

Die energetische Lage angeregter Zustände bei Molekeln und Farbstoffen und ihre Beziehung zu chemischen und photochemischen Eigenschaften

Von G. SCHEIBE

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

Das Problem, die Lichtabsorption von Farbstoffen zu erklären, besteht seit der Zeit, als die ersten Farbstoffe in ihrer Struktur aufgeklärt und neu synthetisiert wurden. O. N. WITT hat bereits den Begriff der chromophoren Gruppe geprägt, die stets Mehrfachbindungen enthält. Durch E. HÜCKEL¹ wurde 1930 gezeigt, daß die Mehrfachbindungen zwei verschiedene Arten von Elektronen enthalten, σ - und π -Elektronen, von denen die π -Elektronen lockerer gebunden und für die Farbigkeit verantwortlich sind.

Es folgten verschiedene Versuche, die Lichtabsorption der Farbstoffe zu erklären. Einen wesentlichen Erfolg hatte nach Vorarbeiten von O. SCHMIDT² erst H. KUHN³ 1948 durch Benutzung des von A. SOMMERFELD 1933 für die Beschreibung der Elektronenzustände in Kristallen entwickelten Elektronengasmodells. In dem sogenannten Kastenmodell von H. KUHN wird angenommen, daß die π -Elektronen innerhalb der durch das Atomgerüst der Farbstoffmolekel gebildeten Potentialwände frei beweglich sind und nur kinetische Energie (E_k) aufnehmen. Über die Dimensionen des «Kastens» muß man Annahmen machen, die durch die bekannten Atomabstände in der Molekel plausibel erscheinen. Nimmt man die Potentialwände senkrecht an und füllt die stationären Zustände im Kasten mit je zwei der frei beweglichen π -Elektronen auf (Pauli-Prinzip), so ergibt der energetische Abstand des obersten besetzten Ni-

veaus zum ersten freien die Frequenz der längstwelligen Lichtabsorption in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Da die Energiehöhe (E_k) der Niveaus umgekehrt proportional dem Quadrat des Abstandes (L) der Potentialwände ist und dieser Abstand zunächst ziemlich willkürlich eingesetzt wird, ist es besonders wichtig, daß in homologen Farbstoffreihen, in denen der Abstand der Potentialwände immer um ein bekanntes konstantes Stück wächst, die Übereinstimmung mit dem Experiment erhalten bleibt. Die Annahme der senkrechten Potentialwände bedingt aber, daß die Höhe der Energieniveaus mit dem Quadrat einer Quantenzahl n wächst

$$E_{kn} = \frac{h^2}{8 \cdot m_e \cdot L^2} \cdot n^2. \quad m_e = \text{Masse des Elektrons}$$

Es ist daher klar, daß die höheren angeregten Zustände mit dem Experiment nicht mehr übereinstimmen können, denn die Ionisierungsenergie hat in Wirklichkeit immer einen begrenzten nicht allzu hohen Wert. H. KUHN⁴ hat mit einem Analogierechner gezeigt, daß man unter Zugrundelegen von Potentialmulden bestimmter Tiefe um jedes Atom des Gerüsts ebenfalls zu guten Werten für den ersten Übergang aus dem obersten besetzten Niveau kommt. Die auf diese Weise berechenbaren höheren Übergänge (und tieferen besetzten Niveaus) und Ionisierungsenergien sind aber sehr von der Annahme der Potentialmuldentiefe abhängig und keinesfalls mit dem Experiment in Übereinstimmung. Für die Tiefe und Form der Potentialmulden kann man zudem keine gut begründbaren Annahmen machen.

¹ E. HÜCKEL, *Z. Physik* 60 (1930) 423, 70 (1931) 204, 72 (1931) 310, 76 (1932) 628. *Grundzüge der Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen*, Berlin 1938, und *Z. Elektrochem.* 43 (1937) 752.

² O. SCHMIDT, *Z. Elektrochem.* 43 (1937) 238; *Chem. Ber.* 73 (1940) 97.

³ H. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 1441; *J. Chem. Physics* 16 (1948) 287.

⁴ H. KUHN, W. HUBER, G. HANDSCHIG, H. MARTIN, F. SCHÄFER und F. BÄR, *J. Chem. Physics* 32 (1960) 467.

Vor einiger Zeit haben wir gefunden⁵, daß ähnlich wie bei manchen Atomen auch bei Molekülen der erste, durch Lichtabsorption erreichbare angeregte Zustand (1. «Rydberg-Übergang») in vielen Fällen im nahezu gleichen Abstand von der Ionisierungsgrenze entfernt liegt wie beim Wasserstoffatom, nämlich etwa 3,4 eV. Wir haben diese Tatsache als «Wasserstoffähnlichkeit» bezeichnet.

für einige Atome und Moleküle. Ein Elektron im *p*-Zustand hält sich im Mittel in größerer Entfernung vom Rumpf auf als eines im *s*-Zustand, daher erreicht bei einem *p*-Elektron die effektive Kernladung den Wert 1 oft schon bei der Hauptquantenzahl *n* = 2. Außerdem ist verständlich, daß beim Li das 2*p*-Niveau wesentlich wasserstoffähnlicher ist als beim Be, bei dem die

Tabelle 1

	1. Anregung (eV)	2. Anregung – 1. Anregung Δ ₁ (eV)	Ionisationsenergie – 1. Anregung (eV)	$Z_{eff} = \sqrt{I_A/I_H}$ (für <i>n</i> = 2)	Lit.
H	10,2	1,89	3,40	1,0	
He	21,2	1,88	3,37	0,995	
Li	1,85	1,98	3,54	1,02	
Be	5,77	2,18	4,04	1,09	
CH ₃	5,74		4,10	1,1	6
H ₂ C=CH ₂	7,1	1,79	3,40	1,0	
	5,71		3,31	0,99	18
	7,23	1,73	3,33	0,99	19
CH ₃ -Cl	7,73		3,47	1,02	20
CH ₃ -Br	6,95		3,58	1,03	20
CH ₃ -I	6,17		3,36	0,996	20
	7,09		3,78	1,055	21
	6,81		3,42	1,00	22
	6,35		3,36	0,99	23

Bei den Atomen ist die Erklärung dieser Regel einfach: Das angeregte Elektron läßt den einfach positiv geladenen Rumpf zurück, der infolge seiner Überschußladung die restlichen Elektronen so stark bindet, daß für das im Mittel in größerer Entfernung befindliche angeregte Elektron der Rumpf annähernd wie eine punktförmige einfach positive Ladung wirkt. Während im Grundzustand die Wechselwirkung der Elektronen noch eine große Rolle spielt, bewegt sich daher das Elektron im angeregten Zustand nahezu in einem Coulomb-Feld und nimmt so ähnliche Energiestufen ein wie das H-Atom. Aus der Ionisierungsenergie des Atoms (oder Moleküls) *I_A* und der des H-Atoms *I_H* aus dem gleichen angeregten Zustand (mit gleicher Hauptquantenzahl) läßt sich eine effektive Kernladung *Z_{eff}* berechnen nach der Formel $Z_{eff} = \sqrt{I_A/I_H}$. Tabelle 1 zeigt diese Größen

Wechselwirkung des 2*p*-Elektrons mit dem zurückbleibenden 2*s*-Elektron noch stark ins Gewicht fällt.

