

Methoden der Zuordnung von Absorptionsbanden von Farbstoffen zu berechneten Übergängen

Von H. LABHART

CIBA Aktiengesellschaft und Universität Basel

A. Einleitung

Bei der Berechnung der optischen Übergänge organischer Moleküle ist man auf relativ rohe Modellvorstellungen angewiesen. Die Deutung der beobachteten Absorptions- und Emissionsbanden ist daher im allgemeinen nur dann einigermaßen zuverlässig, wenn ihre sämtlichen Merkmale mit den Resultaten der Theorie übereinstimmen. Diese Merkmale sind: Wellenlänge, Intensität und Polarisationsrichtung in bezug auf das Molekülskelett. Während sich die Wellenlänge und, falls die Banden sich nicht überlappen, auch die Intensität (f -Wert) mit genügender Genauigkeit aus dem Absorptionsspektrum entnehmen lassen, erfordert die Bestimmung der Polarisation zusätzliche Messungen, auf welche wir näher eingehen. Solche Messungen sind insbesondere dann notwendig, wenn die Absorptionsbanden einer Substanz nahe beieinanderliegen, wie es in den Spektren flächenhafter Moleküle oft der Fall ist. Bei den Spektren sehr langgestreckter Moleküle vom z. B. Polyen- oder Polymethintyp stehen meistens die Zuordnung und die Polarisation der isolierten langwelligen Bande außer Frage. In diesen Fällen genügt es, für die Zuordnung kurzwelliger Banden deren Polarisationsrichtung in bezug auf die Polarisationsrichtung der langwelligen zu kennen.

B. Übersicht über die wichtigsten Methoden zur Bestimmung der Polarisationsrichtung von Absorptionsbanden

Wie aus der Einleitung hervorgeht, ist es nicht immer notwendig, daß eine Methode «absolut» sei in dem Sinne, daß sie die Polarisationsrichtung eines Überganges in bezug auf die Geometrie des Moleküls zu messen gestattet. Deshalb haben die viel zahlreicheren «relativen» Methoden, bei denen nur die gegenseitige Richtung der verschiedenen Übergänge festgestellt wird, ebenfalls ein großes Anwendungsgebiet. Sie eignen sich auch als oft notwendige Ergänzung in einem einer absoluten Messung nicht zugänglichen Wellenlängengebiet.

a) Absolute Methoden

1. Kristalle

In den meisten Molekülkristallen sind die Moleküle derart geordnet, daß ein ausgeprägter Dichroismus resultiert. Nur in hochsymmetrischen Elementarzellen mit speziellen Molekülanordnungen ist ein Verschwinden des Dichroismus zu erwarten. Aus der Beobachtung des Dichroismus kann aber nur dann auf die absoluten Polarisationsrichtungen geschlossen werden, wenn die Lage der Moleküle in bezug auf die Kristallachsen bekannt,

d. h. wenn die Röntgenanalyse dieses Kristalls durchgeführt ist. Ohne diese Information ergeben sich lediglich relative Polarisationsrichtungen.

Die Messungen müssen im Wellenlängengebiet starker Banden an außerordentlich dünnen Kristallpräparaten durchgeführt werden, deren Herstellung oft schwierig ist. Bei der Interpretation der Resultate ist, wie z. B. GRIESSBACH¹ kürzlich bemerkte, darauf zu achten, daß im kristallisierten Zustand die Polarisationsrichtung infolge des Einflusses von Kristallfeldern nicht in jedem Falle mit der Polarisationsrichtung im entsprechenden freien Molekül übereinstimmen muß.

2. Der elektrisch induzierte Dichroismus

Gelöste Moleküle mit Dipolmoment können, wie erstmals 1939 W. KUHN, H. DÜHRKOP und H. MARTIN² zeigten, in einem elektrischen Feld in einem solchen Maß ausgerichtet werden, daß ein Dichroismus beobachtet wird, aus dem sich die Polarisationsrichtungen der verschiedenen Absorptionsbanden ermitteln lassen. Da sich die Richtung des Dipolmomentes in bezug auf die Molekülgeometrie bei genügend hochsymmetrischen Molekülen eindeutig angeben läßt, ist diese Methode ebenfalls absolut. Die erreichbaren Effekte sind sehr klein. Darum wurde dieses Verfahren seither nicht mehr angewandt. Wir versuchten, sie mit den heutigen experimentellen Mitteln weiter zu entwickeln und berichten über unsere Arbeiten im Abschnitt C.

b) Relative Methoden

1. Mischkristalle

Die Einlagerung eines geringen Prozentsatzes von Molekülen der zu untersuchenden Substanz in das Gitter einer im untersuchten Wellenlängenbereich nicht absorbierenden Trägersubstanz führt ebenfalls zu einer Orientierung. Da im allgemeinen röntgenographisch nicht festgestellt werden kann, wie sich die eingelagerten Moleküle in bezug auf die Kristallachsen der Trägersubstanz einlagern, kann diese Methode kaum zu einer absoluten ausgebaut werden. Wenn die geometrische Form der untersuchten Moleküle der Form der Moleküle der Trägersubstanz sehr ähnlich ist, besteht in Molekülkristallen allerdings eine gewisse Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Substitutionsmischkristallen, in welchen beim Vorliegen einer Röntgenanalyse der Trägersubstanz auf die mutmaßliche Orientierung der untersuchten Moleküle geschlossen werden kann³.

