

Martin Klessinger und Wolfgang Lüttke

Theoretische und spektroskopische Untersuchungen an Indigofarbstoffen, III¹⁾

Der Einfluß zwischenmolekularer Wasserstoffbrücken auf die Spektren von Indigo im festen Zustand

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 3. Februar 1966)

Die Frequenz der CO-Valenzschwingung des Indigodampfes wurde mit einer bis 400° heizbaren Küvette zu 1662/cm bestimmt; ihre starke Verschiebung gegenüber ihrer Lage im kristallisierten Zustand ($\nu_{\text{CO}} = 1626/\text{cm}$) wird auf zwischenmolekulare Wasserstoffbrücken zurückgeführt, deren Einfluß auf die IR- und Elektronen-Spektren des Indigos in HMO-Rechnungen durch eine Variation der Coulomb-Integrale der Ringheteroatome wiedergegeben werden kann.

Die Frage, ob Indigo innermolekulare oder zwischenmolekulare Wasserstoffbrücken bildet, und welchen Einfluß diese auf die Spektren des Indigos, besonders auf seine Farbe, ausüben, ist bereits vielfach diskutiert worden. Als Argument für das Vorliegen innermolekularer Wasserstoffbrücken wurde gewertet, daß zwar Thioindigo und *N,N'*-Dimethyl-indigo, nicht aber Indigo selbst durch Photoisomerisierung in die *cis*-Form umgewandelt werden können²⁾. Von anderen Autoren³⁾ wurden die minimale Löslichkeit des Indigos, sein hoher Schmelzpunkt sowie manche Züge seiner Schwingungs- und Elektronenspektren durch die Annahme zwischenmolekularer Wasserstoffbrücken gedeutet⁴⁾. Die Kristallstrukturanalyse⁵⁾ ergibt für die zwischenmolekularen wie für die innermolekularen N...O-Abstände sehr ähnliche Werte und erlaubt somit keine Entscheidung zwischen inner- und zwischenmolekularen Wasserstoffbrücken.

In der vorangehenden ersten Untersuchung⁶⁾ waren die Infrarot- und Lichtabsorptionsspektren einfacher Indigofarbstoffe im Hinblick auf ihre Oxydationsstufe und die Natur des Fünfringheteroatoms diskutiert worden. Teil II¹⁾ berichtete über MO-Rechnungen, mit deren Hilfe der spektroskopische Befund durch die molekulare π -Elektronenverteilung erklärt und das chromophore Stammsystem der Indigofarb-

1) II. Mittel.: M. Klessinger und W. Lüttke, *Tetrahedron* [London] **19**, Suppl. 2, 315 (1963).

2) W. R. Brode, E. G. Pearson und W. G. Wyman, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 1034 (1954); R. Pummerer und G. Marondel, *Chem. Ber.* **93**, 2834 (1960).

3) ^{3a)} D. N. Schigorin, N. S. Dokunichin und E. A. Gribowa, *J. physik. Chem. (UdSSR)* **29**, 867 (1955), *C. A.* **51**, 858h (1957); ^{3b)} J. Winstein und G. M. Wyman, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2387 (1956); P. W. Sadler, *Spektrochim. Acta* [London] **16**, 1094 (1960); S. J. Holt und P. W. Sadler, *Proc. Roy. Soc. [London] Ser. B* **148**, 495 (1958).

4) Vgl. hierzu I. Mittel. ⁶⁾; dort findet sich auch eine Zusammenstellung der Arbeiten über die Struktur des Indigos.

5) H. v. Eller, *Bull. Soc. chim. France* **106**, 1429, 1433, 1438, 1444 (1955); E. A. Gribowa, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **102**, 279 (1955), *C. A.* **49**, 15353c (1955); *Kristallografiya* **1**, 53 (1956), *C. A.* **50**, 13553c (1956).