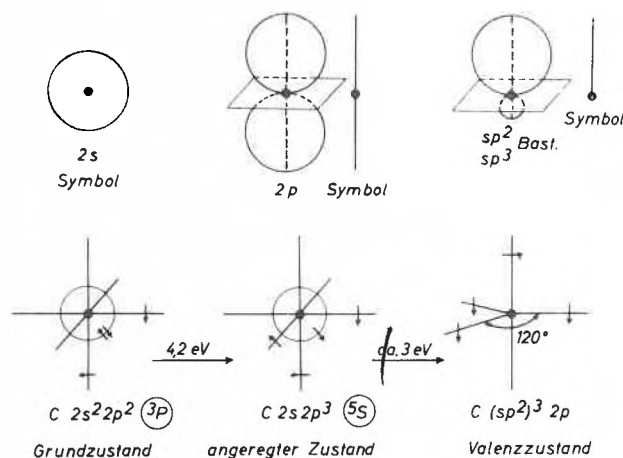


Abb. 1. Symbole der *s*, *p*- und sp^2, sp^3 -Bastardfunktionen. Zustände des C-Atoms

⁵ a) G. SCHEIBE und D. BRÜCK, *Z. Elektrochem.* 54 (1950) 403.
 b) G. SCHEIBE, D. BRÜCK und F. DÖRR, *Chem. Ber.* 85 (1952) 867.
 c) G. SCHEIBE, J. KERN und F. DÖRR, *Z. Elektrochem.* 63 (1959) 117.

Es erhebt sich nun die Frage, ob auch bei Molekeln eine ähnliche Erklärung der Wasserstoffähnlichkeit möglich ist. Das Methylradikal $\text{H}_3\text{C}\cdot$ kann man mit dem Li-Atom vergleichen. Nach G. HERZBERG⁶ ist es im Grundzustand wahrscheinlich pyramidal gebaut, und man kann sich seine Entstehung zunächst in grober Näherung aus dem angeregten C-Atom im sp^3 - ^5S -Zustand durch Bindung von drei H-Atomen durch die drei p -Funktionen vorstellen. Das ungepaarte Elektron wäre dann, wie beim Li in der $2s$ -Funktion. Nun ist der Winkel zwischen den C-H-Bindungen sicher nicht 90° , sondern mindestens 109° , was bedeuten würde, daß die Bindungen des C-Atoms nicht von reinen p -Funktionen, sondern von sp^3 -Bastardfunktionen betätigt werden. G. HERZBERG konnte über den Winkel noch keine genaueren Angaben machen, es ist daher möglich, daß ein Zustand etwa zwischen einem sp^3 - und sp^2 -Bastard vorliegt. Das einzelne Radikalelektron liegt dann nicht mehr in einem reinen s -Zustand, sondern in dem entsprechenden bastardisierten Zustand vor.

Bei der Lichtanregung, die 5,72 eV erfordert, geht das Elektron in den $2p$ -Zustand über. In diesem Zustand ist das Molekül, ebenso wie im ionisierten Zustand, nach G. HERZBERG eben gebaut, also muß das Kohlenstoffatom in den trigonalen Valenzzustand gebracht werden, was etwa 3 eV erfordert. Es wird also verständlich, daß die erste Anregung des Methylradikals 3,9 eV mehr erfordert als die des Li-Atoms. Hierbei ist vorausgesetzt, daß die Bindungsfestigkeit der H-Atome bei diesem Übergang nicht wesentlich geändert wird, was für die Bindung durch sp^2 - oder sp^3 -Bastarde annähernd gilt. Daß vom angeregten $2p$ -Zustand des Methylradikals bis zur Ionisierung 4,1 eV (also 0,7 eV mehr als beim H-Atom) erforderlich sind, ist ebenfalls verständlich, denn die drei Wasserstoffkerne werden ihre Wirkung in diesem Zustand noch geltend machen ($Z_{\text{eff}} = 1,1$).

Beim Äthylen ist nun ein Vergleich mit Atomen nicht mehr ohne weiteres möglich. Fügt man nämlich zwei Methylradikalreste zum Äthylen zusammen, so muß man zunächst die Richtungen der C-H-Valenzen in eine Ebene bringen. Weiterhin überlagern sich nun die $2p$ -Funktionen der beiden C-Atome und bilden nach E. HÜCKEL die π -Bindung. Das Experiment zeigt nun, daß hier der Abstand vom ersten angeregten Zustand bis zur Ionisierung sehr genau wasserstoffähnlich ist. Die Theorie der π -Elektronensysteme gibt bisher keine Erklärung dieser Erscheinung*. Wie Tabelle 1 zeigt, existieren noch zahlreiche weitere Molekeln, die der Wasserstoffregel folgen.

Das sind zunächst die Halogenalkyle, das Äthylenoxyd und Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton. Der erste angeregte Zustand aller angeführten Verbindungen der in die Wasserstoffregel paßt, ist jeweils durch eine

starke Absorptionsbande gekennzeichnet, bei der der O-O-Übergang die intensivste (oder wenigstens nahezu die intensivste) Schwingungsbande darstellt, d. h. nach dem Franck-Condon-Prinzip, daß die Potentialkurven im Grund- und angeregten Zustand nicht sehr stark gegeneinander verschoben sind, die Bindung bei der Anregung nicht erheblich gelockert wird. Es sind daher beim Äthylen die längstwellige Bande mit allmählichem Intensitätsanstieg, bei den Halogenalkylen die diffusen langwelligen Banden und bei den Aldehyden und Ketonen die (verbotenen) n - π -Übergänge für die Wasserstoffregel auszuschneiden.

Bei den Halogenalkylen und beim Äthylenoxyd stammt das Leuchtelektron mit großer Wahrscheinlichkeit aus einem nichtbindenden Elektronenpaar. Dafür spricht neben anderem, daß bei den Halogenalkylen ein höher angeregter Zustand existiert, der auch in eine neue Rydberg-Serie mit höherer Ionisierungsenergie ausläuft. Dieser höher angeregte Zustand entspricht einem 2-Elektronensprung^{5b}, bei dem der Rumpf mit einem angeregten Elektron zurückbleibt, ähnlich wie bei der Anregung der Halogenionen, bei denen die zurückbleibenden Halogenatome entweder im $^2P_{1/2}$ - oder $^2P_{3/2}$ -Zustand zurückbleiben können. Die Tabelle 2 zeigt, daß die Vorgänge im Halogenalkyl und im Halogenion nahe verwandt sein müssen. Der Unterschied ist nur, daß bei den Halogenionen keine Rydberg-Serien auftreten können, da das zurückbleibende Atom ungeladen ist und kein Coulomb-Feld bildet⁷, im Gegensatz zu den Halogenalkylen.

Tabelle 2: Seriengrenzen der Rydberg-Serien

$\text{H}_3\text{C}-\overline{\text{Cl}}$	$\text{H}_3\text{C}-\overline{\text{Br}}$	$\text{H}_3\text{C}-\overline{\text{J}}$	Lit.
a) 90 500 cm^{-1}	85 020 cm^{-1}	76 930 cm^{-1}	5b
b) 91 180 cm^{-1}	87 760 cm^{-1}	81 990 cm^{-1}	
Differenz 680 cm^{-1}	2 740 cm^{-1}	5 060 cm^{-1}	
Erste Anregungsstufen			
a) etwa 62 400 cm^{-1}	56 080 cm^{-1}	49 710 cm^{-1}	26
b) etwa 63 300 cm^{-1}	59 060 cm^{-1}	54 625 cm^{-1}	
Differenz etwa 900 cm^{-1}	2 980 cm^{-1}	4 915 cm^{-1}	
Abstand der Zustände $^2P_{1/2} - ^2P_{3/2}$			
Cl	Br	J	27,7
885 cm^{-1}	3680 cm^{-1}	7600 cm^{-1}	

Dagegen ist die Anregung in das erste Glied der Rydberg-Serie bei den Ketonen und Aldehyden in der π -Bindung zu suchen, ähnlich wie beim Äthylen. Dafür spricht z. B., daß die Differenzen der Ionisierungsenergien von Äthylen, Methyläthylen und 1,1-Dimethyläthylen fast die gleichen sind wie von Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton (vgl. Tabelle 3).

* Anmerkung bei der Korrektur: Von H. HARTMANN wurde neuerdings eine erweiterte π -Elektronentheorie gegeben, die die Erscheinung erklärt (Z. Naturforsch. 1960).

⁶ G. HERZBERG, Proc. Chem. Soc. 1959, 116.

⁷ J. FRANCK und G. SCHEIBE, Z. Physikal. Chem. 22 (1928), HABER-Band. G. SCHEIBE, Z. Elektrochem. 34 (1928) 497.

