

Lichtabsorption organischer Farbstoffe¹

Von HANS KUHN

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel

Das Thema berührt einen Teil eines Problems, das die Menschen schon seit alters her beschäftigt hat, die Frage, warum wir die Körper unserer Umgebung sehen können, warum sie in bestimmten Farben uns erscheinen. Die alten Griechen stellten eine Reihe von Hypothesen auf, welche sich mit dieser Frage befaßten². PYTHAGORAS und andere Philosophen beispielsweise waren der Ansicht, daß von unseren Augen eine Art Lichtstrahlen ausgesandt werden, welche auf die Gegenstände auftreffen, zurückgeworfen werden und eine Farbpempfindung auslösen. Später wurde eine Anzahl weiterer nicht weniger ungewohnt erscheinender Vermutungen über das Wesen von Licht und Farbe geäußert, bis schließlich mit dem Aufschwung der Chemie und Physik im letzten Jahrhundert der ganze Problemkreis neue Gestalt anzunehmen begann.

Die Chemiker fanden durch Untersuchung immer neuer Verbindungen empirisch Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution und die Physiker kamen allmählich zu einem fortan sich verbessernden Verständnis für das Zustandekommen der Lichtabsorption. Heute gelingt es, zumindest im Falle organischer Farbstoffe, die wichtigsten Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution theoretisch einigermaßen zu deuten. Es soll hier einer der Wege, welche zu einer solchen Deutung führen, skizziert werden. Vorerst seien anhand eines geschichtlichen Rückblicks einige der wichtigsten Regelmäßigkeiten betrachtet, welche zwischen Farbe und Konstitution empirisch festgestellt worden sind.

A. Empirische Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution

1856 brachte PERKIN durch die Herstellung des ersten technisch verwendeten künstlichen organischen Farbstoffs die Teerfarbenindustrie ins Rollen. Kurz darauf entdeckte GRIESS die Azofarbstoffe. 1876 wurde von E. und O. FISCHER Rosanilin als Triphenylmethanderivat erkannt und 1883 stellte BAEYER die Indigoformel auf. 1900 entdeckte GOMBERG das gelbe

Triphenylmethylradikal und vierzehn Jahre später bemerkte SCHLENK, daß durch Addition von Metallen an Mehrfachbindungen farbige Additionskörper hergestellt werden können. 1928 wurden von RICHARD KUHN die Diphenylpolyene und ein Jahr später von HANS FISCHER der Blutfarbstoff synthetisiert. Kurz darauf stellte KARRER die Formeln von Carotin und Lycopin auf und im darauffolgenden Jahre führte ROBINSON die Synthese von Anthocyanen durch. 1937 entdeckten PLATTNER und PFAU die Struktur des blauen Azulens.

1. Ältere Farbentheorien

Auf Grund der im Laufe der Jahre sich ansammelnden experimentellen Ergebnisse wurden empirische Regeln über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution aufgestellt³.

Als erste stellten GRAEBE und LIEBERMANN⁴ 1868 fest, daß Farbstoffe ungesättigte Verbindungen darstellen. Acht Jahre später begründete WITT⁵ seine bekannte Farbentheorie. Er bemerkte, daß die ihm bekannten Farbstoffe betrachtet werden können als bestehend aus Chromophor und Auxochrom, d. h. einerseits ungesättigte Gruppen wie —N=N— , >C=O , —CH=N— , —NO_2 , —NO , —CH=CH— und andererseits Gruppen wie —OH , —NH_2 , $\text{—N(CH}_3)_2$, —OCH_3 enthalten, und daß durch Anhäufung chromophorer Gruppen eine Farbvertiefung, also eine Verschiebung der Absorptionsbande nach längeren Wellen, eintrete.

In darauffolgenden Arbeiten von NIETZKI⁶, ARMSTRONG⁷, HANTZSCH⁸, BAEYER⁹, WILLSTÄTTER¹⁰,

³ Vgl. hierzu die neueren zusammenfassenden Darstellungen über Lichtabsorption und Konstitution von L. N. FERGUSON, Chem. Rev. 43, 385 (1948); A. MACCOLL, Quarterly Rev. 1, 16 (1947); H. MOHLER, Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung, Jena 1943.

⁴ C. GRAEBE und C. LIEBERMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 1, 106 (1868).

⁵ O. N. WITT, Ber. dtsh. chem. Ges. 9, 522 (1876), 21, 325 (1888).

⁶ R. NIETZKI, Verh. Vereins Beförd. Gewerbeleißes 58, 231 (1879).

⁷ H. E. ARMSTRONG, Proc. Roy. Soc. 4, 27 (1888).

⁸ A. HANTZSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 1073 (1906), 54, 2569, 2573 (1921).

⁹ A. v. BAEYER, Ann. Chem. 354, 152 (1907).

¹⁰ R. WILLSTÄTTER und J. PICCARD, Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 1458 (1908).

¹ Vortrag, gehalten an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 5. März 1950 in Basel.

² A. E. HAAS, Antike Lichttheorien, Arch. Gesch. Philosophie 20, 345 (1907).

ADAMS und ROSENSTEIN¹¹, FIERZ und KÖCHLIN¹² standen Formulierungsfragen im Vordergrund, welche für die spätere Entwicklung der Mesomerielehre von großer Bedeutung waren, hier aber nicht näher diskutiert werden sollen.

STIEGLITZ¹³ machte darauf aufmerksam, daß man viele Farbstoffe als innermolekulare Redoxsysteme auffassen könne. Auf Grund ähnlicher Vorstellungen fanden DILTHEY und WIZINGER¹⁴ durch Erweiterung der WITTschen Farbtregel und Verallgemeinerung der von HEWITT, MITCHELL u. a.¹⁵ gefundenen Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution ein einfaches Schema, nach welchem die Mehrzahl der künstlichen organischen Farbstoffe gebaut sind. Danach besteht ein Farbstoff aus einer elektronenspendenden Gruppe, dem Auxochrom, welche an ein System konjugierter Doppelbindungen oder ein aromatisches System gebunden ist, und einer elektronensaugenden Gruppe, dem Antiauxochrom, welche am andern Ende des ungesättigten oder aromatischen Systems sitzt. Die Absorption findet bei um so längeren Wellen statt, je länger die ungesättigte Kette ist, die sich zwischen Auxochrom und Antiauxochrom erstreckt, und je stärker die elektronenspendende Tendenz des Auxochroms und die elektronensaugende Tendenz des Antiauxochroms sind.

2. Farbe und Mesomerie

In den darauffolgenden Jahren entwickelten insbesondere ARNDT¹⁶, INGOLD¹⁷ und PAULING¹⁸ die Vorstellung der Mesomerie, also die Auffassung, wonach gewisse Moleküle (wie etwa Benzol) nicht durch eine Valenzstrichformel dargestellt werden können, sondern als Zustände aufzufassen sind, die zwischen zwei oder mehreren durch Valenzstrichformeln darstellbaren Grenzstrukturen stehen.

¹¹ E. O. ADAMS und L. ROSENSTEIN, Amer. Chem. Soc. 36, 1472 (1914).

¹² H. E. FIERZ und H. KÖCHLIN, Helv. Chim. Acta 1, 202 (1918).

¹³ J. STIEGLITZ, Proc. Acad. Sci. 9, 303 (1923); J. Franklin Inst. 200, 35 (1925).

¹⁴ W. DILTHEY, J. prakt. Chem. [2] 109, 273 (1925); R. WIZINGER, Angew. Chem. 1926, 564; J. prakt. Chem. 157, 129 (1941); W. DILTHEY und R. WIZINGER, J. prakt. Chem. [2] 118, 321 (1928).

¹⁵ J. T. HEWITT und H. V. MITCHELL, J. Chem. Soc. 91, 1251 (1907); A. C. SIRCAR, J. Chem. Soc. 109, 757 (1916); E. R. WATSON, Proc. Roy. Soc. 29, 348 (1913); J. Chem. Soc. 105, 759 (1914); E. R. WATSON und D. B. MEEK, J. Chem. Soc. 107, 1567 (1915); P. PEIFFER, Ann. Chem. 376, 292 (1910).

¹⁶ F. ARNDT, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2963 (1930); F. ARNDT, E. SCHOLZ und F. NACHTWEY, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1903 (1924).

¹⁷ C. K. INGOLD, Nature 133, 946 (1934); C. K. INGOLD und E. H. INGOLD, J. Chem. Soc. 1926, 1310.

¹⁸ L. PAULING, Amer. Chem. Soc. 53, 1367, 3225 (1931); The Nature of the Chemical Bond, Ithaca N. Y. 1939.

ARNDT und EISTERT¹⁹ und gleichzeitig BURY²⁰ bemerkten nun, daß zwischen Farbe und Mesomerie offenbar ein Zusammenhang bestehen müsse, indem die kräftig farbigen organischen Moleküle fast durchwegs ein einigermaßen ausgedehntes mesomeres System enthalten. Die farbigen Porphyrinkörper beispielsweise enthalten ein ausgedehntes mesomeres System: ein Porphyrinderivat läßt sich in den beiden Grenzstrukturen Ia und Ib schreiben, in welchen Einfach- und Doppelbindungen



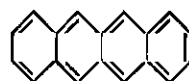
Ia



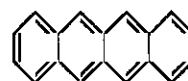
Ib

in der kräftig dargestellten Kette gegenseitig vertauscht sind.

Ebenso enthalten die farbigen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie z. B. das orangefarbene Tetracen II a, II b, ein ausgedehntes mesomeres System.

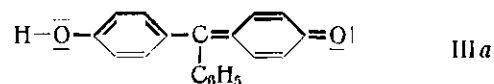


IIa

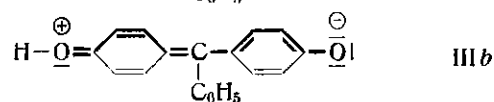


IIb

Schließlich konnten auch die nach dem Schema von WITT, DILTHEY und WIZINGER gebauten wichtigsten künstlichen Farbstoffe dem allgemeineren Sammelbegriff eines ausgedehnten mesomeren Systems untergeordnet werden. Betrachten wir als Beispiel das Benzaurinmolekül, welches links als Auxochrom eine OH-Gruppe und rechts als Antiauxochrom eine Carbonylgruppe enthält. Nach den Vorstellungen der Mesomerielehre liefert neben der Grenzstruktur III a die Grenzstruktur III b



IIIa



IIIb

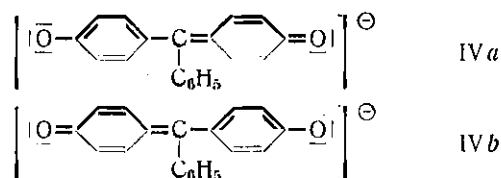
einen gewissen Beitrag zum Normalzustand des Moleküls. Der Beitrag der Grenzstruktur III b ist allerdings geringer als derjenige der Grenzstruktur III a, so daß hier von einer unvollkommenen Mesomerie gesprochen werden kann.

Die Bedeutung der benachteiligten Grenzstruktur nimmt stark zu, wenn das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe als Ion weggenommen, die Farb-

¹⁹ Vgl. B. EISTERT, Angew. Chem. 49, 33 (1936); Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2395 (1936); Tautomerie und Mesomerie, Enke, Stuttgart 1938.

²⁰ C. R. BURY, Amer. Chem. Soc. 57, 2116 (1935).

stofflösung also alkalisch gemacht wird. Wir erhalten dann das folgende Phenolation



bei welchem die Grenzstruktur IV *b* mit der Grenzstruktur IV *a* genau äquivalent ist; die zwei spiegelbildlich zueinander stehenden Grenzstrukturen steuern beide gleich viel zum Normalzustand des Moleküls bei. Es besteht hier also eine ähnlich vollkommene Mesomerie zwischen zwei extremen Grenzstrukturen wie etwa im Falle von Benzol.