6) W. Lüttke und M. Klessinger, *Chem. Ber.* **97**, 2342 (1964).

stoffe abgeleitet worden war. Bei der Berechnung der Moleküldiagramme waren dort keinerlei Annahmen über zwischenmolekulare Wechselwirkungen eingeführt worden; die MO-Ergebnisse¹⁾ gelten daher nur für die isolierten Moleküle und ließen sich deshalb nicht direkt zu den spektroskopischen Messungen in Beziehung setzen, weil diese an kristallisierten Indigoiden (IR- und UV/S-Spektren) oder an Lösungen (UV/S-Spektren) gewonnen worden waren.

Da schon die starke Solvatochromie des Indigos (Tab. 1) zeigt, daß zwischen molekulare Wechselwirkungen erheblichen Einfluß auf die Lichtabsorption des Indigomoleküls ausüben, haben wir nun die Spektren des Indigodampfes aufgenommen, um experimentelle Daten zu gewinnen, die sich korrekt mit den Befunden der Theorie vergleichen lassen. Von der Gegenüberstellung dieser Daten mit den entsprechenden Werten für die kristallisierte Substanz war zudem Aufschluß über die Natur der Wasserstoffbrücken und ihren Einfluß auf die spektralen Eigenschaften des Indigos zu erwarten.

Tab. 1. Die Lage der längstwelligsten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande der Indigoide in verschiedenen Lösungsmitteln (in $m\mu$)

Lösungsmittel	Indigo	Selenoindigo	Thioindigo	Oxindigo
Dampf	540 a)	530 a)	508 a)	—
CCl ₄	588	558	541	410
Xylol	591	563	544	412
Äthanol	610	562	543	416
Tetrachloräthan	620	570	551	420
Dimethylsulfoxid	620	568	547	420
fest in KBr	660	590	552	425

a) Die Dampfspektren wurden mit einer eigens hierfür entwickelten evakuierbaren Heizkuvette von Kunz⁷⁾ aufgenommen.

1. Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und CO-Valenzschwingungsfrequenz der Indigoide

In der einfachen HMO-Theorie werden Heteroatome X durch Verwendung unterschiedlicher Coulomb-Integrale α_X berücksichtigt, indem man

$$\alpha_X = \alpha^\circ + h_X \beta^\circ \quad (1)$$

setzt. h_X ist ein empirischer, für das Atom X charakteristischer Parameter, α° das Coulomb-Integral und β° das Resonanz-Integral für die Kohlenstoffatome in Benzol. Berücksichtigt man in HMO-Rechnungen für das Indigo-Molekül die Fünfringheteroatome nach Gl. (1), so zeigt sich, daß die Energiedifferenz ΔE zwischen dem obersten besetzten und dem untersten unbesetzten π -Orbital und damit die Frequenz $\nu_{\max} = 1/\lambda_{\max}$ der längstwelligsten Lichtabsorptionsbande des Indigos ebenso wie der Bindungsindex p_{CO} der CO-Bindung mit steigenden Werten des Parameters h_X linear zunimmt (vgl. Teil II)¹⁾.

Aus dem Bindungsindex p_{CO} und der Bindungs-Bindungs-Polarisierbarkeit $\pi_{CO,CO}$ läßt sich von der nach Coulson und Longuet-Higgins⁸⁾ angegebenen Beziehung

$$f_{rs} = \frac{\partial^2 V}{\partial X^2 \partial r_s} = \sigma(1 - p_{rs}) + \kappa p_{rs} + 1/2 \left\{ \frac{\kappa \sigma (s-d)}{\sigma(1 - p_{rs} + \kappa p_{rs})} \right\}^2 \pi_{rs,rs} \quad (2)$$

⁷⁾ W. Lüttke und G. Kunz, erscheint demnächst.