2. Adsorption auf gestreckten, streckbaren oder natürlich orientierten Substraten

Dieses Verfahren ist besonders für Farbstoffe geeignet, da diese ja meistens eine gewisse Affinität zu orga-

nischen Substraten haben, welche in Faser- oder Folienform erhältlich sind. Dabei ist jedoch zu beachten, daß sich das Spektrum gegenüber dem Lösungsspektrum in einem dem Fasermaterial nicht verwandten Lösungsmittel erheblich ändern kann, wodurch unter Umständen die Identifikation der Banden in Frage gestellt wird. Die erreichbaren Orientierungsgrade sind sehr hoch, so daß der Dichroismus besonders an gefärbten Folien mit einfachen Mitteln untersucht werden kann^{4, 5}.

3. Photodichroismus

Beim Bestrahlen einer nicht orientierten Färbung mit polarisiertem Licht werden vorwiegend diejenigen Moleküle zersetzt, die infolge ihrer Orientierung das eingestrahlte Licht absorbieren. Dadurch entsteht ein System von teilweise orientierten Restmolekülen, an dem die Polarisationsrichtung der Übergänge in bezug auf die Polarisationsrichtung derjenigen Bande, welche das eingestrahlte Licht absorbiert, festgestellt werden kann⁶.

4. Fluoreszenzpolarisation

Linear polarisiertes Licht regt in einer Probe ohne Vorzugsrichtung (Lösung) vorwiegend jene Moleküle an, deren Übergangsmoment der Polarisationsrichtung parallel liegt. Falls sich die angeregten Moleküle während der Lebensdauer des angeregten Zustandes infolge genügend hoher Viskosität des Lösungsmittels nicht wesentlich desorientieren, wird dadurch auch das beobachtete Fluoreszenzlicht teilweise polarisiert. Aus dessen Polarisationsgrad kann man, wie PERRIN⁷ zeigte, auf die relative Polarisationsrichtung der zur Anregung benutzten Absorptionsbande und der Fluoreszenzbande schließen. Dieses Verfahren eignet sich vor allem dann, wenn die langwelligste Bande sehr stark ist. Es wurde in neuerer Zeit häufig angewandt.

F. DÖRR und M. HELD⁸ geben eine nach etwas anderen Gesichtspunkten geordnete und mit zahlreichen zusätzlichen Literaturzitaten belegte Übersicht über diese Methoden, insbesondere über die Fluoreszenzpolarisation.

C. Der elektrisch induzierte Dichroismus

a) Theorie

Wir verbinden mit dem Molekül ein rechtwinkliges Koordinatensystem xyz und beschreiben sein Verhalten durch die molaren Absorptionskoeffizienten ϵ_x , ϵ_y und ϵ_z , welche eine Lösung bei vollständiger Ausrichtung der Moleküle in x - bzw. y - bzw. z -polarisiertem Licht zeigen würde. Es erwies sich als notwendig, durch den Ansatz

³ Siehe z. B. D. S. McCLURE, *J. Chem. Physics* 22 (1954) 1668.

⁴ L. W. SMIRNOV, *Optika i Spektroskopija* 3 (1957) 123.

⁵ Y. TANIZAKI *et al.*, *Nippon Kagaku Zasshi* 78 (1957) 542; *Bull. Chem. Soc. Japan* 32 (1959) 75.

⁶ S. NIKITINE, *Ann. Physique* 15 (1941) 276.

⁷ F. PERRIN, *Ann. Chim. Phys.* (10) 12 (1929) 169.

⁸ F. DÖRR und M. HELD, *Angew. Chem.* 72 (1960) 287.

¹ D. GRIESSBACH, *Z. Naturforsch.* 15a (1960) 292.

² W. KUHN, H. DÜHRKOP und H. MARTIN, *Z. physik. Chem. B* 45 (1939) 121.

$$\begin{aligned} \varepsilon_i^F &= \varepsilon_i + \frac{d\varepsilon_i}{dF_x} F_x + \frac{d\varepsilon_i}{dF_y} F_y + \frac{d\varepsilon_i}{dF_z} F_z + \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\varepsilon_i}{dF_x^2} F_x^2 + \frac{d^2\varepsilon_i}{dF_y^2} F_y^2 + \frac{d^2\varepsilon_i}{dF_z^2} F_z^2 + \right. \\ &\left. + 2 \frac{d^2\varepsilon_i}{dF_x dF_y} F_x F_y + 2 \frac{d^2\varepsilon_i}{dF_y dF_z} F_y F_z + \frac{d^2\varepsilon_i}{dF_x dF_z} F_x F_z \right) \end{aligned}$$