Wir konnten nun zeigen, daß nicht nur bei den bisher betrachteten neutralen Molekeln und Radikalen die Wasserstoffregel häufig gültig ist, sondern auch bei positiven und negativen Farbstoffionen, ebenso bei Farbstoffzwitterionen.

Die Ionisierungsenergien lassen sich im allgemeinen nur an gasförmigen Molekeln bestimmen, sind also bei den nicht unzersetzt verdampfbaren Farbstoffsalzen nicht bekannt. Daß aber auch hier die Wasserstoffregel in vielen Fällen gültig ist, läßt sich zunächst aus folgendem Befund wahrscheinlich machen.

Tabelle 3: Ionisierungsenergien (eV)

H ₂ C=CH ₂		Δ	H ₂ C=O		Δ
CH ₃	C=CH ₂	0,66	CH ₃	C=O	0,65
H			H		
CH ₃	C=CH ₂	0,49	CH ₃	C=O	0,52
CH ₃			CH ₃		
		9,35			9,70

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, ist beim H-Atom der Abstand der 1. von der 2. Anregungsstufe 1,89 eV, der der 2. von der 3. Anregungsstufe 0,66 eV.

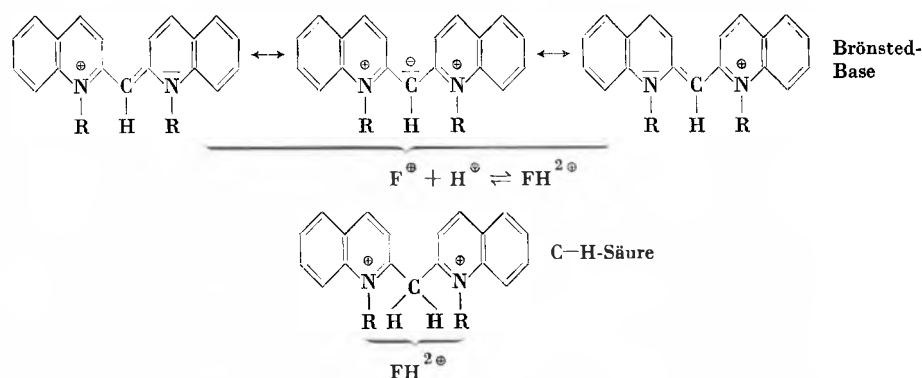
Fast die gleichen Abstände kehren wieder bei den Atomen oder Molekeln, die der Wasserstoffregel folgen. Wo also die Ionisierungsenergie nicht bekannt ist, kön-

Tabelle 4

	1. Anregung (eV)	2. Anregung - 1. Anregung Δ ₁ (eV)
β-Carotin	2,58	1,78
$\left[\text{H N}-(\text{CH})_5=\text{N H} \right]^{\oplus}$	2,92	1,79
$\left[\text{O}-(\text{CH})_5=\text{O} \right]^{\ominus}$	3,39	1,93
$\left[\text{NC} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array} (\text{CH})_5 = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{CN} \right]^{\ominus}$	2,28	1,64
$\left[\text{H N}-(\text{CH})_2=\text{N H} \right]^{\oplus}$	3,78	1,86
$\text{H}_5\text{C}_2 \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \end{array} (\text{CH})_3 = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{CN}$	3,29	2,17

tatsächlich das erste Glied einer wasserstoffähnlichen Rydberg-Serie ist, konnte nun noch auf einem völlig unabhängigen Weg bestätigt werden.

Durch Säuren lassen sich z. B. Farbstoffe der Pseudoisocyaninreihe entfärben, d. h. sie sind einfarbige Indikatoren. Die entfärbten Farbstoffe, die nun doppelt positiv geladene Ionen darstellen, sind C-H-Säuren^{11b}, deren Brönsted-Basen die Farbstoffe selbst darstellen:



nen diese Abstände auf die Wasserstoffregel hinweisen, wenn man zeigen kann, daß die entsprechenden Banden zur selben Serie gehören.

Farbstoffe einfacher Art, wie sie in der Tabelle angeführt sind, zeigen Banden, die zu höheren Anregungsstufen führen und die ihrer Intensität und Lage nach zu einer solchen Rydberg-Serie gehören können. Daneben sind meist noch schwächere Banden vorhanden, von denen wir zeigen konnten, daß sie ihre Entstehung Elektronenoszillatoren verdanken, die in einer anderen Richtung im Molekül schwingen^{5c,8}.

Daß die erste Absorptionsbande auch bei komplizierteren Farbstoffen zu einem Anregungszustand führt, der für die verschiedenen Farbstoffe gleich hoch liegt und

Daß sich das Proton hier tatsächlich an der mittleren Methingruppe anlagert, folgt aus dem Absorptionsspektrum der entfärbten Form. Dieses gleicht vollständig dem Spektrum des Chinoliniumions im Gegensatz zum Absorptionsspektrum des Farbstoffs^{11a}.

Während beim Farbstoff das Methinkohlenstoffatom in der trigonalen Form vorliegt und die C-H-Bindung aus einem sp^2 -Bastard entstanden ist, geht der Kohlenstoff bei der Protonenbeladung in die tetragonale Form mit sp^3 -Bastard-Bindungen über.

Die Lage der Absorptionsbande des Pseudoisocyanins läßt sich nun durch Substituenten in den Chinolinringen, durch Verknüpfung, anstatt in 2,2'-Stellung in 2,4'- oder 4,4'-Stellung erheblich verschieben. Auch Ersatz der Chinolinringe durch andere Heterozyklen wirkt

⁸ Über die Meßmethodik s. F. DÖRR, *Z. Angew. Chem.* 72 (1960) 287.

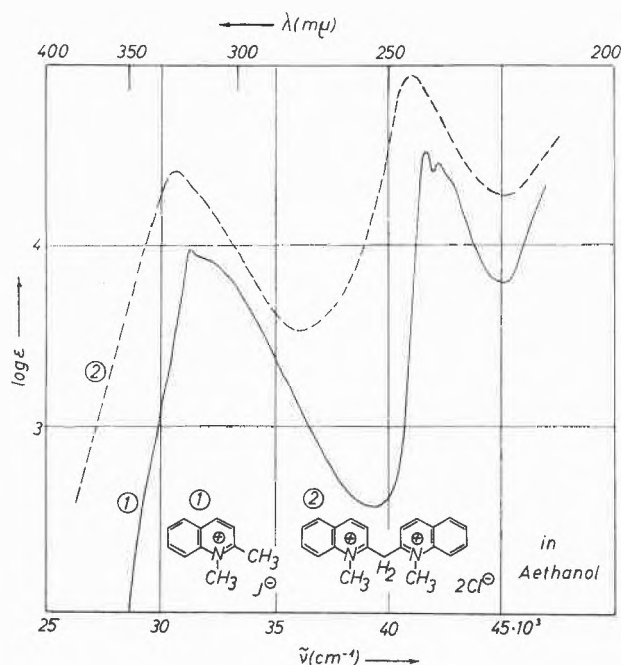


Abb. 2. Absorptionsspektren von protoniertem ψ -Isocyanin (2) und N-Methylchinaldinium-Kation (1) in Äthanol bei Normaltemperatur (20°C)

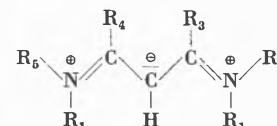
ebenso. Mit dieser Verschiebung der Absorptionsbande geht nun eine Veränderung des p_k der C-H-Säure einher. Trägt man die Lage der Absorptionsbande gegen das p_k im Energiemaß auf, so liegen die Punkte für die Farbstoffe, die Chinolinkerne enthalten, gut auf einer Geraden, die zum Koordinatensystem einen Winkel von 45° bildet^{5a}. Das bedeutet, daß die Differenz zwischen der Arbeit A_1 für die Lichtanregung und der für die Protonenbeladung A_2 einen konstanten Wert hat.

$$h\nu_{F^\oplus} \cdot N_L - R \cdot T \cdot \ln \frac{C_{F^\oplus} \cdot C_{H^\oplus}}{C_{FH^{2^\oplus}}} = \text{const} = A_1 - A_2.$$

Bei anderen Heterozyklen als Chinolin sind weitere nichtbindende Elektronenpaare noch in Konkurrenz um das Proton. Daher treten hier Abweichungen von der Regel auf.