Bei dem betrachteten Übergang vom neutralen Benzaurinmolekül zum Anion tritt eine starke Verschiebung der Absorptionsbande nach längeren Wellen auf; das Maximum wandert von etwa 4300 nach etwa 5400 Å (die Farbe verschiebt sich von Gelb nach Violettrot). Ein entsprechendes Verhalten konnte in analogen Fällen allgemein festgestellt werden²¹, so daß anstelle der Farbreakel von DILTHEY und WIZINGER die Aussage gemacht werden konnte, ein Farbstoff absorbiere bei um so größeren Wellenlängen, je ausgedehnter das mesomere System und je vollkommener die Mesomerie sei, je weniger also die eine der beiden Grenzstrukturen gegenüber der andern in den Vordergrund trete.

Das neutrale Benzaurinmolekül III *a*, III *b* und das betrachtete Anion IV *a*, IV *b* stellen Vertreter der beiden für das Folgende wichtigen Grundtypen von Farbstoffen dar, den Farbstoffen vom Typus der **unsymmetrischen** bzw. der **symmetrischen Polymethine**, bei welchen die beiden extremen Grenzstrukturen verschieden stark bzw. gleich stark beteiligt sind.

Eine letzte wichtige Phase in der Entwicklung der WITTschen Farbreakel wurde durch Arbeiten von HAUSER und KUHN²², FISHER und HAMER²³, LEWIS und CALVIN²⁴, SCHWARZENBACH²⁵ und BROOKER²⁶ ein-

geleitet. In jenen Arbeiten wurden die besprochenen Zusammenhänge in quantitativer Hinsicht verfolgt²⁷. Die Autoren untersuchten die Verschiebung, welche das Absorptionsmaximum erfährt mit wachsender Länge der mesomeren Kette, also mit zunehmender Zahl *j* aufeinanderfolgender Doppelbindungen, die in den Grenzstrukturen auftreten.

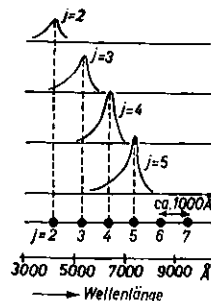
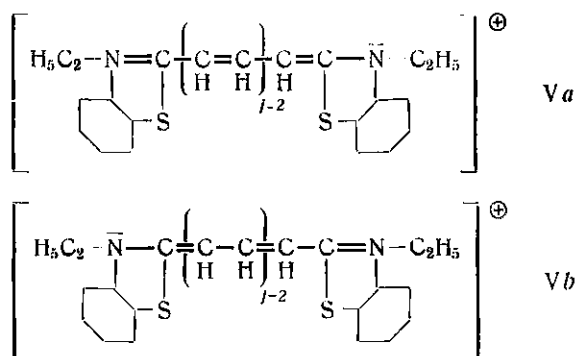


Abb. 1. Absorption der symmetrischen Polymethine V *a*, V *b*. Beim Übergang von einem Glied der homologen Reihe zum nächst höheren verschiebt sich das Absorptionsmaximum unabhängig von der vorhandenen Kettenlänge um ca. 1000 Å nach längeren Wellen

Die Farbstoffe vom Typus der symmetrischen Polymethine zeigen das in Abb. 1 und Abb. 2 *a* am Beispiel homologer Thiacyaninfarbstoffe veranschaulichte Verhalten. Die Farbkationen sind in diesem Fall durch die beiden äquivalenten Grenzstrukturen



darzustellen. Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums steigt mit wachsender Zahl *j* gleichmäßig an, und zwar verschiebt sich das Maximum beim Übergang von einem Glied der Reihe zum nächst höheren jeweils um ca. 1000 Å nach längeren Wellen. Die

²¹ Siehe insbesondere G. SCHWARZENBACH und Mitarbeiter, *Helv. Chim. Acta* **20**, 490, 498, 627, 654, 1253, 1591 (1937).

²² K. W. HAUSER, R. KUHN und Mitarbeiter, *Z. physik. Chem. (B)* **29**, 363, 371, 378, 384, 391, 417 (1935). (Experimentelle Untersuchung über die Lichtabsorption der Diphenylpolyene.)

²³ N. J. FISHER und F. M. HAMER, *Proc. Roy. Soc. (A)* **154**, 703 (1936), **163**, 138 (1937). (Experimentelle Untersuchung über die Lichtabsorption symmetrischer und unsymmetrischer Cyanine.) Siehe auch W. KÖNIG, *Z. wiss. Photogr.* **34**, 15 (1935).

²⁴ G. N. LEWIS und M. CALVIN, *Chem. Rev.* **25**, 237 (1939). (Aufstellung empirischer Farbreakeln.)

²⁵ G. SCHWARZENBACH, *Z. Elektrochem.* **47**, 40 (1941).

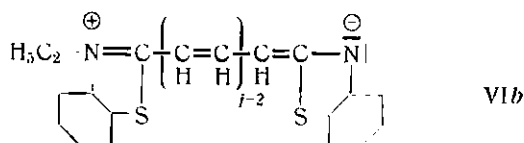
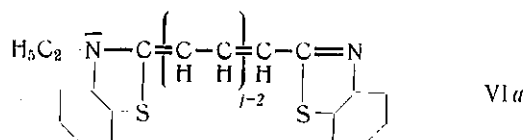
²⁶ L. G. S. BROOKER, *Rev. Mod. Physics* **14**, 275 (1942); R. E. BURK und O. GRUMMITT, *Advances in Nuclear and Theoretical Organic Chemistry* (Interscience Publishers,

Inc., New York 1945), Chapter 4; BROOKER, SPRAGUE, SMYTH und LEWIS, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1116 (1940); BROOKER, KEYES und WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 199 (1942).

²⁷ Weitere empirische Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption und Konstitution wurden gefunden im Falle verschiedener Farbstoffklassen (G. N. LEWIS, *Amer. Chem. Soc.* **67**, 770, 1945), im Falle aromatischer Kohlenwasserstoffe und deren Derivate (E. CLAR, *Aromatische Kohlenwasserstoffe*, Springer-Verlag, Berlin 1941; R. N. JONES, *Chem. Rev.* **32**, 1, 1943, **41**, 353, 1947), im Falle der Polyphenyle (A. E. GILLAM und D. H. HEY, *J. Chem. Soc.* **1939**, 1170). Über sterische Beeinflussung der Lichtabsorption siehe L. G. S. BROOKER, F. L. WHITE, R. H. SPRAGUE, S. G. DENT und G. VAN ZANDT, *Chem. Rev.* **41**, 325 (1947); K. J. BRUNNINGS und A. H. CORWIN, *Amer. Chem. Soc.* **64**, 593 (1942); L. W. PICKETT, G. F. WALTER und H. FRANCE, *Amer. Chem. Soc.* **58**, 2296 (1936); W. KUHN und R. ROMETSCH, *Helv. Chim. Acta* **27**, 1080 (1944).

durch Verlängerung der Kette um eine $-\text{CH}=\text{CH}-$ -Gruppe eintretende Verschiebung um ca. 1000 Å wurde bei Farbstoffen vom Typus der symmetrischen Polymethine ganz allgemein gefunden.

Andere Verhältnisse wurden von den genannten Autoren im Falle von Farbstoffen vom Typus der unsymmetrischen Polymethine angetroffen. Wir erkennen das am Beispiel der Anhydrobasen VI a, VI b,



welche den eben betrachteten Thiacyanocyaninen entsprechen, bei welchen aber, im Gegensatz zu diesen, die eine Grenzstruktur (VI a) stärker beteiligt ist als die andere (VI b) (genau wie das im oben betrachteten Beispiel von Benzaurin III a, III b der Fall war). Die Absorptionsmaxima der ersten paar Vertreter der homologen Reihe der Farbstoffe VI a, VI b

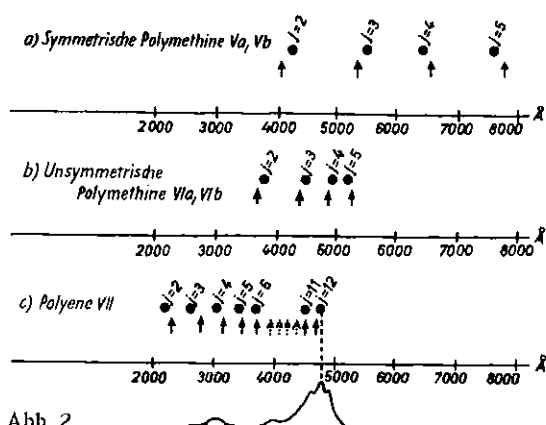
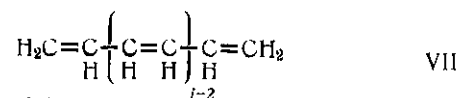


Abb. 2

- a) Symmetrische Polymethine VI a, VI b. $\lambda_{\max}$ (Wellenlänge des Absorptionsmaximums) für verschiedene Werte von j (Anzahl von Doppelbindungen, welche in den Grenzstrukturen entlang der Polymethinkette auftreten). Ausgefüllte Punkte: experimentell (gemäß Abbildung 1). Pfeile: theoretisch nach Gleichung (2)
- b) Unsymmetrische Polymethine VI a, VI b. $\lambda_{\max}$ für verschiedene Werte von j . Ausgefüllte Punkte: experimentell. Pfeile: theoretisch nach Gleichung (4) für den Wert $V_0 = 1$ eV. Das Absorptionsmaximum eines unsymmetrischen Polymethins liegt bei kürzeren Wellen als dasjenige des entsprechenden symmetrischen Polymethins
- c) Polyene VII. $\lambda_{\max}$ (Wellenlänge des Hauptmaximums) für verschiedene Werte von j (Anzahl konjugierter Doppelbindungen). Ausgefüllte Punkte: experimentell. Pfeile: theoretisch nach Gleichung (4) für $V_0 = 2$ eV

sind in Abb. 2 b durch Punkte angedeutet. Wir erkennen durch Vergleich von Abb. 2 b mit Abb. 2 a zunächst, daß bei gegebener Kettenlänge, also bei gegebenem Wert von j , die Absorption des unsymmetrischen Polymethins bei kürzeren Wellenlängen erfolgt als diejenige des entsprechenden symmetrischen Polymethins. Nach den oben angeführten qualitativen Betrachtungen ist dies zu erwarten. Weiter ergibt sich nun, daß im Falle unsymmetrischer Polymethinfarbstoffe die Wellenlänge des Absorptionsmaximums mit wachsender Kettenlänge (also mit zunehmenden Werten von j) nicht mehr linear ansteigt, sondern sich von Glied zu Glied um ein um so kleineres Stück verschiebt, je mehr j anwächst (Abb. 2 b). Die Konvergenz ist um so ausgeprägter, je stärker die eine Grenzstruktur gegenüber der anderen in den Vordergrund tritt, je schwächer also die Wirkungen von Auxochrom und Antiauxochrom sind. Die stärkste Konvergenz treffen wir im Grenzfall der Polyene an (Abb. 2 c)²⁸, bei welchen Auxochrom und Antiauxochrom fehlen und der Normalzustand des Moleküls im wesentlichen durch die Struktur



wiedergegeben ist.

B. Elektronengasmodell

Im folgenden befassen wir uns mit der theoretischen Deutung der besprochenen empirischen Zusammenhänge, und zwar gehen wir aus von einem Modell des Farbstoffmoleküls²⁹, welches mit dem insbesondere von SOMMERFELD³⁰ als Modell für das Metall verwendete Bild des freien Elektronengases analog ist³¹. Über theoretische Betrachtungen unter Zugrundelegung anderer Modellvorstellungen siehe Abschnitt C.