die Kraftkonstante f_{CO} der CO-Valenzschwingung ν_{CO} berechnen, wenn man die CO-Gruppe vereinfachend als einen vom restlichen Molekül unabhängigen zweiatomigen Oszillator betrachtet. Die nach dieser Beziehung ermittelten und nach

$$\nu_{\text{CO}}(h_X) = \nu_{\text{CO}}(\text{Deh.}) \sqrt{f(h_X)/f(\text{Deh.})} \quad (3)$$

auf die CO-Frequenz des Dehydroindigos ($\nu_{\text{CO}}(\text{Deh.}) = 1736/\text{cm}$) bezogenen CO-Frequenzen $\nu_{\text{CO}}(h_X)$ sind für verschiedene Werte des Parameters h_X in Tab. 2 zusammengestellt. Bei ihrer Berechnung wurden für die in Gl. (2) auftretenden Bindungslängen s und d der reinen CO-Einfach- bzw. -Doppelbindung und für die entsprechenden Kraftkonstanten σ und κ folgende Werte⁹⁾ verwendet:

$$s = 1.42 \text{ \AA}, d = 1.21 \text{ \AA}, \sigma = 4.5 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}, \kappa = 13.05 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$$

Tab. 2. Berechnete Daten der CO-Gruppe in Indigo für verschiedene Parameter h_X (HMO-Methode)

h_X	ΔE	p_{CO}	$\pi_{\text{CO,CO}}$	ν_{CO} (ber.)
Indigo				
0.48	0.378 β	0.743	0.2947 β^{-1}	1609/cm
0.67	0.440 β	0.749	0.2902 β^{-1}	1615/cm
1.00	0.543 β	0.757	0.2833 β^{-1}	1625/cm
2.00	0.784 β	0.784	0.2432 β^{-1}	1659/cm
Dehydroindigo				
0.67	0.483 β	0.845	0.1255 β^{-1}	(1736/cm)

Die Kraftkonstante κ der reinen CO-Doppelbindung ($p_{\text{CO}} = 1.0$) wurde aus den HMO-Daten und der Kraftkonstante¹⁰⁾ der CO-Bindung des Formaldehyds ($p_{\text{CO}} = 0.936$, $\pi_{\text{CO,CO}} = 0.0722 \beta^{-1}$) mit $\beta = -24 \text{ kcal/Mol} = -1.67 \cdot 10^{-12} \text{ erg/Molekül}$ durch Auflösen von Gl. (2) nach κ ermittelt.

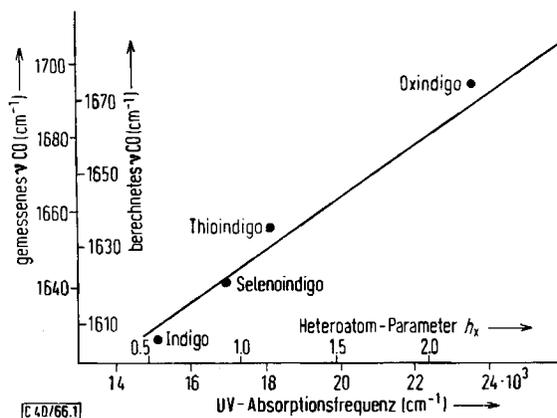
Die auf diese Weise aus den HMO-Rechnungen gewonnenen CO-Frequenzen nehmen ebenfalls linear mit steigenden Werten des Parameters h_X zu, so daß man eine Gerade erhält, wenn man sie gegen die theoretisch bestimmten ΔE -Werte aufträgt (Abbild. 1)¹¹⁾. Dieser theoretisch abgeleitete Zusammenhang zwischen der Frequenz der CO-Valenzschwingung ν_{CO} und der Frequenz ν_{max} der langwelligsten Lichtabsorptionsbande wird im Experiment tatsächlich beobachtet; dies geht aus den in Abbild. 1 ebenfalls eingetragenen Meßwerten hervor, die an den kristallisierten Substanzen mit Hilfe der KBr-Preßtechnik erhalten wurde.

⁸⁾ C. A. Coulson und H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 193, 456 (1948).

⁹⁾ B. und A. Pullmann, Les Théories électroniques de la Chimie organique, Masson & Cie. Paris 1952.

¹⁰⁾ J. W. Linnett, Quart. Rev. 1, 73 (1947).