Den Vorgang der Entfärbung kann man sich in zwei Stufen zerlegt denken:

In der *ersten Stufe* werden zwei π -Elektronen aus der Gesamtheit der π -Elektronen, die die Eigenschaften des Farbstoffs bedingen, herausgezogen und in einen sp^3 -Bastard verwandelt. Gleichzeitig werden die übrigen π -Elektronen auf die beiden Chinolinringe genau so verteilt wie in einem isolierten Chinoliniumring. Schließlich werden die zwei Bindungen des Methinkohlenstoffs mit den aromatischen Chinolinringen von sp^2 -Bastards in sp^3 -Bastards verwandelt. Jetzt kann in *zweiter Stufe* ein Proton in das von dem sp^3 -Bastard gebildete Elektronenpaar einsinken. Wenn einmal dieses einsame Elektronenpaar gebildet ist, wird der Energiegewinn durch Bindung des Protons immer der gleiche sein. Die Arbeit A_2 ist also, abgesehen von einem konstanten Wert für die Bindung des Protons in dem vorgeformten Elektronenpaar, ein Maß für die zur Aufhebung der Resonanz und Umformung der Elektronen notwendige Energie. Geht man von dem Grundgerüst des Pseudoisocyanins aus



so wird diese Umformung offenbar um so mehr erleichtert, je mehr π -Elektronen von den Substituenten R_2 ,

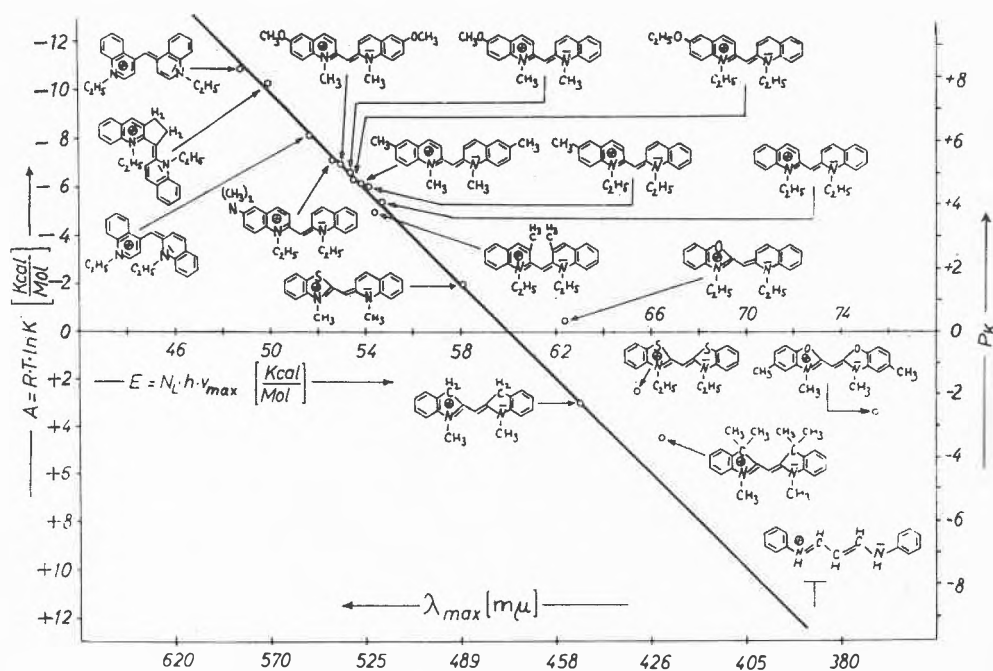


Abb. 3. Protonierungsenthalpien und Lichtanregungsenergien von Cyaninfarbstoffen im p_k - $h\nu$ -Diagramm

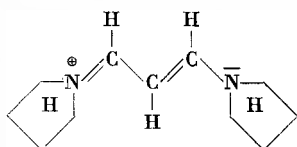
R_3 , R_4 und R_5 noch für eine Wechselwirkung zur Verfügung gestellt werden.

Im gleichen Maß verschiebt sich aber auch die Energie der ersten Anregungsstufe durch Licht (Absorptionsbande) nach langen Wellen.

Hieraus muß man den Schluß ziehen, daß durch die Lichtanregung ebenso wie durch die Protonenanlagerung eine Umordnung des Elektronengebäudes erfolgt, die eine Abschaltung der Chinolinringe bedingt.

Ebenso wie nach Erreichung der ersten Stufe im obigen Gedankenexperiment bei der Protonenbeladung die Energie für die verschiedenen Farbstoffe die gleiche Höhe erreicht haben muß, muß das auch nach der Lichtanregung der Fall sein. Nach der Wasserstoffregel liegen aber die ersten angeregten Zustände gleich hoch, nämlich 3,4 eV unter der Ionisierungsgrenze. Man wird also in dem obigen Schluß bestärkt, daß man vom ersten angeregten Zustand auf die Ionisierungsenergie extrapolieren darf.

Die Anordnung der Elektronen nach der Lichtanregung kann in ihrer Gestalt noch nicht im einzelnen angegeben werden. Wenn sie aber in Analogie zu setzen ist zur Protonenbeladung, dann müßte ebenso wie bei dieser eine freie Drehbarkeit um die mittlere Methingruppe nach der Lichtanregung einsetzen. Beim Pseudoisocyanin läßt sich diese aus sterischen Gründen nicht beobachten. Dagegen konnten wir sie feststellen an den einfachen kettenförmigen Cyaninen, und zwar sowohl an dem Trimethincyanin



dem Grundkörper des Pseudoisocyanins, als auch an dem entsprechenden Pentamethincyanin⁹. Bei Einstrahlung in der längstwelligen Absorptionsbande in Lösung bei genügend tiefer Temperatur gelingt es, die Farbstoffe in reversibler Weise vollständig in eine *cis*-Form umzuwandeln, da für die Rückverwandlung eine Aktivierungsenergie von etwa 8 kcal notwendig ist und diese bei der tiefen Temperatur daher genügend langsam verläuft.

Abb. 4 zeigt die Lichtabsorption der *trans*- und *cis*-Form des Pentamethincyanins. Bei der *cis*-Form ist der «*cis*-Peak» deutlich zu erkennen, ferner, daß für diesen der Elektronenoszillator senkrecht zu dem der ersten Absorptionsbande liegt.

Die Anregung einer Farbstoffmolekel im längstwelligen Absorptionsband führt also tatsächlich zu einer derartigen Umformung des π -Elektronengebäudes, so daß die Starrheit der Molekel an bestimmten Stellen aufgehoben und eine nahezu freie Drehbarkeit bestimmter Molekelteile erreicht wird.

⁹ G. SCHEIBE, E. GÜNTHER und F. DÖRR, *S.-Ber. Bayer. Akad. Wiss.* 15. Januar 1954. G. SCHEIBE, E. GÜNTHER und F. BAUMGÄRTNER, *Z. Elektrochem.* 60 (1956) 570. Diss. G. DOBMEIER, TH München 1957.

Wie oben erwähnt, gilt die Wasserstoffregel für Äthylen. Für *trans*-Butadien ist der Abstand des ersten angeregten Zustandes von der Ionisierungsenergie ebenfalls recht genau 3,4 eV²⁴. Auch für Isopren und β,γ -Dimethylbutadien gilt das gleiche. Schließlich findet man mittels des Abstandes des ersten und zweiten angeregten Zustandes, daß auch bei den Polyenen und Carotinoiden die Wasserstoffregel zu gelten scheint. Zum Beispiel bei β -Carotin ist der Abstand der ersten und zweiten Absorptionsbande mit parallel schwingendem Oszillator 1,78 eV statt 1,89 eV beim H-Atom¹⁰. Auch hier kann bekanntlich durch Licht *cis-trans*-Isomerisierung bewirkt werden.