²⁸ Im Falle der Polyene besitzt die langwellige Absorptionsbande in den meisten Fällen drei Maxima. Ein Punkt in Abb. 2 c gibt für den entsprechenden Wert von j die Lage der Mitte der Gesamtbande an, welche mit dem mittleren, höchsten Maximum der Bande zusammenfällt. Es ist dies in der Figur für den Fall $j = 12$ angedeutet. Die der Figur zugrunde gelegten experimentellen Daten wurden den *l. c.*³⁷ zusammengestellten Arbeiten entnommen.

²⁹ H. KUHN, *Helv. Chim. Acta* **31**, 1441 (1948).

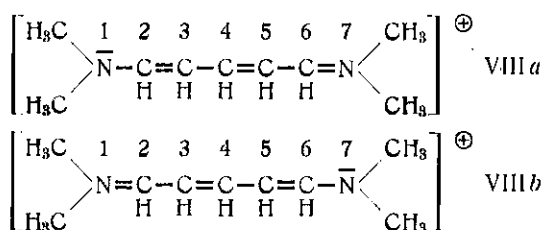
³⁰ Siehe z. B. A. SOMMERFELD und H. BETHE, *Handbuch der Physik* (1933), Bd. 24, 2. Auflage.

³¹ Das SOMMERFELDSche Metallmodell ist in folgenden Arbeiten ebenfalls auf Einzelmoleküle übertragen und zur Deutung verschiedener Eigenschaften herangezogen worden: O. SCHMIDT, *Z. physik. Chem. (B)* **39**, 59 (1938), **42**, 83 (1939), **44**, 185, 194 (1939), **47**, 1 (1940); L. PAULING, *J. Chem. Physics* **4**, 673 (1936); K. LONSDALE, *Proc. Roy. Soc.* **159**, 149 (1937); N. S. BAYLISS, *J. Chem. Physics* **16**, 287 (1948); W. T. SIMPSON, *J. Chem. Physics* **16**, 1124 (1948), **17**, 1218 (1949); J. R. PLATT, *J. Chem. Physics* **17**, 484 (1949); K. OHKI, *J. Chem. Soc. Japan* **70**, 68 (1949), KAGAKU, *Science in Japan* **19**, 152, 203 (1949).

1. Farbstoffe mit einfachem, ungestörtem Elektronengas

Wir beginnen mit der Besprechung der Farbstoffe vom Typus der symmetrischen Polymethine oder, wie wir sie nennen wollen, der Farbstoffe mit ungestörtem Elektronengas. Es sind dies die am einfachsten zu behandelnden Farbstoffe, deren Einfachheit sich auch im Absorptionsspektrum der Verbindungen äußert: sie besitzen meistens nur eine kräftige Bande im Sichtbaren und eine oder zwei schwache Banden im Ultravioletten.

Als einfaches Beispiel eines symmetrischen Polymethins betrachten wir ein Amidiniumion, welches in den beiden äquivalenten Grenzstrukturen



dargestellt werden kann. Eine Lösung, welche solche Ionen enthält, besitzt eine Bande mit Absorptionsmaximum bei 4130 Å und ist deshalb gelbgrün gefärbt²⁶.

Es ist anzunehmen, daß das Ion VIII a, VIII b aus dem in Abb. 3 a angedeuteten relativ stabilen Molekülgerüst sowie aus acht weiteren beweglichen sogenannten π -Elektronen besteht, welche ein Elektronengas bilden, das als locker gebundene Ladungswolke dem Molekülgerüst entlang sich erstreckt (Abb. 3 b). Es zeigt sich, daß ein solches einer Anzahl von Atomen entlang sich hinziehendes Elektronengas bei allen organischen Farbstoffen anzutreffen ist und die eigentliche Ursache für das Auftreten deren sichtbaren Farbe darstellt.

Um ein möglichst anschauliches Bild vom Bau des Ions VIII a, VIII b zu erhalten, wollen wir uns zuerst vergegenwärtigen, wie man sich nach den Betrachtungsweisen der Quantentheorie das Zustandekommen des Molekülgerüsts vorstellt³².

Von jedem Kohlenstoffatom der Kette gehen drei gewöhnliche Bindungen (σ -Bindungen) aus, welche folgendermaßen entstanden gedacht werden können: Die drei Valenzelektronen, welche ein herausgegriffenes Kohlenstoffatom der Kette zur Formung seiner drei σ -Bindungen benützt, bilden die drei in Abb. 4 a durch verschiedene Schraffierung dargestellten Ladungswolken. Das Elektron eines Wasserstoffatoms bildet die in Abb. 4 a durch Punktschraffierung ange-

deutete Ladungswolke um den Wasserstoffkern herum.

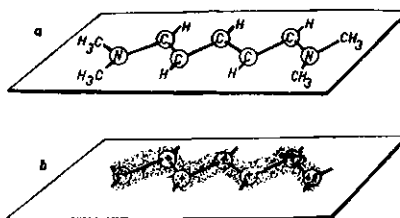
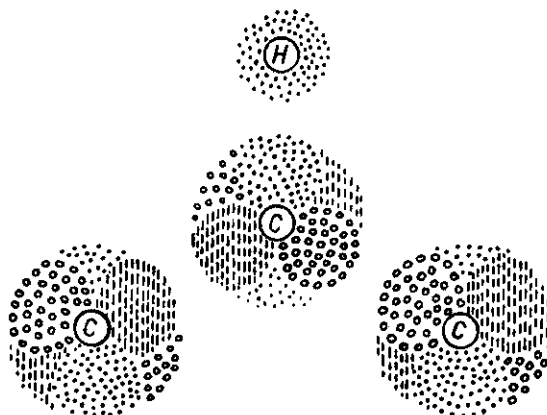


Abb. 3. Amidiniumion VIII a, VIII b

- a) Molekülgerüst
b) Ladungswolke des π -Elektronengases (dem Molekülgerüst entlang sich erstreckend)

Abb. 4. Zustandekommen der drei σ -Bindungen, welche ein herausgegriffenes C-Atom der Polymethinkette mit seinen drei Nachbarn bildet. Die einzelnen Elektronenwolken sind durch verschiedenartige Schraffierung angedeutet



- a) Atome ungebunden

- b) Bindung zwischen herausgegriffenem C-Atom und benachbartem H-Atom

- c) Bindungen zwischen herausgegriffenem C-Atom und allen drei Nachbaratomen

³² Siehe z. B. L. PAULING und E. B. WILSON, Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill Book Co., New York 1935; J. E. LENNARD-JONES, Proc. Roy. Soc. 158 A, 280 (1937); C. A. COULSON, Proc. Roy. Soc. (A) 61, 115 (1941); H. EYRING, J. WALTER und G. E. KIMBALL, Quantum Chemistry, Wiley & Sons, Inc., New York 1944.

Es können nun beispielsweise die beiden durch Punktschraffierung angedeuteten Ladungswolken des Wasserstoff- und des Kohlenstoffatoms zur Überlappung gelangen und die beiden Bindungselektronen anstelle der alten Wolken (Abb. 4 a) gemeinsam die neue in Abb. 4 b angedeutete Ladungswolke annehmen, welche das Verschmelzungsprodukt der beiden atomaren Elektronenwolken darstellt. So entsteht eine Bindung zwischen dem betrachteten Kohlenstoff- und dem Wasserstoffatom.

In genau derselben Weise kommen die Bindungen zustande, welche das herausgegriffene Kohlenstoffatom mit den beiden benachbarten Kohlenstoffen der Kette bildet. Die durch kleine Kreise angedeutete Elektronenwolke des herausgegriffenen Kohlenstoffatoms verschmilzt mit der Ladungswolke des Elektrons eines andern Kohlenstoffatoms zu einer gemeinsamen, in Abb. 4 c angedeuteten neuen Wolke und das Analoge geschieht mit der durch Striche angedeuteten Ladungswolke, welche das dritte Valenzelektron des Atoms bildet. Auf diese Weise entsteht das in Abb. 3 a angedeutete Molekülgerüst miteinander verknüpfter Atome.

Zur Formung dieses Molekülgerüsts benötigt jedes Kohlenstoffatom der Polymethinkette drei seiner vier Valenzelektronen; die vierten Valenzelektronen der Kohlenstoffatome sowie drei weitere von den Stickstoffatomen an den beiden Enden der Polymethinkette herrührende, also insgesamt acht Elektronen, stehen im COULOMBSchen Feld des Molekülgerüsts; sie werden von den positiv geladenen Kohlenstoff- und Stickstoffatomen angezogen, stehen aber andererseits unter der abstoßenden Wirkung der in σ -Bindungen verwendeten Elektronen. Unter der Wirkung dieser COULOMBSchen Kräfte bilden die betrachteten locker gebundenen Elektronen (π -Elektronen) das erwähnte, in Abb. 3 b angedeutete Elektronengas.

Die Betrachtungsweisen der Quantentheorie erlauben nähere Aussagen über diese π -Elektronen zu gewinnen. Betrachten wir zunächst ein einzelnes Elektron, welches sich im elektrostatischen Feld des Molekülgerüsts befindet. Ein solches Elektron kann sich nur in ganz bestimmten Zuständen aufhalten; entweder bildet es eine Ladungswolke (Wolke 1 in Abb. 5), welche gegen die Molekülmitte hin besonders dicht ist (die zugehörige Elektronenwelle weist einen einzigen Wellenbauch auf), oder eine Wolke (Wolke 2 in Abb. 5), welche zwei Anhäufungsstellen negativer Elektrizität besitzt (die Elektronenwelle weist zwei Bäuche auf), oder Wolken mit drei und mehr Anhäufungsstellen (Wolken 3, 4 und 5 in Abb. 5).

Befindet sich das Elektron in dem Zustand, in welchem seine Ladungswolke eine einzige Anhäufungsstelle aufweist, so besitzt es besonders wenig Energie, es ist dies der stabilste der möglichen Zustände (Energieniveau 1 in Abb. 5). Um es in den Zu-

stand zu bringen, in welchem die Ladungswolke zwei Anhäufungsstellen besitzt, müssen wir dem Elektron eine ganz bestimmte Energie zuführen; das Energieniveau des zweiten Zustandes (Energieniveau 2) liegt um einen bestimmten Betrag höher als dasjenige des ersten Zustandes (Energieniveau 1). Die Niveaus der weiteren Zustände folgen sich in der in Abb. 5 angedeuteten Weise.

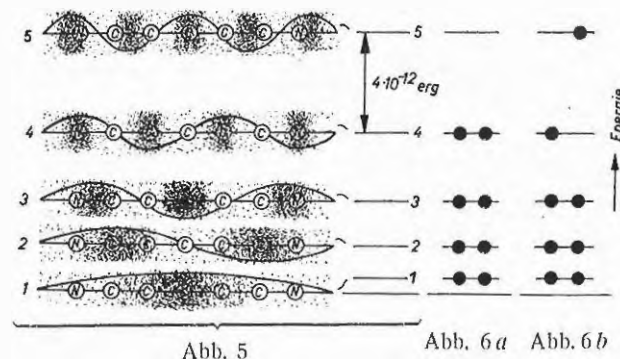


Abb. 5. Amidiniumion VIII a, VIII b

Ladungswolken eines π -Elektrons in verschiedenen Zuständen. Zugehörige Energieniveaus

Abb. 6. Amidiniumion VIII a, VIII b

- a) Normalzustand des Elektronengases. Die vier stabilsten Zustände sind durch je zwei Elektronen besetzt (jedes Elektron ist durch einen Punkt dargestellt)
b) Anregungszustand des Elektronengases

Die Lage dieser einzelnen Niveaus läßt sich berechnen unter Zugrundelegung der vereinfachenden Annahme, daß die potentielle Energie des betrachteten Elektrons entlang der gesamten Kette konstant sei²⁹. Man findet dann beispielsweise, daß der Energieunterschied zwischen dem vierten und fünften Niveau $4 \cdot 10^{-12}$ erg betrage.