$i = x, y$ oder z

zu berücksichtigen, daß die Absorption des untersuchten Moleküls durch das angelegte Feld beeinflusst werden kann. F_x , F_y und F_z sind die Komponenten dieses Feldes F in bezug auf das molekülfeste Koordinatensystem⁹. Für den Spezialfall, daß das elektrische Dipolmoment μ des Moleküls in die x -Achse weist, erhalten wir nach dem schon von KUHN, DÜHRKOP und MARTIN² angewandten Rechenverfahren für die molaren Extinktionskoeffizienten ε_p und ε_s für parallel bzw. senkrecht zur Feldrichtung polarisiertes Licht unter Verwendung der Abkürzung $a = \frac{\mu |F|}{kT}$

$$\begin{aligned} \varepsilon_p &= \frac{\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z}{3} + a^2 \frac{2}{45} \left(\varepsilon_x - \frac{\varepsilon_y + \varepsilon_z}{2} \right) + \\ &+ a^2 \frac{kT}{\mu} \frac{1}{5} \left(\frac{d\varepsilon_x}{dF_x} + \frac{1}{3} \frac{d\varepsilon_y}{dF_x} + \frac{1}{3} \frac{d\varepsilon_z}{dF_x} \right) + \\ &+ a^2 \frac{k^2 T^2}{\mu^2} \frac{1}{10} \left(\frac{d^2\varepsilon_x}{dF_x^2} + \frac{1}{3} \frac{d^2\varepsilon_x}{dF_y^2} + \frac{1}{3} \frac{d^2\varepsilon_x}{dF_z^2} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3} \frac{d^2\varepsilon_y}{dF_x^2} + \frac{d^2\varepsilon_y}{dF_y^2} + \frac{1}{3} \frac{d^2\varepsilon_y}{dF_z^2} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3} \frac{d^2\varepsilon_z}{dF_x^2} + \frac{1}{3} \frac{d^2\varepsilon_z}{dF_y^2} + \frac{d^2\varepsilon_z}{dF_z^2} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_s &= \frac{\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z}{3} - a^2 \frac{1}{45} \left(\varepsilon_x - \frac{\varepsilon_y + \varepsilon_z}{2} \right) + \\ &+ a^2 \frac{kT}{\mu} \frac{1}{15} \left(\frac{d\varepsilon_x}{dF_x} + 2 \frac{d\varepsilon_y}{dF_x} + 2 \frac{d\varepsilon_z}{dF_x} \right) + \\ &+ a^2 \frac{k^2 T^2}{\mu^2} \frac{1}{30} \left(\frac{d^2\varepsilon_x}{dF_x^2} + 2 \frac{d^2\varepsilon_x}{dF_y^2} + 2 \frac{d^2\varepsilon_x}{dF_z^2} + \right. \\ &\quad \left. + 2 \frac{d^2\varepsilon_y}{dF_x^2} + \frac{d^2\varepsilon_y}{dF_y^2} + 2 \frac{d^2\varepsilon_y}{dF_z^2} + \right. \\ &\quad \left. + 2 \frac{d^2\varepsilon_z}{dF_x^2} + 2 \frac{d^2\varepsilon_z}{dF_y^2} + \frac{d^2\varepsilon_z}{dF_z^2} \right) \end{aligned}$$

Man erkennt aus diesen Ausdrücken, daß es nicht möglich ist, durch eine Messung von $\varepsilon_p - \varepsilon_s$ allein die für die Bestimmung der Polarisationsrichtung maßgebende Größe $\left(\varepsilon_x - \frac{\varepsilon_y + \varepsilon_z}{2} \right)$ zu ermitteln, da durch die die Differentialquotienten der ε nach F enthaltenden Terme weitere unbekannte Beiträge zu ε_p und ε_s geliefert wer-

⁹ Ohne Berücksichtigung der Feldabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten zeigten unsere Messungen unverständliche Anomalien.

den. Unter der Annahme, daß die transversalen Feldeffekte

$$\frac{d\varepsilon_y}{dF_x}, \frac{d\varepsilon_z}{dF_x}, \frac{d^2\varepsilon_x}{dF_y^2}, \frac{d^2\varepsilon_x}{dF_z^2}, \frac{d^2\varepsilon_y}{dF_x^2}, \frac{d^2\varepsilon_y}{dF_z^2}, \frac{d^2\varepsilon_z}{dF_x^2} \text{ und } \frac{d^2\varepsilon_z}{dF_y^2}$$

gegenüber den longitudinalen Effekten

$$\frac{d\varepsilon_x}{dF_x}, \frac{d^2\varepsilon_x}{dF_x^2}, \frac{d^2\varepsilon_y}{dF_y^2} \text{ und } \frac{d^2\varepsilon_z}{dF_z^2}$$

vernachlässigbar klein sind, kann man diese Beiträge durch ein weiteres Experiment ermitteln. Bei Beobachtung der Meßlösung mit polarisiertem Licht, dessen Polarisationsenebene einen Winkel von $\theta = 54,8^\circ$ mit der Feldrichtung einschließt, fällt das Glied mit $\left(\varepsilon_x - \frac{\varepsilon_y + \varepsilon_z}{2} \right)$ heraus, da