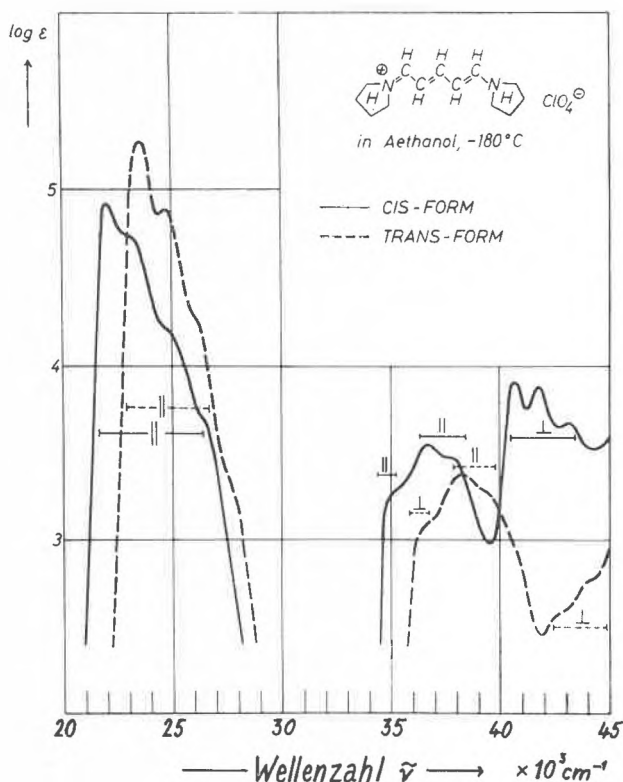


Abb. 4. Absorptionsspektren von Dipyrrolylpentamethin-Kation vor (gestrichelt, all-*trans*-Form) und nach (ausgezogen, *cis*-Form). Bestrahlen mit Licht von der Wellenlänge des ersten Absorptionsmaximums bei -100°C . Die Orientierung der Übergangsmomente relativ zum ersten ist mit || bzw. | angegeben

Während bei den besprochenen neutralen Molekeln wenigstens formal mit einer effektiven Kernladung von nahe +1 für das angeregte Elektron gerechnet werden kann, erscheint dies zunächst bei den meisten Farbstoffen, die positive oder negative Ionen sind, nicht möglich. Trotzdem folgen sie, wie oben gezeigt, der Wasserstoffregel. Dies läßt sich folgendermaßen verständlich machen: Einfache negative Farbstoffionen leiten sich vom Carboxylium ab. Dessen Lichtabsorption kann in Beziehung gebracht werden zu der der Ketone und Aldehyde. Der erste Rydberg-Übergang der $>\text{C}=\text{O}|$ -Gruppe

¹⁰ R. ECKERT und H. KUHN, *Z. Elektrochem.* 64 (1960) 357.

Tabelle 5

	1. Rydberg-Übergang	$n-\pi$ -Übergang	Differenz	Lit.
	57170 cm ⁻¹	28313 cm ⁻¹	28857 cm ⁻¹	28
	54975 cm ⁻¹	etwa 31500 cm ⁻¹	etwa 23500 cm ⁻¹	29
	51484 cm ⁻¹	etwa 33500 cm ⁻¹	etwa 18000 cm ⁻¹	29
	etwa 56000 cm ⁻¹	etwa 47000 cm ⁻¹	etwa 9000 cm ⁻¹	20
	etwa 55000 cm ⁻¹	etwa 52000 cm ⁻¹	etwa 3000 cm ⁻¹	20

in diesen Verbindungen wird durch Elektronendonatoren wie die Methylgruppe nach langen Wellen verschoben, wie die Tabelle 5 an Formaldehyd, Acetal-

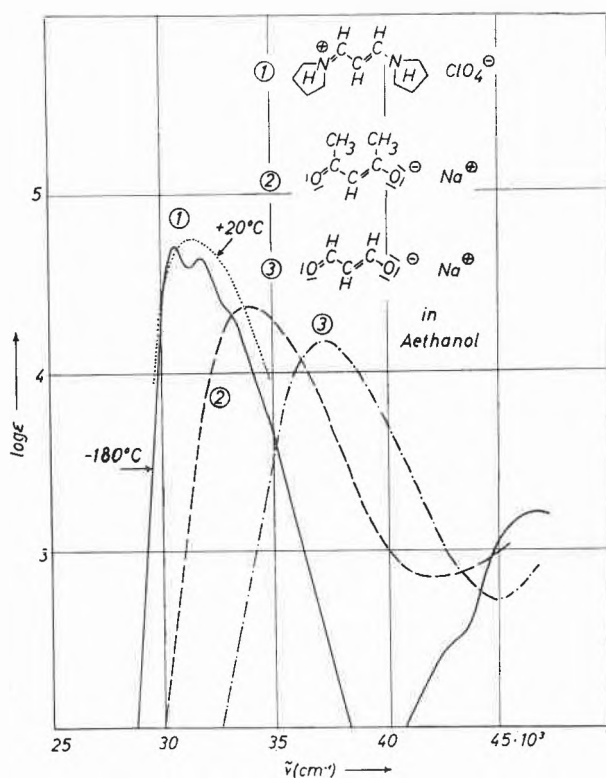


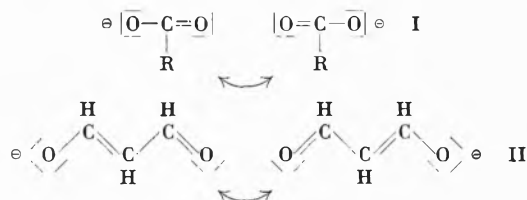
Abb. 5. Absorptionsspektren einfacher anionischer und kationischer Farbstoffe

dehyd und Aceton zeigt. Entgegengesetzt wirkt diese Methylgruppe auf den längerwellig liegenden $n-\pi$ -Übergang dieser Verbindungen. Stärker als die Methylgruppe wirken noch die $-\text{O}-\text{CH}_2-$ und $-\text{O}^-$ -Gruppe, so daß in

den Estern $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2$ der $n-\pi$ -Übergang fast, und im

Carboxylion $\text{R}-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ bereits ganz in dem ersten Rydberg-Übergang verschwunden ist.

Ähnlich wie beim Übergang von Äthylen zu Butadien die Konjugation die erste Rydberg-Bande erheblich nach langen Wellen verschiebt, ist das auch der Fall, wenn man vom Carboxyl-Anion I zu Malondialdehyd-Anion II übergeht.

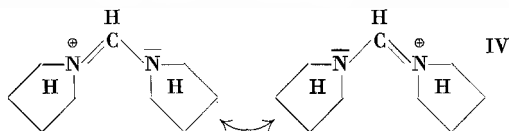


Beim Carboxylion ist die erste Rydberg-Bande wegen der Eigenabsorption des Lösungsmittels (Wasser oder Alkohol) nicht mehr vollständig meßbar. Bei II ist sie bereits so langwellig verschoben, daß das möglich ist. Geht man durch Einfügen einer weiteren Vinylengruppe zum Glutacondialdehyd-Anion III über, so wird bereits der zweite Rydberg-Übergang meßbar, der auch hier in einem Abstand von etwa 1,93 eV, also wasserstoffähnlich, liegt.



Bei einem negativen Farbstoffion sollte man in Analogie zu den Halogenionen keine Rydberg-Serien erwarten, da der bei der Anregung des Elektrons zurückbleibende Rumpf ungeladen ist und kein Coulomb-Feld entwickelt. Es müßte nur ein Übergang, ein Elektronenaffinitätspektrum, auftreten, wie oben bereits erwähnt⁷.