Würden wir das ins Auge gefaßte einzelne Elektron in irgendeinem der betrachteten Zustände sich selbst überlassen, so würde es nach kurzer Zeit unter Abgabe von Energie nach außen in den stabilsten, energieärmsten Zustand übergehen und darin verbleiben.

Nun besteht das π -Elektronengas unseres Moleküls, wie gesagt, nicht aus einem einzigen Elektron, sondern aus insgesamt acht Elektronen. Nicht alle dieser acht Elektronen können sich gleichzeitig im stabilsten Zustand befinden; nach dem Prinzip von PAULI können vielmehr höchstens zwei Elektronen gleichzeitig dieselbe Gestalt der Ladungswolke annehmen. Im Normalzustand, dem energieärmsten, stabilsten Zustand des Moleküls, sind aus diesem Grunde die untersten vier Niveaus besetzt (Abb. 6 a). Das fünfte Niveau und die höheren in Abb. 6 nicht mehr dargestellten Niveaus sind leer.

Was tritt nun ein, wenn wir Licht auf ein solches Molekül auffallen lassen? Licht besitzt bekanntlich eine so merkwürdige Wellen - Partikel - Doppelnatur.

Licht der Wellenlänge λ verhält sich nach EINSTEIN wie ein Strom von Quanten der Energie

$$E = \frac{h c}{\lambda} \quad (1)$$

(h PLANCKSches Wirkungsquantum, c Lichtgeschwindigkeit)

Nach Gleichung (1) ergibt sich beispielsweise, daß Licht der Wellenlänge 8000 Å, also rotes Licht, aus Quanten besteht, von denen jedes die Energie $2 \cdot 10^{-12}$ erg besitzt. Licht der Wellenlänge 4000 Å, also violettes Licht, besteht aus Quanten der Energie $4 \cdot 10^{-12}$ erg und ultraviolettes Licht der Wellenlänge 2000 Å aus Quanten der Energie $9 \cdot 10^{-12}$ erg.

Wenn wir nun eine Lösung des betrachteten Farbsalzes mit Licht durchstrahlen, so können die Quanten beim Auftreffen auf die Amidiniumionen absorbiert werden. Wird ein Lichtquant von einem Ion absorbiert, so gibt es seine Energie an das Ion ab, wobei dasselbe vom Normalzustand in einen energiereichen, angeregten Zustand gebracht wird. Im betrachteten Fall kommt eine Anregung so zustande, daß ein Elektron des π -Elektronengases aus dem obersten besetzten Zustand, in welchem seine Ladungswolke vier Anhäufungsstellen besitzt, in den nächst energiereicheren Zustand mit fünf Anhäufungsstellen der Ladungswolke springt (Abb. 5 und Abb. 6 b).

Nach dem Postulat von BOHR kann nur ein solches Quant den betrachteten Elektronensprung bewirken, also absorbiert werden, das gerade die für den Sprung nötige Energie $4 \cdot 10^{-12}$ erg besitzt, welches also vom Molekül restlos verschluckt werden kann. Diese Energie $4 \cdot 10^{-12}$ erg besitzt ein Quant von violettem Licht, und wir müssen daher eine Absorptionsbande im violetten Spektralbereich erwarten, was tatsächlich zutrifft; die Lösung besitzt gelbgrüne Farbe, absorbiert, wird violett, die Komplementärfarbe von Gelbgrün. Der Grund, warum nicht eine scharfe Absorptionslinie, sondern eine breite Bande an der entsprechenden Stelle des Spektrums auftritt, liegt darin, daß gleichzeitig mit der Elektronenenergie noch die Rotations- und Schwingungsenergie des Moleküls geändert werden kann³³.

Nach dem Gesagten ist im betrachteten Fall das Auftreten sichtbarer Farbe verknüpft mit dem Vorhandensein eines π -Elektronengases. Organische Moleküle, welche kein π -Elektronengas besitzen, wie die gesättigten Kohlenwasserstoffe, sind farblos, denn die viel fester gebundenen σ -Elektronen können erst von energiereichen Quanten von Licht mit Wellenlänge unterhalb etwa 1500 Å angeregt werden.

Der Energieunterschied E zwischen dem höchsten besetzten und dem nächst höheren leeren Niveau des Elektronengases und damit die Wellenlänge λ_{max} des

Absorptionsmaximums läßt sich unter Zugrundelegung der oben erwähnten Modellvorstellungen allgemein berechnen in Abhängigkeit von der Länge L der Polymethinkette, über welche sich das Elektronengas streckt, und von der Zahl N von π -Elektronen, die dem Gas angehören. Man findet dabei den Ausdruck²⁹

$$1/\lambda_{max} = \frac{h}{8 m c} \frac{N+1}{L^2} \quad (2)$$

Darin sind h , m und c Naturkonstanten; h ist das PLANCKSche Wirkungsquantum, m die Masse des Elektrons und c die Lichtgeschwindigkeit. Bemerkenswerterweise hängt nach dieser Beziehung λ_{max} von L und N ab und von keinem weiteren für das Molekül charakteristischen Parameter. Die Größen L und N sind leicht aus der Strukturformel und den bekannten Bindungsabständen angebar.

Die Beziehung (2) kann beispielsweise zur Berechnung der Lage des Maximums der Absorptionsbande im Falle der eingangs erwähnten homologen Thiocarbozyaninfarbstoffe Va, Vb verwendet werden. Diese Farbstoffe sind ganz analog gebaut wie das Amidiniumion VIII a, VIII b, nur stehen an den beiden Stickstoffatomen etwas andere Substituenten. Diese beeinflussen den genauen Wert, welcher der Länge L zuzuschreiben ist, sind aber sonst unwesentlich. Es ergeben sich für die ersten paar Glieder theoretisch die in Abb. 2 a durch Pfeile angedeuteten Lagen der Absorptionsmaxima; die experimentell gefundenen Werte sind durch Punkte dargestellt.

Die gefundene Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zeigt vor allem, daß eine einfache theoretische Deutung gegeben werden kann für den interessanten experimentellen Befund, wonach sich bei Farbstoffen vom Typus der symmetrischen Polymethine die Bande beim Übergang von einem Vertreter zum nächst höheren stets um ca. 1000 Å nach längeren Wellen verschiebt.

Auf Grund des skizzierten π -Elektronengasmodells läßt sich leicht die Übergangswahrscheinlichkeit für den Sprung eines Elektrons von einem Zustand in einen andern und daraus die Intensität der entsprechenden Absorptionsbande berechnen³⁴. Als Maß für die Intensität ist es üblich, den f -Wert der Bande anzugeben, welcher definiert ist durch die Gleichung³⁵

$$f = 14,4 \cdot 10^{-20} \int_{\text{Bande}} k_{\nu} d\nu \quad (3)$$

(k_{ν} molekularer Extinktionskoeffizient, ν Frequenz in s^{-1})

Das Integral $\int_{\text{Bande}} k_{\nu} d\nu$ stellt die von der Extinktionskurve mit der Frequenzachse gebildete Fläche dar.

³⁴ H. KUHN, J. Chem. Physics 16, 840 (1948), 17, 1198 (1949).

³⁵ Bei genauerer Betrachtung ist der f -Wert noch Lösungsmittelabhängig. Neuere Arbeiten über den Einfluß des Lösungsmittels: R. S. MULLIKEN und C. A. RIEKE, Rep. Progr. Physics 8, 231 (1941); R. S. MULLIKEN, J. Chem. Physics 7, 14 (1939).

³³ Zur Deutung der Feinstruktur von Absorptionsbanden siehe das Übersichtsreferat von H. SPONER und E. TELLER, Rev. Mod. Physics 13, 75 (1941).

Durch Ausmessen dieser Fläche findet man im Falle der Farbstoffe *Va*, *Vb* die in Tab. 1, Kolonne 3, für

Tab. 1. Symmetrische Polymethine *Va*, *Vb*

<i>i</i>	<i>f</i> (theor)	<i>f</i> (exper)
2	1,4	1,2
3	1,8	1,2
4	2,3	1,6
5	2,7	1,9

verschiedene Werte von *i* (Zahl der Doppelbindungen, welche in einer Grenzstruktur entlang der Polymethinkette auftreten) angeführten *f*-Werte. Sie stehen mit den in Kolonne 2 zusammengestellten theoretischen Werten angenähert überein. Da der *f*-Wert eine sehr empfindliche, von Bande zu Bande stark wechselnde Größe ist, darf diese ungefähre Übereinstimmung als sehr erfreulich betrachtet werden.

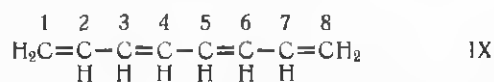
Eine ähnliche Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Werten von Lage und Intensität findet man auch bei andern Farbstoffen vom Typus der symmetrischen Polymethine^{29, 34}.

2. Farbstoffe mit einfachem, polyenartig gestörtem Elektronengas

a) Elektronenstruktur von Polyen und symmetrischem Polymethin im Normalzustand

Es fragt sich nun, wie die Absorption im Falle der zweiten wichtigen Gruppe von Farbstoffen, den unsymmetrischen Polymethinen und Polyenen, zustande kommt.

Das quantenmechanische Bild, das man sich in diesen Fällen zu entwerfen hat, ist ganz analog wie im Falle der symmetrischen Polymethine. Betrachten wir als Beispiel ein Polyen, das Octatetraen mit vier konjugierten Doppelbindungen:



Genau wie bei einem symmetrischen Polymethin finden wir hier ein Molekülgerüst (Abb. 7 *a*) und ein π -Elektronengas (Abb. 7 *b*), welches wie im Falle des

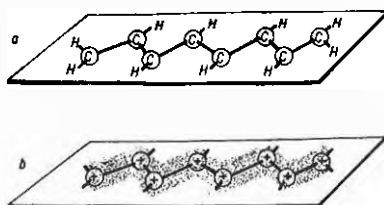


Abb. 7. Octatetraen IX

a) Molekülgerüst

b) π -Elektronengas (dem Molekülgerüst entlang sich erstreckend)

früher betrachteten Amidiniumions VIII *a*, VIII *b* aus acht Elektronen gebildet wird. Genau wie dort bilden zwei erste π -Elektronen eine Ladungswolke, deren Dichte gegen die Kettenmitte hin anwächst (Abb. 8 *a*), die weiteren Elektronen, zu je zweien, Ladungswolken mit zwei, drei und vier Anhäufungsstellen. Die Gesamtladungswolke der π -Elektronen, welche das Überlagerungsprodukt dieser vier Einzelwolken darstellt, besitzt eine Ladungsdichte, welche entlang der Kette in der in Abb. 8 *b* veranschaulichten Weise periodisch ab- und zunimmt und insgesamt vier Maxima und drei Minima besitzt. Einen analogen Verlauf der Gesamtladungsdichte finden wir beim Amidiniumion VIII *a*, VIII *b*.

