die Vektorsumme der beiden Komponenten $M_{x'}$ und $M_{y'}$ darstellt, folgt $M^2 = M_{x'}^2 + M_{y'}^2$. Anderseits ist $M = \Gamma \cdot r$, so dass schliesslich die Beziehung

$$\begin{aligned} (\Gamma r)^2 &= \left(\frac{G}{L'} \right)^2 \left[\left(\int_0^{L'} \left(\sin 4\pi \frac{s'}{L'} \right) \left(\sin 5\pi \frac{s'}{L'} \right) x' ds' \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \left(\int_0^{L'} \left(\sin 4\pi \frac{s'}{L'} \right) \left(\sin 5\pi \frac{s'}{L'} \right) y' ds' \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (32)$$

folgt.

Um die zwischen den eckigen Klammern der Beziehungen (32) und (27) stehenden, einander entsprechenden Ausdrücke auf dieselbe Gestalt zu bringen, ersetzen wir in (27) die Integrationsvariable s durch $u = s/L$ und erhalten dann die Beziehung:

$$\begin{aligned} X_{A \rightarrow B}^2 + Y_{A \rightarrow B}^2 &= 4 \left[\left(\int_0^1 (\sin 4\pi u) (\sin 5\pi u) x du \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \left(\int_0^1 (\sin 4\pi u) (\sin 5\pi u) y du \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (33)$$

Ersetzen wir in analoger Weise in (32) die Integrationsvariable s' durch $u = s'/L'$ und berücksichtigen wir ferner, dass aus Gründen der geometrischen Ähnlichkeit der Linienzüge K (Fig. 4 a) und K' (Fig. 4 b) die Beziehungen $x' = \alpha x$ und $y' = \alpha y$ gelten (α gemäss Gleichung (28)) so folgt daraus die Beziehung:

$$(\Gamma r)^2 = \alpha^2 G^2 \left[\left(\int_0^1 (\sin 4\pi u) (\sin 5\pi u) x du \right)^2 + \left(\int_0^1 (\sin 4\pi u) (\sin 5\pi u) y du \right)^2 \right]. \quad (34)$$

Die zwischen den eckigen Klammern von (33) und (34) stehenden Ausdrücke sind miteinander identisch. Indem man sie einander gleichsetzt, folgt die Beziehung

$$\frac{X_{A \rightarrow B}^2 + Y_{A \rightarrow B}^2}{4} = \left(\frac{\Gamma r}{\alpha G} \right)^2,$$

welche mit der zu begründenden Gleichung (29) übereinstimmt.

Man erkennt ferner, dass die Richtung des an der Scheibe angreifenden Gesamtdrehmoments M mit der Abszissenrichtung einen Winkel einschliesst, dessen Tangens gleich ist $M_y/M_{x'}$. Die Richtung

des Hebelarms des Gewichts Γ (Fig. 7, Verbindungslinie OP) steht normal zu dieser Richtung, und es gilt daher

$$\operatorname{tg} \gamma_{x'} = \frac{M_{x'}}{M_{y'}}, \quad (35)$$

wobei $\gamma_{x'}$ den Winkel darstellt, den die Verbindungslinie OP mit der Abszissenrichtung einschliesst.

Im Anschluss an das Vorangehende lässt sich leicht zeigen, dass $M_{x'} = (G\alpha/2) Y_{A \rightarrow B}$ und $M_{y'} = (G\alpha/2) X_{A \rightarrow B}$ ist, und es kann daher an Stelle von (35) geschrieben werden:

$$\operatorname{tg} \gamma_{x'} = \frac{Y_{A \rightarrow B}}{X_{A \rightarrow B}}. \quad (36)$$

Der Vergleich von (36) und (7d) zeigt, dass $\operatorname{tg} \gamma_{x'} = \operatorname{tg} \gamma_x$ oder $\gamma_{x'} = \gamma_x$ ist; d. h. man erhält das auf Seite 1320 bereits erwähnte Ergebnis, wonach die Richtung OP (Fig. 7) des Hebelarms des Gewichts Γ der Richtung entspricht, die das Übergangsmoment des zugrundegelegten Elektronensprungs besitzt.