Geht man vom negativen Carboxylion zum positiv geladenen Amidiniumion über, von dem sich entsprechend Farbstoffkationen ableiten, so sind die Ergebnisse noch überraschender. Schon das Amidiniumion IV

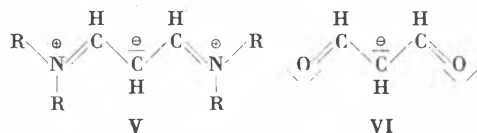


absorbiert wesentlich längerwellig als das Carboxylium^{5c} (etwa 53 000 cm⁻¹). Das gleiche wiederholt sich bei den Vinylogen. (Beim Tri- und Pentamethincyanin ist wieder der Abstand vom 1. zum 2. Übergang 1,8 bzw. 1,86 eV, also Wasserstoffatom-ähnlich^{5c}.) Man sollte das Umgekehrte erwarten, denn bei der Anregung des Elektrons bleibt der jetzt doppelt positiv geladene Rumpf zurück (vgl. Abb. 4).

Bei den Atomen entspricht das etwa dem Übergang vom H-Atom zum He⁺-Ion. Beim H-Atom liegt die erste Anregungsstufe bei 10,2 eV, beim He⁺-Ion bei 40,8 eV! Mit anderen Worten: Bei der Lichtabsorption von Farbstoffen spielt die Gesamtladung keine Rolle.

Das ist nur so zu erklären, daß diejenigen π -Elektronen, die für die Absorption in den ersten Rydberg-Banden verantwortlich sind, sich nicht im Feld der Überschlußladungen bewegen. Dieser Effekt hängt mit der größeren Elektronegativität der Heteroatome gegenüber dem Kohlenstoff zusammen (C = 2,5, N = 3,0, O = 3,5 nach PAULING und MULLIKEN). Diese bewirkt, daß sowohl die Elektronen der σ -Bindungen als auch die der π -Bindungen stärker zu den Heteroatomen herübergezogen werden, wie ja schon am Gruppenmoment dieser Bindungen zu sehen ist. Die Polarisation der σ -Bindungen wird ebenso wie die noch vorhandenen nicht bindenden Elektronenpaare – z. B. beim Sauerstoffatom – die effektive Kernladung teilweise abschirmen, in deren Restfeld sich nun die über die ganze Kette beweglichen π -Elektronen bewegen. Zwar kann man über die Größe dieser effektiven Kernladung vorläufig noch keine genauen Angaben machen, daß aber die Potentialmulden an den Heteroatomen und an den ihnen benachbarten Kohlenstoffatomen am tiefsten sind, ist plausibel (Elektronegativität und induktiver Effekt).

Die Folge ist, daß z. B. bei den Trimethincyaninen V und VI von den sechs beweglichen π -Elektronen vier praktisch nicht mehr über die ganze Kette beweglich sind, da sie hauptsächlich in den Potentialmulden an den Enden der Kette festgehalten werden. Das kann man durch folgende Formeln angenähert symbolisieren:



Was diese Formeln noch nicht richtig wiedergeben, ist die Verteilung der effektiven Kernladung in diesem Torso mit vier gebundenen π -Elektronen auf die einzelnen Atome der Kette. Der erwähnte induktive Effekt wird bei V die positive Ladung an den Enden verringern, an den mittleren Methinkohlenstoff dagegen erhöhen, so daß die restlichen zwei π -Elektronen sich nun in einem

Potentialfeld bewegen, dessen größte Tiefe sich am mittleren Methinkohlenstoffatom befindet. Weiterhin werden diese zwei restlichen π -Elektronen zum mindesten im Bereich der drei Methinkohlenstoffatome sich bewegen und dadurch den Widerstand des ganzen Moleküls gegen Verdrehungen bedingen.

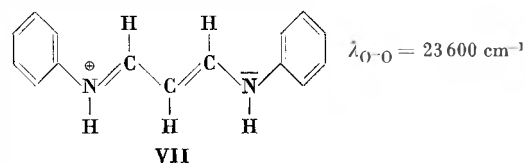
Die Verschiedenheit der Elektronegativität von N und O bedingt, daß die Tiefe der Potentialmulden an den Atomen längs der Kette bei den Cyaninen, die sich vom Amidiniumion und vom Carboxylium ableiten, etwas verschieden ist und damit auch die Anregungsenergie. Diese Verschiedenheit der ersten Anregungsenergie nimmt aber mit der Länge der Kette ab, wie die Tabelle 6 zeigt.

Tabelle 6

Farbstoffion	1. Anregung	Differenz
$[\text{O}=\text{CH}-\text{O}]^{\ominus}$	etwa 55 000 cm ⁻¹	etwa 13 000 cm ⁻¹
$[\text{>N}=\text{CH}-\text{N}<]^{\oplus}$	42 000 cm ⁻¹	
$[\text{O}=(\text{CH})_3-\text{O}]^{\ominus}$	36 350 cm ⁻¹	5 770 cm ⁻¹
$[\text{>N}=(\text{CH})_3-\text{N}<]^{\oplus}$	30 580 cm ⁻¹	
$[\text{O}=(\text{CH})_6-\text{O}]^{\ominus}$	27 400 cm ⁻¹	3 800 cm ⁻¹
$[\text{>N}=(\text{CH})_6-\text{N}<]^{\oplus}$	23 600 cm ⁻¹	

Das bedeutet, daß der Einfluß der Heteroatome mit größerer Entfernung immer mehr verschwindet.

Bleibt man dagegen zunächst einmal beim Trimethincyanin vom Amidiniumtyp und hängt jenseits der N-Atome weitere Gruppen mit π -Elektronen an, so verschiebt sich die erste Anregungsstufe zu immer kleineren Energien (z. B. Verbindung VII).



Bezieht man gar die Doppelbindung zwischen N und C in ein aromatisches Resonanzsystem ein, z. B. den Chinolinring, so wird diese Wirkung erhöht. Gleichzeitig verschwindet der individuelle Einfluß der Überschlußladung und der Art der Heteroatome vollständig, wie die untenstehenden Beispiele zeigen. Auch Verbindungen, die keine äußere Überschlußladung besitzen («Basen»), haben ihre Lichtabsorption praktisch an der gleichen Stelle¹¹. Schließlich ist bei diesen auch noch die Zahl der C-Atome zwischen den N-Atomen ohne Wirkung, wie die Absorption der 2,4-Dichinolylmethane und ihrer Derivate zeigt. Das macht deutlich, daß hier alle π -Elektronen außer zweien in den Resonanzsystemen in tiefen Potentialmulden abgefangen werden und diese

¹¹ a) G. SCHEIBE und W. RIESS, *Chem. Ber.* 92 (1959) 2189.

b) G. SCHEIBE und H. J. FRIEDRICH, *Z. Elektrochem.* 64 (1960) 721.

beiden restlichen Elektronen im obersten besetzten Niveau in der Hauptsache unter der Wirkung des zentralen Methinkohlenstoffatoms stehen. Trotzdem ist ihre Wechselwirkung mit den π -Elektronen der Ringe noch so groß, daß eine deutliche Beeinflussung der Spektren

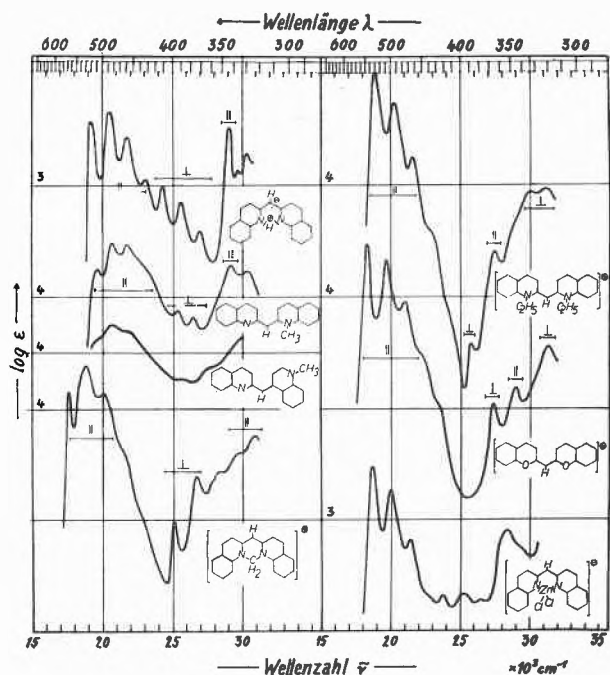


Abb. 6. Die Absorptionsspektren von Verbindungen des 2,2- und 2,4-Dichinocyanintyps. Linke Seite, von oben nach unten: 2,2-Dichinolylmethan (rote Form), N-Methyl-2,2'- und N-Methyl-2,4'-Dichinolylmethan, Chinolinrot. Rechte Seite, von oben nach unten: ψ -Isocyanin, Di-Benzopyrrolinium- ψ -Isocyanin (Sauerstoffanalogon zu ψ -Isocyanin), 2,2-Dichinolylmethan-Zink-Chlorid-Komplex

dieser Ringe erkennbar ist. Hierüber wird an anderer Stelle noch berichtet werden.