$$\begin{aligned} \varepsilon_{54,8^\circ} &= \varepsilon_p \cos^2 54,8^\circ + \varepsilon_s \sin^2 54,8^\circ = \frac{1}{3} \varepsilon_p + \frac{2}{3} \varepsilon_s \\ &= \frac{\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z}{3} + a^2 \frac{kT}{\mu} \frac{1}{9} \frac{d\varepsilon_x}{dF_x} + \\ &\quad + a^2 \frac{k^2 T^2}{\mu^2} \frac{1}{18} \left(\frac{d^2\varepsilon_x}{dF_x^2} + \frac{d^2\varepsilon_y}{dF_y^2} + \frac{d^2\varepsilon_z}{dF_z^2} \right) \end{aligned}$$

Wir haben somit an jeder Substanz zwei Experimente durchzuführen:

Experiment A: Messung des relativen Intensitätsunterschiedes zwischen parallel und senkrecht zum Feld polarisiertem Licht. Diese Messung liefert

$$\begin{aligned} - \left(\frac{\Delta J}{J} \right)_A &= 2,3 \cdot D a^2 \left[\frac{1}{5} \left(\frac{\varepsilon_x - \frac{\varepsilon_y + \varepsilon_z}{2}}{\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{kT}{\mu} \frac{2}{5} \frac{d\varepsilon_x}{dF_x} \frac{1}{\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{k^2 T^2}{\mu^2} \frac{1}{5} \left(\frac{\frac{d^2\varepsilon_x}{dF_x^2} + \frac{d^2\varepsilon_y}{dF_y^2} + \frac{d^2\varepsilon_z}{dF_z^2}}{\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z} \right) \right]. \end{aligned}$$

D steht für die optische Dichte.

Experiment B: Messung der relativen Intensitätsänderung unter Feldeinfluß für Licht, das unter einem Winkel von $54,8^\circ$ gegen die Feldrichtung polarisiert ist. Diese Messung liefert

$$\begin{aligned} - \left(\frac{\Delta J}{J} \right)_B &= 2,3 \cdot D a^2 \left[\frac{kT}{\mu} \frac{1}{3} \frac{d\varepsilon_x}{dF_x} \frac{1}{\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{k^2 T^2}{\mu^2} \frac{1}{6} \frac{\frac{d^2\varepsilon_x}{dF_x^2} + \frac{d^2\varepsilon_y}{dF_y^2} + \frac{d^2\varepsilon_z}{dF_z^2}}{\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z} \right]. \end{aligned}$$

Die Kombination der Resultate dieser Messungen ergibt

$$\frac{\varepsilon_x - \frac{\varepsilon_y + \varepsilon_z}{2}}{\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z} = \frac{-5}{2,3 \cdot D a^2} \left[\left(\frac{\Delta J}{J} \right)_A - \frac{6}{5} \left(\frac{\Delta J}{J} \right)_B \right]. \quad (1)$$

Die durch die Messung von $\left(\frac{\Delta J}{J}\right)_B$ erfaßte Beeinflussung des Extinktionskoeffizienten kann entweder durch eine Veränderung der Bandenintensität oder durch eine Veränderung der Bandenlage durch das angelegte Feld bedingt sein. Da bei den bisher gemessenen Substanzen $\left(\frac{\Delta J}{J}\right)_B$ im Bandenmaximum durchwegs verschwand und an den Flanken entgegengesetztes Vorzeichen besaß, scheint uns in diesen die Veränderung der Bandenlage der Haupteffekt zu sein. $\frac{d\varepsilon_x}{dF_x}$ muß deshalb als $\frac{d\varepsilon_x}{d\lambda} \cdot \frac{d\lambda}{dF_x}$ aufgefaßt werden. Diese Bandenverschiebung kommt durch eine feldbedingte Störung der Energieeigenwerte des Moleküls zustande. Sie kann in Molekülen mit Dipolmoment nach der Deutung von CZEKALLA¹⁰, der unabhängig von uns diesen Effekt feststellte, auch als durch den Unterschied des Dipolmomentes im Grundzustand und angeregten Zustand bedingt aufgefaßt werden. Wir werden in einer späteren Arbeit zeigen, daß diese Vorstellungen physikalisch weitgehend identisch sind. CZEKALLA wertete auf Grund seiner Anschauung im Falle der von ihm hauptsächlich untersuchten Stilbenderivate das Dipolmoment im angeregten Zustand aus und fand Werte, welche gut mit seinen aus der Fluoreszenzpolarisation im elektrischen Feld bestimmten Dipolmomenten für den angeregten Zustand übereinstimmen.

b) Experimentelle Anordnungen

Die für die Experimente A und B benutzten Apparaturen sind auf den Abbildungen 1 und 2 schematisch dargestellt und in den Legenden beschrieben. Die Meßzelle hat 1 cm Schichtdicke. Der Abstand der Elektroden beträgt 1,7 mm. Es ist möglich, Spannungen bis 20 kV anzulegen. Diese werden impulsartig erzeugt, indem der Scheitelwert von V_{∞} gleich V_{\equiv} gewählt wird. Der phasenempfindliche Verstärker erlaubt die