Die f-Werte, welche nach dem beschriebenen Analogieverfahren unter Verwendung von Gleichung (29) ermittelt wurden, zeigen eine Streuung von etwa 3 % um die auf numerischem Wege berechneten Werte; die Richtung des Übergangsmoments konnte auf etwa 1° genau festgelegt werden. Den Versuchen wurde der Maßstab $\alpha = 2 \cdot 10^8$ zugrundegelegt und der Durchmesser der Kartonscheibe betrug 20 cm. Um Versuchsfehler zu unterdrücken bemühte man sich, die Kartonstücke a bis h unter Verwendung von möglichst wenig Klebstoff so zu fixieren, dass sie so genau als möglich senkrecht zur Scheibenebene standen.

Die f-Werte der Absorptionsbanden von Farbstoffen mit verzweigtem und ringförmig geschlossenem Elektronengas lassen sich ebenfalls auf Grund des beschriebenen Analogieverfahrens in entsprechender Weise ermitteln; das Verfahren ist in jenen Fällen von besonderem Nutzen, da dort eine Auswertung auf numerischem Wege¹⁾ im allgemeinen sehr mühsam ist.

Zusammenfassung.

In einer vorangehenden Arbeit (Teil I) wurde gezeigt dass die Lagen der Absorptionsbanden symmetrischer Polymethinfarbstoffe angenähert angegeben werden können, wenn modellmäßig angenommen wird, dass die π -Elektronen der Polymethinkette ein eindimensionales, freies Elektronengas bilden, welches sich der Polymethin-Zickzackkette entlang erstreckt.

Auf Grund des erwähnten Elektronengasmodells lassen sich nun auch Intensität (f-Wert) und Polarisationsrichtung der Absorptionsbanden von Farbstoffen ermitteln.

¹⁾ H. Kuhn, Helv. **32**, 2247 (1949), insbesondere S. 2259 bis 2262.

Am Beispiel einer vinylenhomologen Reihe von Cyaninfarbstoffen wird eine befriedigende Übereinstimmung festgestellt zwischen den so gefundenen f-Werten und den empirisch (aus den Flächeninhalten der Absorptionsbanden) ermittelten Werten.

Wird von der Annahme ausgegangen, dass die Polymethinketten in der Lösung einheitlich in all-trans-Konstellation vorliegen, so ergibt sich zunächst eine nur ungefähre Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen f-Werten. Eine bessere Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Beträgen wird festgestellt, bei Zugrundelegung der Vorstellung, dass in der Farbstofflösung ein gleichmässiges Gemisch aller sterisch möglichen Konstellationsisomeren vorliege; dies dürfte auf das tatsächliche Vorhandensein eines cis-trans-Isomerengemisches in den betrachteten Fällen hindeuten.

Es zeigt sich, dass eine numerische Berechnung der f-Werte von Absorptionsbanden auch im Falle einfach gebauter Farbstoffe meist sehr mühsam ist. Man findet nun aber, dass der Weg einer numerischen Auswertung weitgehend umgangen werden kann. Es gelingt nämlich, das für die Absorptionsintensität massgebende Übergangsmoment auf dem Wege einer Wägung zu bestimmen, indem man das Gewicht feststellt, das nötig ist, um ein relativ einfach herzustellendes Gebilde aus Karton gemäss der in Figur 7 angedeuteten Weise auszubalancieren.

Physikalisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

159. Durchströmungsversuche zur Untersuchung der Struktur von Kautschuk-Gelen

von Peter Baertschi.

(21. V. 51.)

1. Einleitung.

Aus der Durchlässigkeit eines Gels für das Quellungsmittel lassen sich, wie in Arbeiten von *H. Kuhn*¹⁾ gezeigt wurde, Aussagen über die Gelstruktur gewinnen. Im folgenden untersuchen wir in Anlehnung an jene Betrachtungen den Fall eines Kautschukgels, wie es durch Aufquellen von vulkanisiertem Kautschuk in Benzol entsteht.

Es ist anzunehmen, dass ein derartiges Kautschukgel ein watteartiges Netzwerk von Fadenmolekülen darstellt. Dies geht aus dem mechanischen Verhalten sowohl von ungequollenem wie von gequollenem

¹⁾ *H. Kuhn*, Exper. **2**, 64 (1946), Habilitationsschrift Basel, 1946 (diese Arbeiten werden im folgenden als l.c. I bezeichnet).