Bei der Lichtanregung wird nun diese Isolierung verstärkt. Das zeigt z. B. die oben erwähnte Möglichkeit zur *trans-cis*-Umlagerung, weiterhin die Summenregel.

Nehmen wir einmal an, daß durch den induktiven Effekt das zentrale Methinkohlenstoffatom nahezu doppelt positiv geladen erscheint, so gleicht es nach der Anregung weitgehend dem angeregten Be-Atom, und man kann verstehen, daß das angeregte Niveau etwa 3,4 eV unter der Ionisierung liegt, d. h. der angeregte Zustand ist dem $2p$ -Zustand eines H-Atoms vergleichbar.

Im Grundzustand sind wie gesagt die zwei π -Elektronen aus dem obersten besetzten Niveau in Wechselwirkung mit den übrigen π -Elektronen des ausgedehnten Moleküls. Die Anregungsenergie ist nötig, um sie aus diesem Verband zu lösen. Das gleiche kann auch durch die Energie geschehen, die bei der Bindung eines Protons durch dieses Elektronenpaar frei wird.

Daß dieses Elektronenpaar auch schon vor der Anregung durch Licht in einem besonderen Energiezustand vorhanden ist, zeigt auch seine Fähigkeit zu elektrophilen Reaktionen. Zum Beispiel können Pseudo-

isocyanin und Chinolinrot an der mittleren Methingruppe leicht mit Halogen substituiert werden. Beim Dichinolylmethan reagieren Br_2 , HONO_2 , HONO und Diazoniumchlorid nur mit der roten Form ebenfalls an der Methingruppe¹².

Farbstoffe als Sensibilisatoren photochemischer Vorgänge

Photochemische Vorgänge lassen sich häufig durch Farbstoffe sensibilisieren. Hierbei muß man zwei grundlegend verschiedene Mechanismen unterscheiden. Entweder wird die durch den Sensibilisator aufgenommene Lichtenergie durch Resonanz während eines kurzdauernden Stoßvorgangs auf den Akzeptor übertragen. Dann kommt es darauf an, ob der Akzeptor einen Zustand besitzt, der in seiner Höhe über dem Grundzustand dem vom Sensibilisator aufgenommenen Energiebetrag entspricht, der aber durch Lichtabsorption wegen eines Übergangsverbots nicht direkt erreicht werden kann. Die Ionisierungsenergie von Sensibilisator und Akzeptor kann dann sehr verschieden sein ($I_{\text{Hg}} = 9,20$ eV; $I_{\text{Na}} = 5,12$ eV). Das klassische Beispiel für einen derartigen Vorgang ist die von FRANCK und CARIO untersuchte Sensibilisierung der Na-Fluoreszenz durch Hg-Atome im metastabilen 3P_1 -Zustand^{13,14}, der durch Absorption der Linie 2537 Å erreicht wird, oder die H_2 -Spaltung durch ein gleiches angeregtes Hg-Atom.

Der andere Fall ist, daß aus dem angeregten Zustand des Sensibilisators ein Elektron auf den Akzeptor übertragen wird. Kann ein Elektron auf irgendeinem Umweg wieder zum Sensibilisator zurückgelangen, so kann sich der Vorgang wiederholen, und wir haben einen echten Sensibilisierungsvorgang vor uns. Wenn diese beiden Teilvorgänge nahezu gleichzeitig verlaufen, ist der Vorgang von Resonanz nicht zu unterscheiden. In diesem Fall müssen Sensibilisator und Akzeptor zumindest vorübergehend eine so enge Einheit bilden, daß das Elektron den Potentialwall zwischen Sensibilisator und Akzeptor in beiden Richtungen mit genügender Wahrscheinlichkeit untertunneln kann. Da man sich den Vorgang auch auf einem Umweg denken kann, nämlich der Ionisierung des Sensibilisators und Wiedereinfangen des Elektrons durch den Akzeptor, müssen offenbar in diesem Fall die Ionisierungsniveaus in gleiche Höhe gelegt werden. Sind die ersten angeregten Zustände beider Molekeln H-Atom-ähnlich, dann liegen sie in diesem Fall auch für beide fast gleich hoch, und ein Elektron kann aus dem angeregten Zustand des Sensibilisators auf den angeregten Zustand des Akzeptors übergehen. Dabei kann der Grundzustand des Sensibilisators viel höher liegen als der des Akzeptors. Das heißt, mit langwelligem Licht, welches der Akzeptor gar nicht aufnehmen könnte, kann über den Sensibilisator ein Elektron auf den Akzeptor übertragen werden¹⁴. Es fragt sich

¹² G. SCHEIBE, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 54 (1921) 787, 56 (1923) 137, und unveröffentlichte Arbeiten mit H. J. FRIEDRICH.

¹³ G. CARIO und J. FRANCK, *Z. Physik* 11 (1922) 161, 17 (1923) 202.

¹⁴ G. SCHEIBE, *Z. Elektrochem.* 56 (1952) 724.

jetzt nur noch, wo ein Elektron von der Energiehöhe des Grundzustands des Sensibilisators herkommen kann, damit sich der Vorgang nach Auffüllung dieses Grundzustandes wiederholen kann. Bei der Sensibilisierung des Silberbromidkorns durch bestimmte Farbstoffe im photographischen Prozeß scheint nun der oben beschriebene Mechanismus abzulaufen.

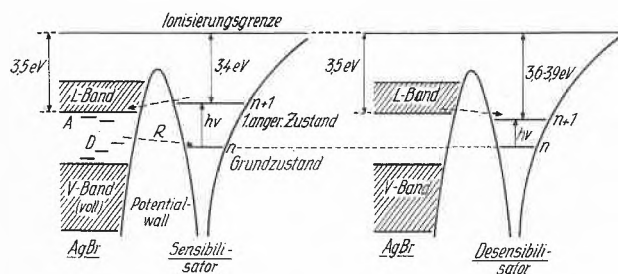


Abb. 7. Schematische Anordnung der Energieniveaus von Sensibilisatoren (linke Seite) und Desensibilisatoren (rechte Seite) relativ zum Valenz- und Leitfähigkeitsband in AgBr

Abb. 7 zeigt die energetischen Verhältnisse. Die untere Kante des Leitfähigkeitsbandes von AgBr liegt 3,5 eV unterhalb der Ionisierungsgrenze. Bei einem Farbstoff mit H-Atom-ähnlicher Rydberg-Serie liegt der erste angeregte Zustand bei etwa 3,4 eV¹⁵. Nach Überlegungen von F. DÖRR ist unter plausiblen Annahmen über die Breite und Höhe des Potentialwalls zwischen dem adsorbierten Sensibilisatorfarbstoff und der Oberfläche des Silberbromidkorns während der Verweilzeit im angeregten Zustand (10^{-9} s) genügend Zeit zum Überwechseln des Elektrons. Die Rückführung eines Elektrons kann aus Elektronendonatorterminen geeigneter Höhe erfolgen, wie sie im AgBr-Kern in Gestalt von Fehlstellen wohl immer in genügender Zahl vorliegen.