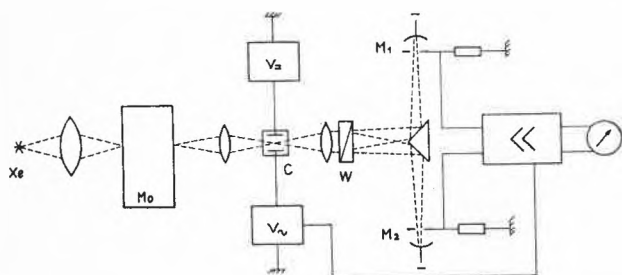


Abb. 1. Anordnung für Experiment A

Xe	1000-Watt-Xenon-Hochdrucklampe
Mo	Monochromator
C	Meßzelle
V_{\equiv}	Gleichspannungsquelle, 0 bis 15 kV
V_{\sim}	Wechselspannungsquelle, Spitzenspannung 0 bis 15 kV, 75 Hz
W	Wollastonplatte
M_1, M_2	Multiplier 1P28, durch Variation der Betriebsspannung auf gleiche Empfindlichkeit eingestellt
\ll	Symmetrischer, phasenempfindlicher Verstärker

¹⁰ J. CZEKALLA, Vortrag, gehalten am Symposium über Farbenchemie, Basel 1960, dieser Band, S. 26.

Bestimmung der Vorzeichen des Effektes. Alle Messungen wurden bei optischen Dichten zwischen 0,2 und 1,4 durchgeführt. Dabei traten noch keine Störungen durch Streulicht auf. Unterhalb 260 m μ war die Intensität der Xenonlampe zu schwach, um zuverlässige Messungen auszuführen.

D. Untersuchungen an Anthrachinonderivaten

Die Deutung des Anthrachinon-Spektrums ist von Interesse, da dieses Molekül das Grundskelett zahlreicher Farbstoffe bildet. Da keine der beobachteten Absorptionsbanden beim gegenwärtigen Stand der Berechnungen¹¹ auf Grund der Wellenlänge und Intensität allein mit Sicherheit identifiziert werden kann, ist eine absolute Bestimmung der Polarisationsrichtung der Übergänge notwendig. Obschon das Kristallgitter von Anthrachinonen bekannt ist¹², wählten wir wegen der erwähnten Schwierigkeiten in der Deutung der Kristallspektren die Methode des elektrisch induzierten Dichroismus. Anthrachinon selbst hat zwar kein Dipolmoment, und man ist deshalb auf die Untersuchung von Derivaten angewiesen. Unter diesen eignen sich vor allem diejenigen, bei welchen durch symmetrische Substitution ein Dipolmoment entsteht, welches entweder in die Längsachse oder in die Querachse fällt. Substituenten, welche das Spektrum der Grundsubstanz wenig verändern und trotzdem zu genügend großen Dipolmomenten führen, sind die Halogene. Um Substituenteneinflüsse zu studieren, haben wir zusätzlich die Polarisation der Banden von OH- und NH₂-substituierten Anthrachinonen untersucht.

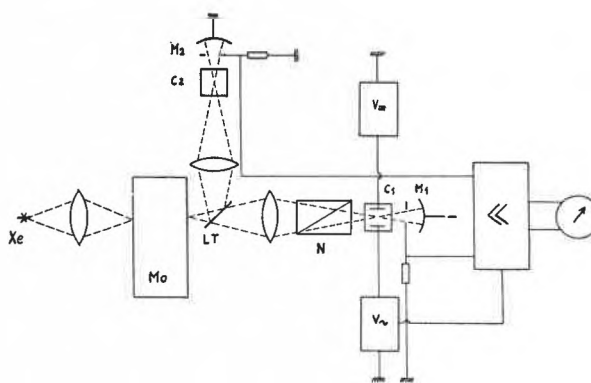


Abb. 2. Anordnung für Experiment B

Xe	Xenonlampe
Mo	Monochromator
LT	Lichtteilerplatte, etwa 66% durchlässig, 34% Reflexion
N	Nicol-Prisma-Polarisationsrichtung, 54,8° gegen Feldrichtung
C ₁	Meßzelle
C ₂	Vergleichszelle (ohne Feld)
M_1, M_2	Multiplier 1P28
V_{\equiv}	Gleichspannungsquelle
V_{\sim}	Wechselspannungsquelle
\ll	Symmetrischer, phasenempfindlicher Verstärker

¹¹ A. KUBOYAMA, *Bull. Chem. Soc. Japan* 31 (1958) 752.