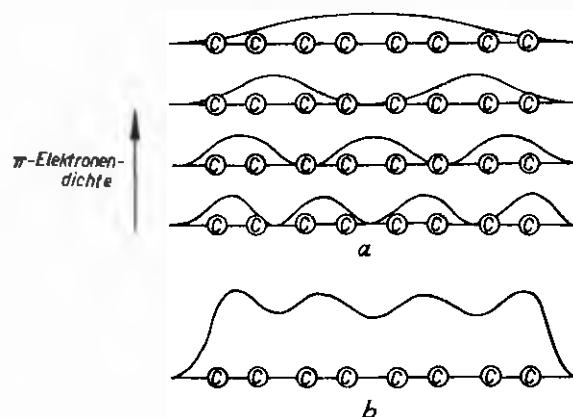


Abb. 8. Octatetraen IX

a) Ladungswolken der vier im Normalzustand des Moleküls besetzten π -Elektronenzustände. Verlauf der Ladungsdichte entlang der Molekülkette

b) Gesamtladungswolke der π -Elektronen (Überlagerungsprodukt der vier Einzelwolken). Ladungsdichte entlang der Molekülkette

Es besteht nun aber zwischen Octatetraen und Amidiniumion ein kleiner Unterschied, welcher die Lage der Absorptionsbande wesentlich beeinflusst: Beim Octatetraen enthält die Kette, über welche sich das Elektronengas erstreckt, ein Kettenglied mehr als beim Amidiniumion, nämlich acht statt sieben Atome (Abb. 9).

Wir erkennen aus Abb. 9, daß die sieben Kettenatome beim Amidiniumion abwechselungsweise an die Stellen der Maxima und Minima der Ladungswolke zu liegen kommen. Die Ladungsdichte der Elektronenwolke in der Mitte zwischen zwei aufeinanderfolgenden Atomen ist entlang der gesamten Kette gleich groß. Wir treffen eine Situation an, welche der Chemiker durch den Begriff der Mesomerie umschreibt. Er sagt mit Recht, daß sich das Amidiniumion in einem Zwischenzustand befinde, der zwischen den beiden Grenzstrukturen VIII *a* und VIII *b* liege, in welchen Einfach- und Doppelbindungen gegenseitig vertauscht sind. Es befinden sich nicht etwa zwischen

den Atomen 1 und 2, 3 und 4, 5 und 6 Einfachbindungen und zwischen den Atomen 2 und 3, 4 und 5, 6 und 7 Doppelbindungen, wie man es bei alleiniger Betrachtung der Grenzstruktur VIII a denken könnte, sondern alle diese Bindungen sind gleicher Art, die mittlere Dichte der die Bindung verursachenden π -Elektronen ist zwischen allen Atomen 1 bis 7 praktisch genommen gleich groß.

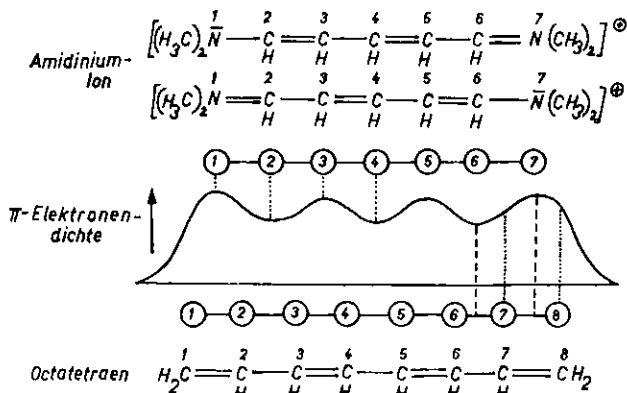


Abb. 9. Vergleich von Amidiniumion VIII a, VIII b (oben) und Polyen IX (unten). Die Dichte der Gesamtladungswolke der π -Elektronen (Mitte; siehe auch Abb. 8) besitzt in beiden Fällen denselben Verlauf entlang der Kette; sie nimmt periodisch ab und zu und besitzt vier Maxima und drei Minima

Amidiniumion: Kettenatome sitzen an Stellen, an welchen die Ladungswolke ihre Maxima und Minima aufweist. Mittlere Ladungsdichte zwischen aufeinanderfolgenden Atomen entlang der gesamten Kette gleich groß, daher gleichartige Bindungen zwischen allen aufeinanderfolgenden Atomen 1 bis 7 (Mesomerie zwischen VIII a und VIII b)

Octatetraen: Kettenatome sitzen an Stellen, an welchen die Ladungswolke weder ein Maximum noch ein Minimum aufweist. Ladungsdichte zwischen Atomen 1 und 2, 3 und 4, 5 und 6, 7 und 8 größer als zwischen Atomen 2 und 3, 4 und 5, 6 und 7, daher Wechsel von «Einfachbindungen» und «Doppelbindungen» entlang der Kette

Beim Polyen IX erstreckt sich die gleichgestaltete Ladungswolke über acht statt sieben Atome; die Atome kommen jetzt nicht mehr unter die Maxima bzw. die Minima der Ladungswolke zu liegen (es ist ein Atom überschüssig), sondern sie sind in der in Abb. 9 unten angedeuteten Weise angeordnet. Die Maxima der Ladungsdichte liegen zwischen den Atomen 1 und 2, 3 und 4, 5 und 6, 7 und 8 und die Minima zwischen den Atomen 2 und 3, 4 und 5, 6 und 7. Wir finden also nicht mehr wie beim symmetrischen Polymethin gleichartige Bindungen entlang der Kette; die die Bindungen verursachenden π -Elektronen sind zwischen den Atomen 1 und 2, 3 und 4, 5 und 6, 7 und 8 konzentriert. Wir können verstehen, warum der Chemiker zwischen den eben genannten Atumpaaren Doppelbindungen und zwischen den Atomen 2 und 3, 4 und 5, 6 und 7 Einfachbindungen schreibt, um den Unterschied im Charakter dieser Bindungen auszudrücken.

b) Lichtabsorption von Farbstoffen

mit polyenartig gestörtem Elektronengas

Die geänderten Verhältnisse beim Polyen gegenüber dem symmetrischen Polymethin, das etwas andere COULOMBSche Feld, in welchem sich die π -Elektronen befinden, führt nun zu einer Verschiebung der Energieniveaus der einzelnen Elektronenzustände. Es zeigt sich, daß die beim symmetrischen Polymethin für die Ermittlung der Anregungsenergie zulässige Modellvorstellung, wonach die potentielle Energie entlang der Kette als konstant betrachtet werden dürfe, hier unzureichend ist. Wir können daher im Fall der Polyene von einem gestörten Elektronengas sprechen.

Die Störung dieses Gases läßt sich berücksichtigen^{34, 36, 37} und man findet dann für die Wellenlänge λ_{max} des Absorptionsmaximums den Ausdruck

$$1/\lambda_{max} = \frac{V_0}{h c} \left(1 - \frac{1}{N}\right) + \frac{h}{8 m c} \frac{N+1}{L^2}. \quad (4)$$

Darin ist V_0 ein Störungsparameter. Wenn wir diesen Störungsparameter gleich null setzen, so geht die Beziehung (4) in die für symmetrische Polymethine charakteristische Gleichung (2) über.

In Abb. 2 c sind durch Pfeile die nach Gleichung (4) für verschiedene Werte von j und für den Wert $V_0 = 2$ eV theoretisch folgenden λ_{max} -Werte dargestellt. Die Punkte geben die experimentell gefundenen Lagen der Hauptmaxima der bekannten Polyene an.

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zeigt vor allem, daß durch die Berücksichtigung der Störung des Elektronengases die beobachtete Konvergenz von λ_{max} mit wachsender Zahl j konjugierter Doppelbindungen theoretisch gedeutet werden kann.

Es läßt sich leicht näher begründen^{34, 37}, daß durch Anbringen von auxochromen Gruppen an ein polyenartiges System das Elektronengas entstört, der Störungsparameter V_0 also verkleinert werden kann. Eine Verkleinerung von V_0 ist nach Gleichung (4) verknüpft mit einer Vergrößerung von λ_{max} , also einer Verschiebung der Absorptionsbande nach längeren Wellen. Es muß also erwartet werden, daß durch Anbringen von auxochromen Gruppen an ein polyenartiges System eine bathochrome Farbverschiebung eintritt. Genau dieses Verhalten wird experimentell festgestellt und bildet den Inhalt der in Abschnitt A besprochenen empirischen Farbgeregeln, welche somit theoretisch gedeutet werden können.

Die eingangs betrachteten Anhydrobasen VI a, VI b sind noch wenig entstört; die Konvergenz der λ_{max} -Werte mit wachsender Zahl j ist daher noch recht ausgeprägt. Der Störungsparameter V_0 muß hier 1 eV gesetzt werden; mit diesem Wert ergeben

³⁶ H. KUHN, *Chimia* 2, 11 (1948).

³⁷ H. KUHN, *Z. Elektrochem.* 53, 165 (1949).

Man erkennt qualitativ, daß das Energieniveau des Zustandes mit der Ladungswolke mit vier Anhäufungsstellen durch die Einführung des Stickstoffatoms anstelle der CH-Gruppe praktisch genommen nicht verändert wird, indem ja die Ladungswolke in der Umgebung des Atoms Nr. 4 die Dichte null besitzt (Abb. 10).

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 elektronegativere, also elektronenhungrigere Stickstoffatom ersetzt wird, so tritt ein Gewinn an COULOMBScher Energie ein und das hat zur Folge, daß das zugehörige Energieniveau tiefer zu liegen kommt (Abb. 10). Die Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten und dem nächst höheren leeren Niveau nimmt also ab, was einer Verschiebung der Absorptionsbande nach längeren Wellen hin entspricht.

Überträgt man diese Überlegungen auf das nächst höhere homologe symmetrische Polymethin und fragt hier wiederum, was der Ersatz der zentralen CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom zur Folge haben wird, so findet man, wie aus Abb. 11 sofort ersichtlich ist, daß in diesem Fall gerade der umgekehrte Effekt erwartet werden muß: das oberste im Normalzustand besetzte Niveau kommt nach Einführung des Stickstoffatoms tiefer zu liegen, während das nächst höhere Niveau unverändert bleibt; der Abstand zwischen den beiden Energieniveaus nimmt zu, was eine Verschiebung der Bande nach kürzeren Wellen zur Folge haben muß.

Ganz allgemein müssen wir 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 auf-

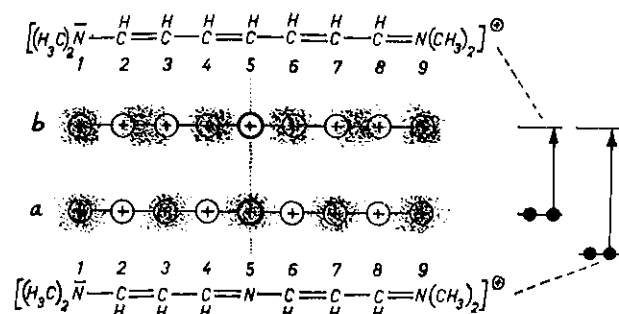
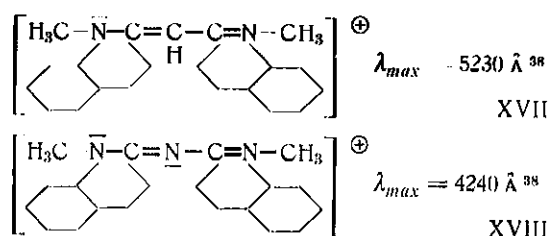


Abb. 11. Symmetrisches Polymethin und Azaderivat, bei welchem die mittlere CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt ist. Fall $j = 4$. Der Ersatz der CH-Gruppe durch ein N-Atom führt zu einer Stabilisierung des Normalzustandes (nicht aber des angeregten Zustandes) und daher zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximums nach kürzeren Wellen

treten) eine ungerade Zahl, und eine Verschiebung nach kürzeren Wellen, wenn j eine gerade Zahl ist. Die quantitative Betrachtung zeigt ferner, daß der Betrag der zu erwartenden Verschiebung nach längeren bzw. kürzeren Wellen praktisch genommen unabhängig ist von der Länge der mesomeren Kette und einen Wert der ungefähren Größe 1000 Å besitzt.