Für den angegebenen Mechanismus sprechen folgende Tatsachen: Die Absorptionsbanden der Sensibilisierungsfarbstoffe bleiben bei der Adsorption am AgBr erhalten. Sie werden nur um kleine Beträge infolge der Überlagerung der Potentialkurven nach langen Wellen verschoben. Der Farbstoff bleibt also als Individuum bestehen¹⁴.

Nicht alle Farbstoffe wirken als Sensibilisatoren. Ohne daß man zunächst einen Grund erkennen könnte, wirken vielmehr eine große Anzahl mit scheinbar gleichartiger Konstitution als Desensibilisatoren, d. h., die Elektronen, die in der Eigenabsorption des Silberbromids ins Leitfähigkeitsband gehoben werden, verschwinden unter der Wirkung dieser Farbstoffe aus diesem, ohne einen entwicklungsfähigen Keim gebildet zu haben.

O. RIESTER¹⁶ hat an einer großen Reihe von Cyaninfarbstoffen gezeigt, daß durch Einbau eines $-N=$ statt einer $-C=$ -Gruppe oder durch Anhängen einer $-C\equiv N-$

Gruppe an Stelle des H-Atoms der $-C=$ -Gruppe in der

Polymethinkette des Cyanins unter Umständen aus dem Sensibilisator ein Desensibilisator wird. Man kann nun feststellen, daß durch diese Veränderung aus dem Sensibilisator immer dann ein Desensibilisator wird, wenn hierbei gegenüber dem ursprünglichen Farbstoff die Absorptionsbande nach langen Wellen verschoben wird. Wird durch den Einbau die Absorptionsbande nach kurzen Wellen verschoben, so bleibt der Farbstoff ein Sensibilisator.

Die Verschiebung der Absorptionsbanden durch Einbau des stärker elektronegativen Stickstoffs in die Polymethinkette von Cyaninen konnte H. KUHN¹⁷ sehr anschaulich mit seinem Elektronengasmodell erklären.

Da von den leicht beweglichen π -Elektronen, die das Elektronengas darstellen, in den verschiedenen Energieniveaus nur je zwei untergebracht werden können, ist die Zahl n der besetzten Energiestufen halb so groß wie die Zahl der beweglichen π -Elektronen. Ist die Zahl n (Quantenzahl) ungeradzahlig, so liegt auf dem mittleren Kohlenstoffatom der Methinkette ein Maximum der Elektronendichte, bei geradzahligem n ein Minimum.

Lichtabsorption in der langwelligen Absorptionsbande hebt ein Elektron aus dem letzten besetzten Niveau n in das nächsthöhere leere Niveau $n+1$. Es wird also entweder Ladung vom mittleren Kohlenstoffatom wegbefördert (n ungerade, $n+1$ gerade) oder zu ihm hinbefördert (n gerade), je nach der Kettenlänge des Farbstoffs. Ersetzt man das mittlere Kohlenstoffatom in der Methinkette durch ein Stickstoffatom, so werden wegen dessen größerer Elektronenaffinität die Energien der Elektronenzustände mit ungeraden Quantenzahlen, die ein Ladungsmaximum in der Mitte haben, erniedrigt. Die Zustände mit einem Ladungsminimum (Knoten) an dieser Stelle werden dagegen kaum beeinflusst. Das gleiche kann durch elektronenaffine Substituenten, wie die $=C\equiv N$ -Gruppe, bewirkt werden. Hat also das oberste besetzte Niveau (Grundniveau) ein ungeradzahliges n , so wird durch Austausch des Kohlenstoffs gegen Stickstoff dieses erniedrigt; das nächsthöhere, in das bei der Lichtanregung ein Elektron übergeht, wird kaum beeinflusst. Die Lichtabsorption verschiebt sich zwar nach kurzen Wellen, aber das angeregte Elektron kommt im Vergleich zur Ionisierungsenergie in die gleiche Höhe, kann also nach wie vor in das Leitfähigkeitsband des Silberbromids übergehen; der Farbstoff bleibt trotz Austausch des Kohlenstoffs gegen Stickstoff ein Sensibilisator.

Hat das Grundniveau aber ein geradzahliges n , so bleibt seine Höhe bei Austausch des Kohlenstoffatoms in der Mitte gegen ein Stickstoffatom unverändert; dagegen wird jetzt das angeregte Niveau abgesenkt, die Absorptionsbande verschiebt sich nach langen Wellen. Aus der Tatsache, daß alle Farbstoffe, bei denen der Austausch des mittleren Kohlenstoffatoms gegen Stickstoff eine langwellige Verschiebung bewirkt, Desensibili-

¹⁵ G. SCHEIBE und F. DÖRR, S.-Ber. Bayer. Akad. Wiss. 1959, 183.

¹⁶ O. RIESTER, Agfa-Mitteilungen 1 (1955) 44.

¹⁷ H. KUHN, Helv. Chim. Acta 34 (1951) 2371.

satoren sind, muß man den Schluß ziehen, daß das angeregte Niveau jetzt unterhalb der unteren Kante des Leitfähigkeitsbandes zu liegen kommt und Elektronen, die durch Lichtabsorption in der Eigenabsorption des AgBr in das Leitfähigkeitsband gelangt sind, nun aus diesem durch den Farbstoff abgezogen werden können und für den Aufbau des latenten Bildes verlorengehen. Dabei muß man weiterhin annehmen, daß das angeregte Niveau des Desensibilisators nicht nur dem Grundzustand genähert wird, sondern im gleichen Maß von der Ionisierungsgrenze entfernt wird. Denn die Ionisierungsgrenze ist ja der Festpunkt, an dem die Energieniveaus des Silberbromidkristalls und des Farbstoffs zueinander in Beziehung gesetzt werden.

Es ist bemerkenswert, daß das Kuhnsche Modell den ersten Übergang bei Farbstoffen nebst seiner Beeinflussbarkeit durch Substitution des Kohlenstoffatoms durch Stickstoffatome so gut wiedergibt, trotzdem es nicht geeignet ist, die höheren angeregten Zustände einschließlich der Ionisierungsenergie zu beschreiben.

Es ist zu hoffen, daß eine Theorie der Wasserstoffregel bzw. der Rydberg-Serien bei komplizierteren Molekeln diese Tatsachen erklären kann.

Auf alle Fälle kann der angegebene Mechanismus herangezogen werden beim Versuch einer Erklärung der Sensibilisierung photochemischer Reaktionen in kondensierten Systemen, zu denen auch die Kohlensäureassimilation zu zählen ist¹⁸⁻²⁹.

- ¹⁸ W. C. PRICE und A. D. WALSH, *Proc. Roy. Soc.* 174 (1940) 207, 220.
- ¹⁹ A. LOWRY und K. WATANABE, *J. Chem. Physics* 28 (1958) 210.
- ²⁰ LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte Molekeln*, Band I/3 (1951).
- ²¹ N. PRICE, *J. Chem. Physics* 3 (1935) 256.
- ²² N. MORRISON, NICOLSON, *J. Chem. Physics* 20 (1952) 1021.
- ²³ K. WATANABE, *J. Chem. Physics* 26 (1957) 542.
- ²⁴ W. C. PRICE und A. D. WALSH, *Proc. Roy. Soc.* 174 (1940) 225.
- ²⁵ s. z. B. H. KAUTSKY, W. APFEL und H. AMANN, *Biochem. Z.* 332 (1960) 277.
- ²⁶ G. HERZBERG und G. SCHEIBE, *Z. Physik. Chem. B* 7 (1930) 390.
- ²⁷ G. SCHEIBE, *Z. Physik. Chem. B* 5 (1929) 355.
- ²⁸ D. BRÜCK und G. SCHEIBE, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 901.
- ²⁹ M. PRUGGER, Diss. TH München 1958. H. PRUGGER in F. DÖRR, *Z. Elektrochem.* 64 (1960) 425.