¹² S. N. SEN, *Indian J. Physics Proc.* 22 (1948) 347.

a) Meßresultate

In der unteren Hälfte der Abbildungen 3, 4 und 5 sind die auf Grund von Gleichung (1) erhaltenen Meßwerte in Funktion der Wellenlänge aufgetragen. In der oberen Hälfte dieser Abbildungen wird gezeigt, wie dank diesen Messungen die totale Absorption in je einen in der Längsachse und einen quer zur Längsachse polarisierten Teil aufgespalten werden kann.

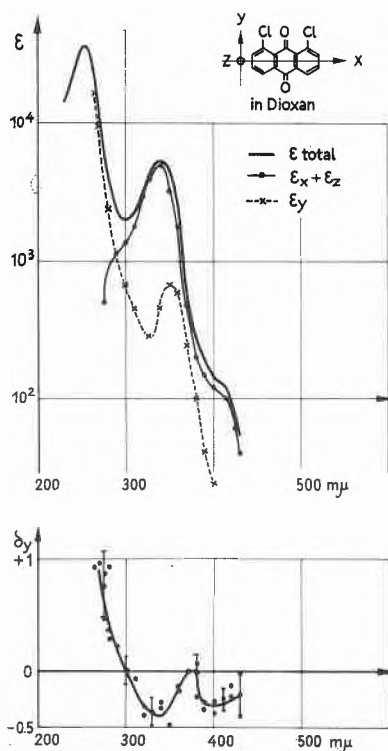


Abb. 3. 1,8-Dichloranthrachinon

Untere Hälfte: $\delta_y = \frac{\epsilon_y - \frac{\epsilon_x + \epsilon_z}{2}}{\epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z}$ in Funktion der Wellenlänge, aus Messungen des elektrisch induzierten Dichroismus
Obere Hälfte: Zerlegung der totalen Absorption in längs- und querpolarierte Anteile. Die 340-m μ -Bande erscheint aus zwei Banden zusammengesetzt

Teilweise wurden die absoluten Messungen des elektrisch induzierten Dichroismus durch eine relative Methode ergänzt. So konnte die Polarisation der kurzweligen Bande in einigen Fällen durch die Messung der Wellenlängenabhängigkeit des Dichroismus von mit diesen Substanzen gefärbten und anschließend verstreckten Nylonfolien festgelegt werden. Abb. 6 veranschaulicht eine solche Messung. Das Minimum von $\frac{D_p - D_s}{\frac{1}{2}(D_p + D_s)}$ bei 290 m μ bestätigt den mit der elektrischen Methode (vgl. Abb. 4) erhaltenen Befund, wonach die Bande bei 290 m μ quer zur 430-m μ -Bande polarisiert ist. Der Anstieg bei kürzeren Wellen und das eben angedeutete Maximum bei 250 m μ lassen darauf schließen, daß die bei dieser Wellenlänge erscheinende starke Absorptions-

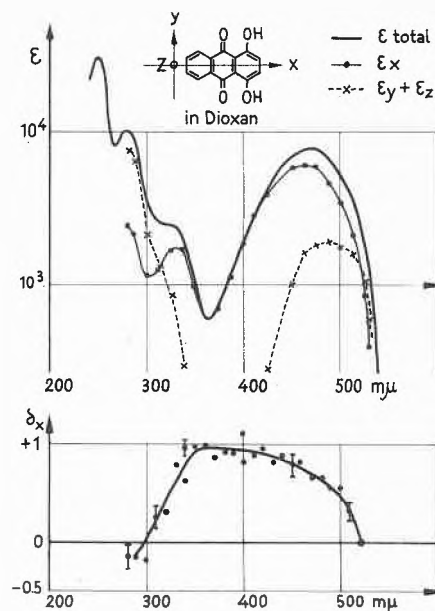


Abb. 4. 1,4-Dioxyanthrachinon

Untere Hälfte: $\delta_x = \frac{\epsilon_x - \frac{\epsilon_y + \epsilon_z}{2}}{\epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z}$ in Funktion der Wellenlänge aus Messungen des elektrisch induzierten Dichroismus
Obere Hälfte: Zerlegung der totalen Absorption in längs- und querpolarierte Anteile

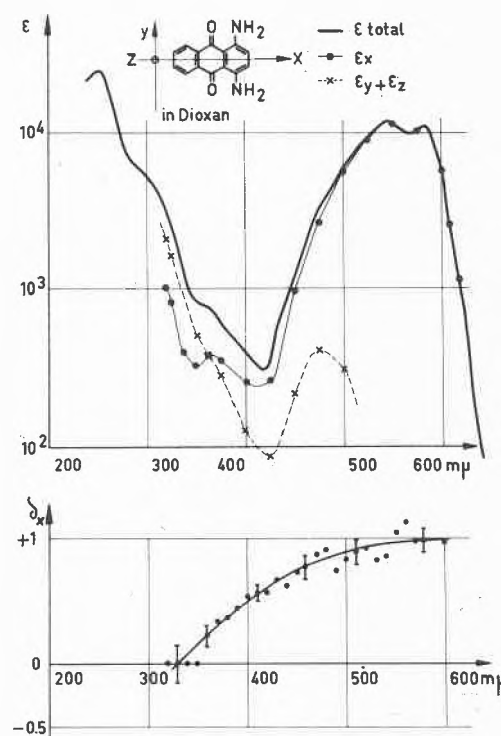


Abb. 5. 1,4-Diaminoanthrachinon

Untere Hälfte: δ_x in Funktion der Wellenlänge
Obere Hälfte: Zerlegung der totalen Absorption in längs- und querpolarierte Anteile. Die Existenz der querpolarierten Bande bei 480 m μ sowie die Polarisation der Bande bei 360 m μ sind bei der bisher erreichten Meßgenauigkeit nicht gesichert

bande in gleicher Richtung wie die 430-m μ -Bande, also in Längsrichtung, polarisiert ist.