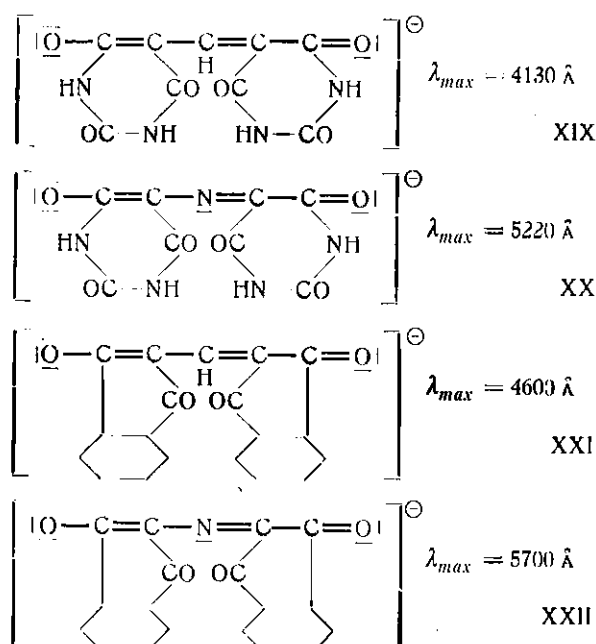
Der Vergleich mit der Erfahrung zeigt nun, daß sich diese Erwartungen sehr schön bestätigen.

Ersetzen wir im symmetrischen Cyanin XVII,



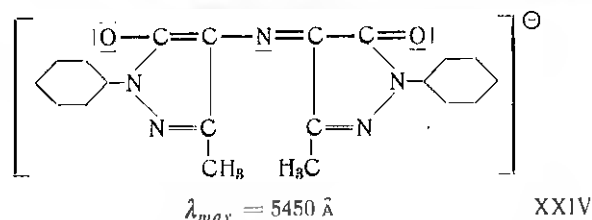
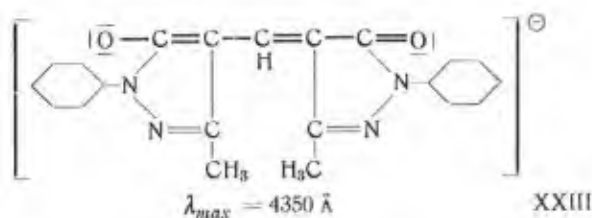
in welchem $j = 2$ ist, die zentrale CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom, so erhalten wir das Azacyanin XVIII. Wie zu erwarten, tritt nach den Untersuchungen von FISHER und HAMER eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach kürzeren Wellen auf. Die Verschiebung beträgt 990 Å.

In den folgenden vor kurzer Zeit von SCHWARZENBACH und GYSLING³⁹ untersuchten Fällen mit $j = 3$ wird umgekehrt beim Übergang zu den Azakörpern die erwartete Verschiebung nach längeren Wellen festgestellt.



³⁸ N. I. FISHER und F. M. HAMER, J. Chem. Soc. 1937, 907; F. M. HAMER, J. Chem. Soc. 125, 1348 (1924).

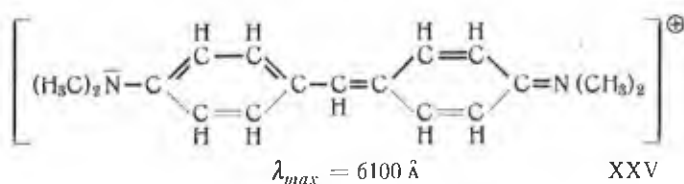
³⁹ G. SCHWARZENBACH und H. GYSLING, Helv. Chim. Acta 32, 1314, 1484 (1949).



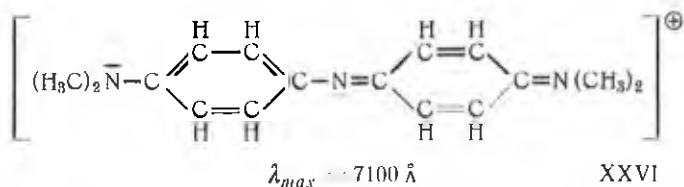
Im ersten Fall (Übergang vom Methin XIX zum Azin XX) beträgt die Verschiebung 1090 Å, im zweiten Fall (Übergang von XXI zu XXII) und ebenso im dritten Fall (Übergang von XXIII zu XXIV) beträgt sie 1100 Å.

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 bekannt⁴⁰, von denen hier nur wenige Beispiele herausgegriffen seien⁴¹.

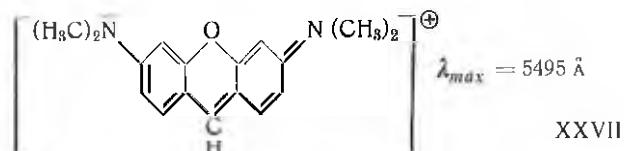
Gehen wir von MICHLERS Hydrolblau XXV (einem Diphenylmethanfarbstoff)



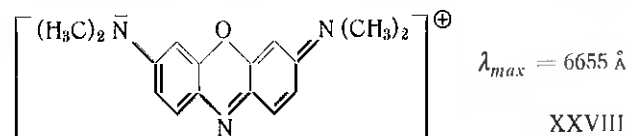
zu BINDSCHEDELEERS Grün XXVI (einem Indamin)



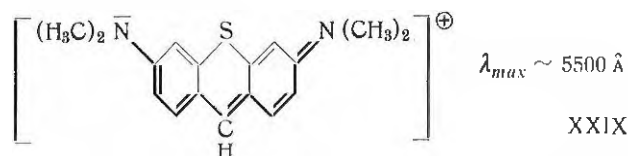
über, so finden wir, wie zu erwarten, eine Verschiebung nach längeren Wellen. Der Betrag der Verschiebung ist ca. 1000 Å. Beim Übergang von Pyronin G XXVII (einem Xanthenfarbstoff)



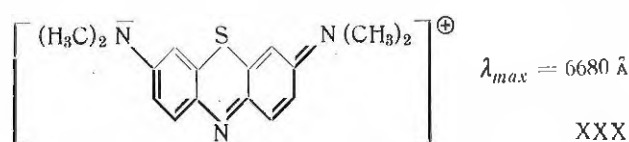
zu Capriblau XXVIII (dem entsprechenden Oxazin)



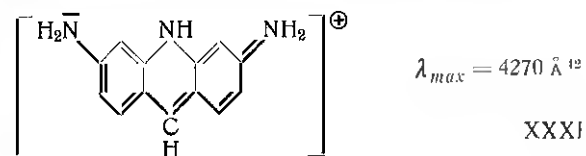
verschiebt sich die Bande um 1160 Å nach längeren Wellen; beim Übergang von Methylenrot XXIX (einem Thiopyronin)



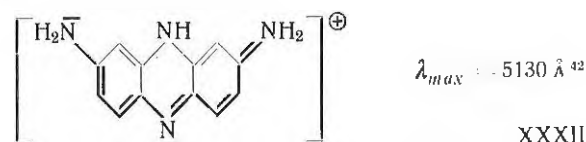
zu Methylenblau XXX (dem entsprechenden Thiazin)



tritt eine bathochrome Verschiebung um ca. 1200 Å auf und beim Übergang von Proflavin XXXI



zum Azaderivat XXXII



eine entsprechende Verschiebung um 860 Å.

Für den Fall $j = 6$ muß beim Übergang zum Azakörper wiederum eine Verschiebung der Bande nach kürzeren Wellenlängen erwartet werden. Aus den folgenden (aus Arbeiten von SCHWARZENBACH und WEBER⁴³ bzw. von WIZINGER⁴⁴ entnommenen) Beispielen geht hervor, daß dies tatsächlich zutrifft.

⁴⁰ G. N. LEWIS (Amer. Chem. 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.

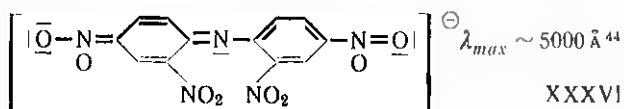
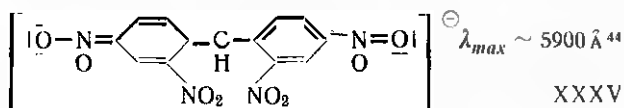
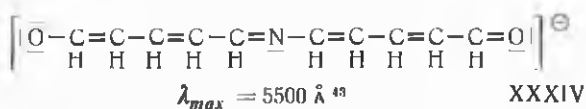
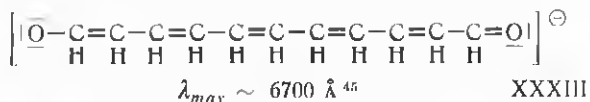
⁴¹ Die angegebenen λ_{max} -Werte sind entnommen z. T. aus L. G. S. BROOKER (zit. ²⁰) und z. T. aus G. SCHULZ, Farbstofftabellen, Bd. I, Leipzig 1931. Sie beziehen sich auf wäßrige Lösungen.

⁴² M. J. S. DEWAR, The Electronic Theory of Organic Chemistry, Oxford 1949, S. 309.

⁴³ G. SCHWARZENBACH und R. WEBER, Helv. Chim. Acta **25**, 1628 (1942); G. SCHWARZENBACH, K. LUTZ und E. FELDNER, Helv. Chim. Acta **27**, 576 (1944).

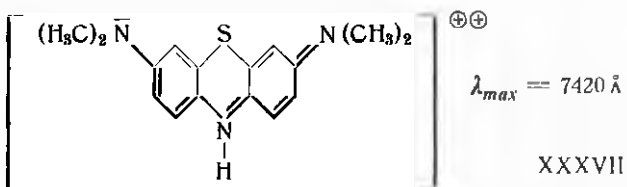
⁴⁴ R. WIZINGER, J. prakt. Chem. **157**, 129 (1941); siehe p. 144.

Im ersten Fall (Übergang von XXXIII zu XXXIV) beträgt die Verschiebung ca. 1200 Å, im zweiten Fall (Übergang von XXXV zu XXXVI) ca. 900 Å.



Die erwähnten mit der Einführung eines Heteroatoms verknüpften Verschiebungen des Absorptionsmaximums müssen offenbar in verstärktem Maße in Erscheinung treten, wenn die $-\text{CH}=-$ Gruppe statt durch den elektronenhungrigen Rest $-\text{N}=-$ durch die

noch stärker elektronenanziehende Gruppe $-\text{NH}^+=$ ersetzt wird. Dies wurde von LEWIS und BIGEISEN⁴⁶ auch tatsächlich beobachtet, und zwar im Falle des Ions



welches aus Methylrot XXIX entstanden gedacht werden kann, durch Ersatz der mittleren $-\text{CH}=-$

Gruppe durch die Gruppe $-\text{NH}^+=$. Es entsteht aus Methylblau in stark saurer Lösung, indem sich ein Proton an das mittlere Stickstoffatom anlagert. Das Absorptionsmaximum dieses Produkts ist gegenüber demjenigen von Methylblau um 740 Å und gegenüber demjenigen von Methylrot um etwa 1900 Å nach längeren Wellen verschoben.