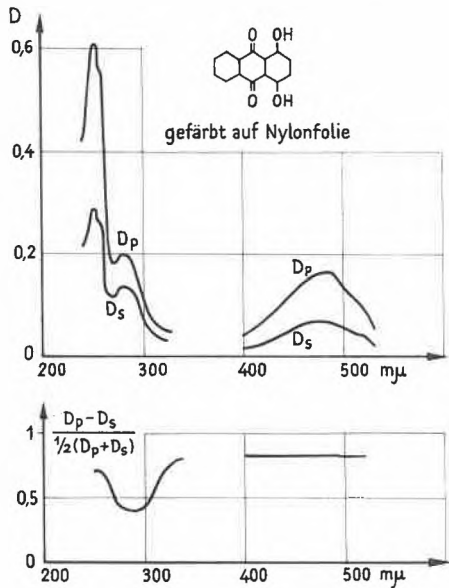


Abb. 6

Optische Dichte D_p parallel und D_s senkrecht zur Streckrichtung einer mit 1,4-Dioxyanthrachinon gefärbten Nylonfolie

Es fällt auf, daß der Dichroismus der gestreckten Färbung nicht wie der elektrisch induzierte Dichroismus bei 290 m μ entgegengesetztes Vorzeichen als bei 430 m μ besitzt. Dieses Verhalten kann erklärt werden, wenn man annimmt, daß bei der Adsorption an die Kettenmoleküle der Nylonfolie die Farbstoffmoleküle sich nicht parallel, sondern unter einem Winkel von etwa 30° zwischen Längsachse und Kettenrichtung anlagern. Wir sehen daher in solchen Untersuchungen auch eine Möglichkeit, die geometrischen Verhältnisse der Anlagerung von Farbstoffmolekülen an Fasermaterialien zu studieren.

In Abb. 7 sind die an sämtlichen bisher genügend gut untersuchten Anthrachinonderivaten gewonnenen Resultate zusammengestellt.

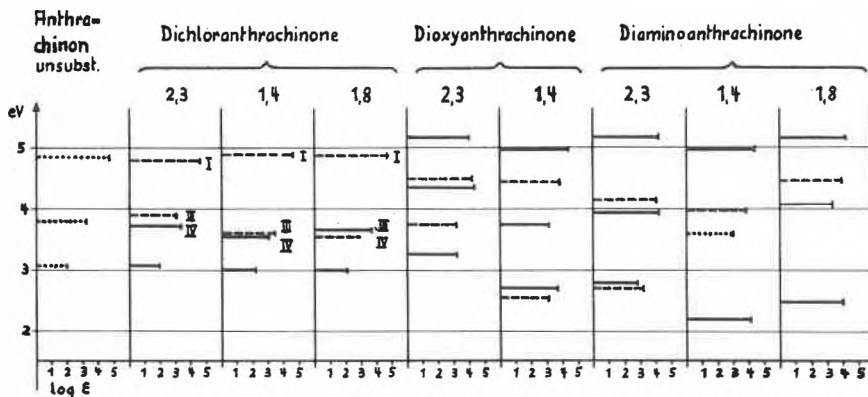


Abb. 7

Zusammenstellung der bisherigen Resultate an Anthrachinonderivaten. Die Lage der horizontalen Striche entspricht der Energie (Wellenlänge), ihre Länge der Intensität der Übergänge. Ausgezogene Striche entsprechen längspolarisierten, gestrichelte querpolarisierten Übergängen. Unbestimmte Polarisation ist durch Punktierung angedeutet. Zum Vergleich sind die Übergänge von Anthrachinon eingezeichnet

b) Diskussion

Wir vergleichen unsere experimentellen Befunde mit den theoretischen LCAO-MO-Daten von KUBOYAMA¹¹, welche in Abb. 8 veranschaulicht sind. Gemäß diesem Schema sollten vier Übergänge mit ähnlicher Energie auftreten. Zwei davon, I und II, sind erlaubt (II längspolarisiert, I querpolarisiert) und zwei symmetriemäßig verboten, III und IV. Die Polarisation von III und IV hängt im unsubstituierten Anthrachinon von der Symmetrie derjenigen Schwingung ab, welche das Symmetrieverbot am wirksamsten aufhebt. Bei Substitution treten weitere Störungen auf, welche die Übergänge III und IV in der in Abb. 8 angesprochenen Weise beeinflussen. Da Cl-Substitution die Energiewerte nur wenig beeinflusst, darf man die an den Cl-substituierten Anthrachinonen gewonnenen Resultate weitgehend auf Anthrachinon übertragen.

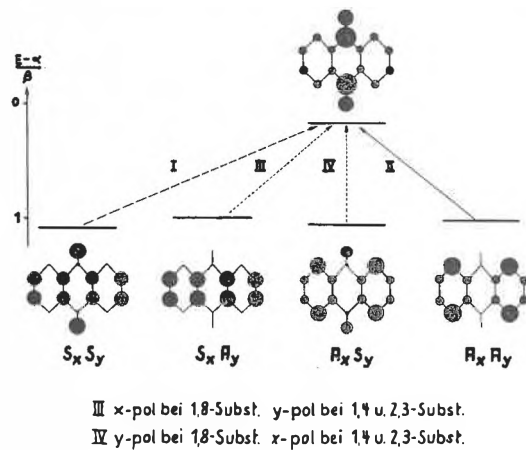


Abb. 8

Die vier obersten besetzten und das unterste unbesetzte Energieniveau in Anthrachinon nach KUBOYAMA¹¹. Die Quadrate der LCAO-MO-Koeffizienten der Eigenfunktionen sind durch die Größe der Kreisflächen in den eingezeichneten Anthrachinonskeletten dargestellt. Die in¹¹ nicht enthaltenen Koeffizienten wurden uns freundlicherweise von KUBOYAMA brieflich mitgeteilt. Die Symbole $S_x A_y$ usw. geben die Symmetrie bzw. Antisymmetrie der Eigenfunktionen in bezug auf die x -Achse (Längsachse) und y -Achse (Querachse) an

Wir schließen daher, daß in Anthrachinon die kurzwellige starke Bande bei 4,85 eV (255 m μ) dem erlaubten querpolarisierten Übergang I entsprechen muß. Dieses Resultat stimmt mit KUBOYAMAS Deutung überein. Wir glauben aber, den nach der Theorie noch stärkeren längspolarisierten Übergang II nicht mit den schwachen längspolarisierten Banden um 3,7 eV (330 m μ) der Dichloranthrachinone identifizieren zu dürfen und vermuten daher diesen Übergang entgegen den theoretischen Erwartungen im kurzwelligen noch nicht untersuchten Spektralgebiet. Die Übergänge III und IV lassen sich hingegen polarisations- und intensitätsmäßig ohne weiteres den beobachteten Banden um 3,7 eV, wie in Abb. 7 angedeutet, zuordnen. Es ist daher wahrscheinlich, daß das Absorptionsmaximum bei 3,8 eV (326 m μ) von Anthrachinon ebenfalls durch Superposition der zwei Übergänge III und IV zustande kommt. Die schwache Bande bei 3,05 eV (405 m μ) entspricht einem $n \rightarrow \pi$ -Übergang¹³. Sie erscheint in den Spektren der Dichloranthrachinone durchwegs längspolarisiert. Dies ist bemerkenswert, da im Falle der 2,3- und 1,4-Substitution die Störung durch die Substituenten den Übergang senkrecht zur Molekülebene polarisieren würde. Offenbar sind diese Substituenteneffekte weniger wirksam für die Intensität des $n \rightarrow \pi$ -Überganges als die

Molekülschwingungen. Dies äußert sich auch im Fehlen einer Intensitätszunahme bei Substitution.

Die nächste Aufgabe besteht darin, die durch die Substituenten bedingten Bandenverschiebungen zu verstehen. Nach der üblichen störungsmäßigen Methode, bei der die Verschiebung der Energieniveaux proportional zum Quadrat der LCAO-MO-Koeffizienten an der Substitutionsstelle gesetzt wird, gelingt dies nur bei relativ wenigen Banden. Durch Substituenten bedingte Mischung der Eigenfunktionen im Grundzustand sowie eventuell elektrostatische Substituenteneffekte scheinen die Verhältnisse zu komplizieren. Eine Zuordnung der Banden der untersuchten Oxy- und Aminoanthrachinone ist uns deshalb vorläufig nicht möglich.

Während der Durchführung der hier beschriebenen Arbeiten haben wir Anregung und Hilfe von verschiedenen Seiten erhalten. Die Einbeziehung des Feldeinflusses auf die Extinktion in die Theorie des elektrisch induzierten Dichroismus wurde durch einen Briefwechsel mit Professor PLATT, Chicago, stimuliert. Dr. KUBOYAMA teilte uns Detailresultate seiner Berechnungen für Anthrachinon mit. PD Dr. W. JENNY stellte uns reine Substanzen zur Verfügung. Die Färbeverfahren auf Nylonfolie wurden von Dr. H. H. BÜHLER entwickelt und die Färbungen in seinem Labor durchgeführt. Den elektronischen Teil der Apparatur baute Herr HÜGIN. All diesen Herren spreche ich meinen verbindlichen Dank aus.

¹³ J. SIDMAN, *Chem. Reviews* 58 (1958) 689.