⁴⁵ Das Ion XXXIII ist nicht untersucht worden; dagegen wurde im Falle des niedrigeren Homologen $[\text{O}=(\text{CH})_8-\text{O}]^-$ festgestellt⁴³, daß das Maximum bei 3700 Å liege. Nach der im Anschluß an Formel Va, Vb erwähnten empirischen Regel kann geschlossen werden, daß das Maximum von XXXIII gegenüber demjenigen des betrachteten niedrigeren Homologen um etwa 3000 Å nach längeren Wellen verschoben sein wird, also ungefähr bei 6700 Å liegen dürfte.

⁴⁶ G. N. LEWIS und J. BIGEISEN, Amer. Chem. Soc. **65**, 1144 (1943).

4. Farbstoffe mit ringförmig geschlossenem Elektronengas

Wir haben uns im vorangehenden auf die Betrachtung von Elektronengasen beschränkt, welche einer offenen Kette entlang sich erstreckten. Die Porphyrinkörper und Phtalocyanine enthalten ein ringförmig geschlossenes Elektronengas (Abb. 12). Ein solches

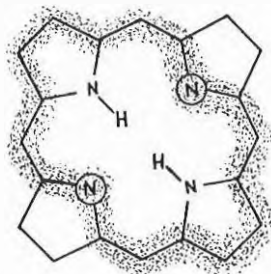
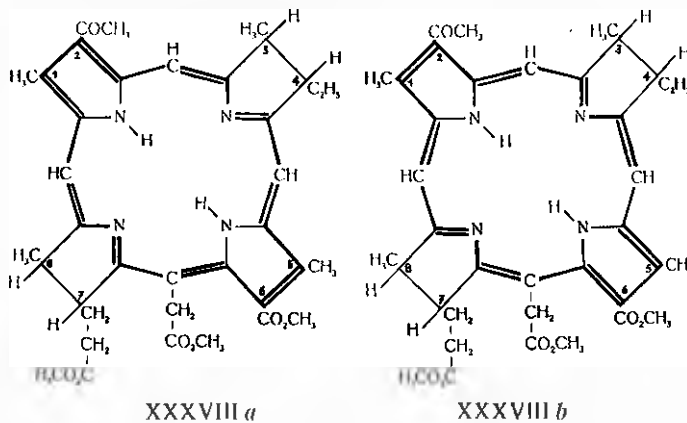


Abb. 12. Bakterio-chlorin- e_8 -trimethylester XXXVIII a, XXXVIII b mit ringförmig geschlossenem Elektronengas

Gas kann in ganz analoger Weise quantenmechanisch behandelt werden wie das offene Elektronengas. Betrachten wir als besonders einfaches Beispiel Bakteriochlorophyll oder ein Derivat dieser Verbindung, etwa den Bakteriochlorin- e_8 -trimethylester, welcher als Zwischenzustand aufzufassen ist, der zwischen den beiden Grenzstrukturen



steht⁴⁷. Die insgesamt achtzehn π -Elektronen der kräftig dargestellten Doppelbindungen bilden die in Abb. 12 angedeutete Gesamtladungswolke. Diese stellt das Überlagerungsprodukt bestimmter gestalteter Einzelwolken dar, welche von den achtzehn π -Elektronen gebildet werden. Wir beschränken uns hier auf die Betrachtung der Wolken, welche von den vier Elektronen gebildet werden, die sich in den beiden energiereichsten im Normalzustand des Moleküls besetzten Elektronenzuständen aufhalten. Diese Wolken besitzen die Gestalten a und b (Abb. 13) mit acht Anhäufungsstellen.

⁴⁷ H. MITTENZWEI, Z. physiol. Chem. **275**, 93 (1942). Herrn Professor A. STOLL, Sandoz AG., Basel, danke ich für wertvolle Hinweise auf neuere Arbeiten auf diesem Gebiet.

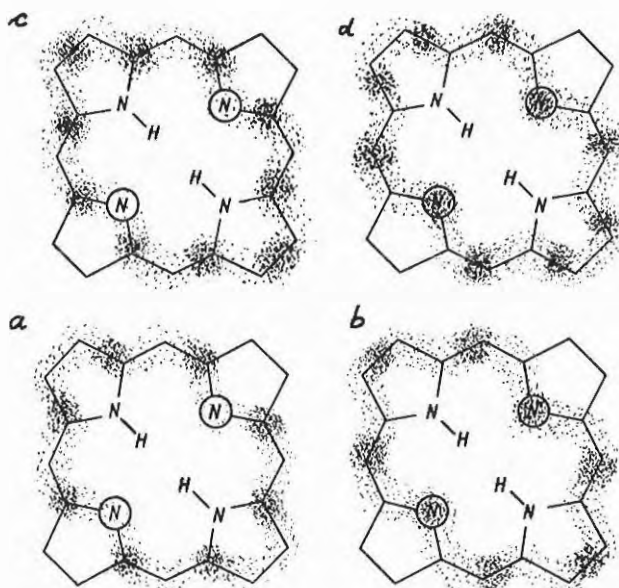


Abb. 13. Bakterio-chlorin- e_6 -trimethylester XXXVIII a, XXXVIII b

a und b: Ladungswolken der Elektronen in den beiden energiereichsten, im Normalzustand des Moleküls besetzten Zuständen

c und d: Ladungswolken der Elektronen in den beiden nächst energiereicheren, im Normalzustand des Moleküls leeren Zuständen



Abb. 14. Energieniveaus der Elektronenzustände a, b, c und d (Abb. 13). Die auftretenden Absorptionsbanden des Moleküls sind verknüpft mit Sprüngen von Elektronen aus den besetzten Zuständen a und b nach den im Normalzustand des Moleküls leeren Zuständen c und d

Trotzdem die Zustände a und b dieselbe Zahl von Anhäufungsstellen besitzen, unterscheiden sie sich in ihrer Stabilität. Das Energieniveau von b liegt tiefer als dasjenige von a (Abb. 14), und zwar aus folgendem Grund: Die Ladungswolke des Zustandes a besitzt in der Umgebung der beiden elektronegativen Stickstoffatome (in Abb. 13 umkreist dargestellt) die Dichte null. Im Falle des Zustandes b ist die Ladungswolke dagegen in der Umgebung der beiden Stickstoffatome gerade besonders konzentriert, was aus den in Abschnitt 3 erwähnten Gründen ein Gewinn an COULOMBScher Energie und damit eine Stabilisierung dieses Zustandes zur Folge hat.

Durch Einwirkung von Licht kann ein Elektron, welches sich in einem der betrachteten Zustände a oder b befindet, in einen energiereicheren Zustand übergehen, entweder in den Zustand c oder den Zustand d (Abb. 13). In den beiden Zuständen c und d besitzt die Ladungswolke zehn Anhäufungsstellen. Aus den im Falle der Zustände a und b erwähnten Gründen liegt das Energieniveau des Zustandes d etwas tiefer als dasjenige des Zustandes c (Abb. 14).

Es kann nun ein Elektron entweder aus dem Zustand a nach dem Zustande c oder aus a nach d oder aus b nach c oder aus b nach d springen (Abb. 14). Diesen vier Übergangsmöglichkeiten entsprechend, haben wir vier Absorptionsbanden zu erwarten. Zwei dieser Banden fallen zusammen; es müßten also noch drei Banden unterschieden werden können, welche, wie die quantitative Betrachtung zeigt, bei etwa 4000 Å, 6000 Å und 8000 Å liegen sollten⁴⁸. Die f-Werte der drei Banden berechnen sich nach einer gemeinsam mit Dr. H. FEHR durchgeführten, noch unveröffentlichten Arbeit zu 1,0 (Bande bei 4000 Å), 0,6 (Bande bei 6000 Å) und 1,3 (Bande bei 8000 Å); es ist also zu erwarten, daß die mittlere Bande die kleinste und die langwellige die größte Intensität besitzt.

Tatsächlich lassen sich nun bei allen untersuchten Körpern vom Typus des Bakteriochlorophylls deutlich drei kräftige Absorptionsbanden unterscheiden, die in bezug auf Lage und Intensität mit den theoretisch erwarteten Banden angenähert in Übereinstimmung stehen. Sie liegen im Falle von Bakteriochlorin- e_6 -trimethylester (in Dioxan bzw. Tetrachlorkohlenstoff) bei 3690 Å, 5200 Å und 7800 Å⁴⁹ und im Falle von Bakteriochlorophyll (in Methanol) bei 4000 Å, 6050 Å und 7700 Å^{50, 51} (Abb. 15).

Während längerer Zeit war die Frage ungeklärt, ob die in den Blutporphyrinen fehlenden vier Wasserstoffatome an den Stellen 3 und 4, 7 und 8 oder an den Stellen 5 und 6, 7 und 8 im Bakteriochlorophyllgerüst gebunden seien⁵². Es wurde dann

⁴⁸ Nach dem Gesagten hängt die Lage der drei zu erwartenden Banden von der Größe der elektronenanziehenden Wirkung der beiden Stickstoffatome ab, über welche sich das Elektronengas erstreckt. Die Größe der elektronenanziehenden Wirkung eines herausgegriffenen Atoms wird aber durch die Natur der benachbarten Atome merkbar beeinflusst (vgl. das bei der Besprechung des Farbstoffs XXXVII Gesagte). Es spielt daher für die Lage der Absorptionsmaxima von Bakteriochlorophyllderivaten eine gewisse Rolle, ob im Zentrum des Ringsystems, also in unmittelbarer Umgebung der beiden Stickstoffatome, ein Magnesiumatom sitzt (Bakteriochlorophyll), oder ob dieses Magnesiumatom durch zwei Wasserstoffatome ersetzt ist (Bakteriochlorine). In der hier skizzierten Betrachtung ist dieser Einfluß vernachlässigt; er soll aber in einer in Vorbereitung befindlichen Arbeit mitberücksichtigt werden.

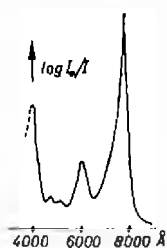
⁴⁹ A. STERN und F. PRUCKNER, Z. physik. Chem. (A) **185**, 140 (1939); F. PRUCKNER, Z. physik. Chem. (A) **187**, 257 (1940).

⁵⁰ C. S. FRENCH, J. Gen. Physiol. **21**, 71 (1937).

⁵¹ Weitere zwischen den betrachteten Maxima auftretende Banden besitzen nur geringe Intensität. Sie entsprechen Übergängen in höhere Schwingungsniveaus und sind offenbar keinen neuen Elektronensprüngen zuzuordnen (vgl. E. RABINOWITCH, Rev. Mod. Physics **16**, 226 (1944)).

⁵² Siehe z. B. H. FISCHER und H. ORTH, Die Chemie des Pyrrols, Leipzig 1940, Bd. II/2, S. 309; H. FISCHER und H. MITTENZWEI, Ann. Physik **545**, 154 (1940); H. MITTENZWEI, Z. physiol. Chem. **253**, 36 (1938).

von MITTENZWEI⁴⁷ auf chemischem Wege gezeigt, daß die erste der beiden möglichen Strukturen verwirklicht sei. Zu demselben Ergebnis gelangt man durch Vergleich des gemessenen Absorptionsspektrums von Bakteriochlorophyll mit demjenigen, welches theoretisch unter Zugrunde-



legung der einen bzw. der andern dieser Annahmen erwartet wird.

Abb. 15. Absorptionsspektrum von Bakteriochlorophyll nach FRENCH

Unter der Voraussetzung, daß die Wasserstoffatome an den Stellen 3 und 4, 7 und 8 sitzen, ergibt sich die erwähnte sehr befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Wird anderseits die Annahme zugrunde gelegt, daß die Stellen 5 und 6, 7 und 8 hydriert seien, so folgt theoretisch, daß drei Banden bei etwa 5000 Å, 6000 Å bzw. 7000 Å auftreten sollten, von denen die mittlere etwa doppelt so große Intensität besitzen müßte wie die beiden andern. Dieses Ergebnis steht mit dem Experiment in Widerspruch, was darauf hindeutet, daß diese letztere Annahme offenbar als unzutreffend betrachtet werden muß.

Zusatz bei der Korrektur: Nach einer inzwischen erfolgten Privatmitteilung von Herrn Professor M. C. CALVIN wurde vor kurzem in Berkeley ein Tetraphenyl-tetrahydro-porphin synthetisiert, bei welchem nicht entschieden worden ist, ob die vier zusätzlichen Wasserstoffatome an den Stellen 3, 4, 7, 8 oder an den Stellen 5, 6, 7, 8 im Porphingerüst angelagert seien, ob es sich also um ein Analogon zum Bakteriochlorophyll oder zu dem eben betrachteten Isomeren handle. Das Absorptionsspektrum der von CALVIN und Mitarbeitern untersuchten Substanz weist nun gerade die charakteristischen Merkmale auf, welche nach den oben stehenden Betrachtungen dem Spektrum des 5,6,7,8-Tetrahydroprodukts zukommen sollten, und unterscheidet sich also grundsätzlich von demjenigen der übrigen Tetrahydro-porphine. Wir dürfen daraus schließen, daß diese Substanz offenbar den ersten bisher bekanntgewordenen Vertreter der 5,6,7,8-Tetrahydroporphinderivate darstellt.

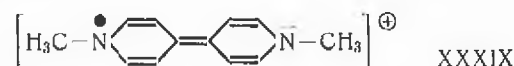
5. Farbstoffe mit verzweigtem Elektronengas

Viele der im vorangehenden betrachteten Farbstoffe sind in Wirklichkeit komplizierter gebaut, als es für eine erste rohe Modellbetrachtung angenommen wurde. Das MICHLERSche Hydrolblau XXV beispielsweise besteht nicht, wie das im vorangehenden vereinfachend angenommen wurde, aus einem unverzweigten Elektronengas, welches sich entlang den

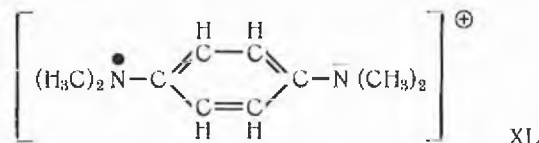
in der Formel kräftig dargestellten Bindungen erstreckt. Vielmehr gehören die π -Elektronen der beiden in XXV schwach angedeuteten Doppelbindungen dem Elektronengas ebenfalls an; die Ladungswolke erstreckt sich demgemäß in Wirklichkeit über beide Äste der Benzolringe; sie besitzt also eine verzweigte Gestalt. In ähnlicher Weise verzweigte Elektronengase treffen wir auch bei den Farbstoffen X bis XV, XVII bis XXXII, XXXV bis XXXVII an.

Die verfeinerte Behandlung verzweigter Elektronengase ist erst in einer beschränkten Anzahl von Fällen durchgeführt worden⁵³. Es konnte dabei eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment festgestellt werden. Die verwendete Modellbetrachtung bewährte sich insbesondere auch in Fällen, in welchen sich die vereinfachte Betrachtung als nicht verzweigtes Gas als unzureichend erwies.

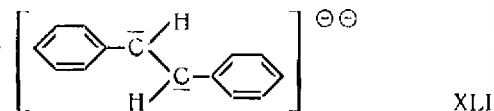
Im Falle von Dipyridylviolett mit dem Radikalkation



ergibt sich für die Wellenlänge des Absorptionsmaximums theoretisch der Wert 5400 Å, experimentell der Betrag 5820 Å. WURSTERS Blau, ein Radikal mit dem Kation



absorbiert maximal bei 6240 Å; der auf Grund des verzweigten Elektronengasmodells zu erwartende Wert ist 6600 Å. Im Falle des Anions von Stilbendinatium



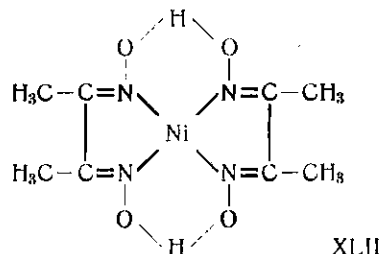
(welches aus Stilben und Natrium gebildet wird, indem zwei Natriumatome ihre Außenelektronen an das Elektronengas von Stilben abgeben) ergibt sich für die Wellenlänge des Absorptionsmaximums theoretisch der Wert 5740 Å, experimentell ungefähr der Betrag 5700 Å.

In Abschnitt 1 wurde gezeigt, daß im Falle unverzweigter Elektronengase nur dann Absorption bei langen Wellen (tiefe Farbe) auftritt, wenn das Elektronengas genügende Ausdehnung besitzt. Ganz im Gegensatz dazu läßt sich im Falle verzweigter Elektronengase theoretisch voraussehen, daß es durch geeignete Wahl der Verzweigungsart möglich sein muß, schon relativ kleine, bei großen Wellenlängen

⁵³ H. KUHN, Helv. Chim. Acta **32**, 2247 (1949).

absorbierende Moleküle zu erhalten. Einige solche interessante relativ kleine tieffarbige Moleküle mit verzweigtem Elektronengas sind bekannt: das Azulen, das Fulven, das WURSTERSche Blau usw.

Wahrscheinlich kommt auch die Farbe gewisser Metallkomplexe wie Nickeldimethylglyoxim



durch das Vorhandensein eines verzweigten Elektronengases zustande, dessen Ladungswolke sich im betrachteten Beispiel über die mit kräftigen Strichen verbundene Kette von Atomen erstreckt⁵⁴.

Zusammenfassend erkennen wir, daß die Lichtabsorption in der überwiegenden Mehrzahl farbiger organischer Stoffe verknüpft ist mit dem Vorhandensein eines über eine Anzahl von Atomen sich erstreckenden Elektronengases.

In einer ersten Gruppe farbiger Körper erstreckt sich das Gas linear entlang einer Kette von Atomen. Dies ist der Fall bei Cyaninen, Oxanolen, Polyenen und bei roher Betrachtung in der Mehrzahl der übrigen Farbstoffe, etwa den Anthocyanen, Stilben- und Azofarbstoffen, Diphenylpolyenen, Triphenylmethanfarbstoffen, Indophenolen, Indaminen, Rhodaminen, Thiazinen usw.

Eine zweite Gruppe farbiger Körper enthält ein ringförmig geschlossenes Elektronengas. Ein solches Gas besitzen Bakteriochlorophyll und bei roher Betrachtung die übrigen Porphyrine, Phtalocyanine und Acene.

Einer dritten Gruppe von Farbstoffen mit verzweigtem Elektronengas gehören bei verfeinerter Betrachtung die Mehrzahl der in der ersten und zweiten Gruppe erwähnten Körper an, ferner etwa die Metall-Ketyle, das Triphenylmethylradikal usw.

⁵⁴ Auf Grund der skizzierten Modellvorstellung folgt im Falle von Nickeldimethylglyoxim, daß die langwellige Absorptionsbande ungefähr in dem Bereich des sichtbaren Spektrums erwartet werden muß, wo eine Absorption tatsächlich stattfindet und zur roten Farbe des Komplexes Anlaß gibt.

⁵⁵ Siehe z. B. W. KUHN, Z. physik. Chem. (B) 31, 23 (1936); W. KUHN in K. FREUDENBERG, Stereochemie, Franz Deuticke, Leipzig / Wien 1933.

⁵⁶ W. KUHN, Helv. Chim. Acta 31, 1780 (1948).

⁵⁷ G. N. LEWIS und M. CALVIN, Chem. Rev. 25, 237 (1939); G. E. K. BRANCH und M. CALVIN, The Theory of Organic Chemistry, Prentice-Hall, Inc., New York 1941; G. N. LEWIS und J. BIGELEISEN, Amer. Chem. Soc. 65, 2107 (1943).

⁵⁸ Andere Modelle auf klassischer Grundlage wurden von D. RADULESCU, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2223 (1931),

Zu einer vierten Gruppe können schließlich nur wenig intensiv farbige Stoffe von besonderem Bau zusammengefaßt werden, welche hier nicht näher betrachtet wurden, nämlich etwa die Ketene, die aliphatischen Nitrosoverbindungen usw.

C. Deutung der Lichtabsorption unter Zugrundelegung anderer Modellvorstellungen

Im vorangehenden wurde die Lichtabsorption organischer Farbstoffe von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus betrachtet, demjenigen des Elektronengasmodells. Es gibt andere mögliche Wege, welche zur Deutung der Lichtabsorption organischer Stoffe eingeschlagen worden sind und welche hier nur kurz erwähnt werden sollen.

Ein erster Weg, welcher sich von der klassischen MAXWELLSchen Lichttheorie aus entwickelt hat, geht aus von der Vorstellung, daß die Elektronen der Moleküle als miteinander gekoppelte lineare Oszillatoren betrachtet werden können, welche mit dem elektrischen Feld der Lichtwelle in Wechselwirkung treten. Dieser Weg ist mit größtem Erfolg von W. KUHN beschritten worden, zuerst zur modellmäßigen Deutung der optischen Aktivität⁵⁵ und in neuerer Zeit zur Behandlung der Lichtabsorption der Polyene⁵⁶. Ebenso haben LEWIS und CALVIN⁵⁷ das Oszillatorenmodell ihren Betrachtungen über die Lichtabsorption von Farbstoffen zugrunde gelegt⁵⁸.

Ein zweiter Weg nahm seinen Ausgang von der Theorie der kovalenten chemischen Bindung. In der Ausarbeitung dieser Theorie wurden insbesondere zwei quantenmechanische Näherungsverfahren entwickelt, die «bond orbital»-Methode und die «molecular orbital»-Methode. Diese Methoden wurden dann insbesondere von SKLAR⁵⁹, FÖRSTER⁶⁰, PAULING⁶¹, MULLIKEN⁶² und LONDON⁶³ auf das Problem der Lichtabsorption übertragen. Es zeigten sich dabei aber größere Schwierigkeiten, so daß nur wenige organische Moleküle (wie Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Diphenyl, Butadien, Fulven, Azulen) und keine eigentlichen Farbstoffe mit befriedigendem Ergebnis behandelt werden konnten.

und A. HENRICI, Z. physik. Chem. (B) 47, 93 (1940), aufgestellt.

⁵⁹ A. L. SKLAR, J. Chem. Physics 5, 669 (1937), 10, 508, 521 (1942); M. GOEPPERT-MAYER und A. L. SKLAR, J. Chem. Physics 6, 645 (1938); K. F. HERZFELD und A. L. SKLAR, Rev. Mod. Physics 14, 294 (1942).

⁶⁰ TH. FÖRSTER, Z. Elektrochem. 45, 548 (1939); Z. physik. Chem. (B) 41, 287 (1938), 47, 245 (1940), 48, 12 (1940). Siehe auch E. HÜCKEL, Z. Physik 70, 204 (1931).

⁶¹ L. PAULING, Proc. Acad. Sci. 25, 577 (1939); L. PAULING in H. GILMAN, Organic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York 1938, Chapter 22.

⁶² R. S. MULLIKEN, J. Chem. Physics 7, 14, 20, 121, 339, 353, 364, 570 (1939); R. S. MULLIKEN und C. A. RIEKE, Rev. Mod. Physics 14, 259 (1942).

⁶³ A. LONDON, J. Chem. Physics 13, 396 (1945); E. J. BOWEN, Annu. Rep. Progr. Chem. 40, 12 (1943).