¹¹⁾ p_{CO} hängt sehr stark von dem Parameter h_X des Ringheteroatoms ab. Bei der Berechnung der CO-Frequenz des Indigos relativ zu der des Dehydroindigos ist daher im wesentlichen das Verhältnis ($h_{\text{NH}}/h_{\text{N}}$) für den berechneten Absolutwert der Frequenz maßgebend; hiermit ergibt sich eine Möglichkeit, die Parameter für den Pyrrol- und Pyridin-Stickstoff so zu bestimmen, daß die berechneten CO-Frequenzen mit den beobachteten übereinstimmen.



Abbild. 1. Zusammenhang zwischen CO-Frequenz ν_{CO} und Frequenz ν_{max} des längstwelligsten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges einfacher Indigoide.

Ausgezogene Gerade — = berechneter Zusammenhang (obere Skala der Abszisse und rechte Skala der Ordinate), • = spektroskopische, an den kristallisierten Substanzen gewonnene Meßwerte (untere Skala der Abszisse und linke Skala der Ordinate)

Eine nähere Betrachtung zeigt jedoch, daß dieses Ergebnis weniger zufriedenstellend ist, als es zunächst scheint. Denn um die in Abbild. 1 gezeigte Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erhalten, müssen die Heteroatom-Parameter h_X in der Reihe N, Se, S, O zunehmen, d. h. es muß gelten:

$$h_N < h_{\text{Se}} < h_S < h_O$$

Da das Coulomb-Integral α_X die Energie eines π -Elektrons im $2p_x$ -Orbital des Atoms X angibt, sollte man erwarten, daß der Parameter h_X der Elektronegativitätsdifferenz Δx zwischen dem Heteroatom X und dem Kohlenstoffatom proportional ist. Auf Grund der üblichen Elektronegativitätsskala¹²⁾ ist daher folgende Abstufung zu erwarten:

$$h_{\text{Se}} < h_S < h_N < h_O$$

Wählt man den dieser Abstufung entsprechenden Wert für h_N , so fällt der Meßwert für den kristallisierten Indigo vollkommen aus der Reihe der übrigen Indigofarbstoffe heraus; man muß somit für den Ringstickstoff des Indigos im kristallisierten Zustand eine effektive Elektronegativität annehmen, die außergewöhnlich gering ist und sich wesentlich von der für das isolierte Molekül zu erwartenden Elektronegativität unterscheidet.

Nun ist schon lange bekannt, daß Indigo im Dampfzustand und in völlig unpolaren Lösungsmitteln ebenso wie Thioindigo „rot“ aussieht; so wird der längstwellige $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Indigos, wie Tab. 1 zeigt, im Dampfzustand bei $540 \text{ m}\mu$, dagegen im kristallisierten Zustand bei $660 \text{ m}\mu$ gefunden. Die entsprechenden Wellenlängen des Thioindigos sind 508 und $552 \text{ m}\mu$. Während sich also beim Indigo die Lage des längstwelligsten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges im Dampfzustand und im kristallisierten Zustand um $120 \text{ m}\mu$ unterscheidet, beträgt dieser Unterschied beim Thioindigo nur $44 \text{ m}\mu$.

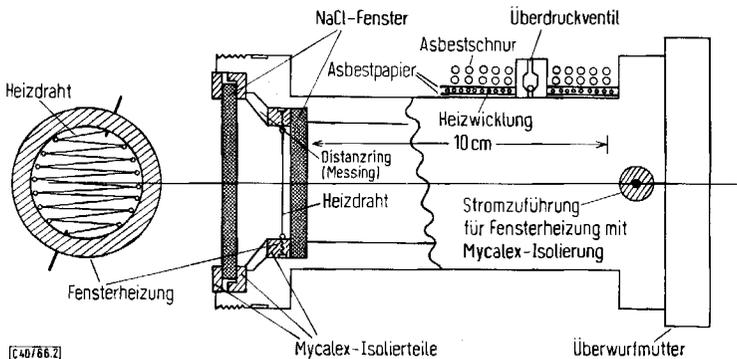
¹²⁾ Vgl. z. B. H. O. Pritchard und H. A. Skinner, Chem. Rev. 55, 745 (1955).

Daraus folgt, daß in den HMO-Rechnungen das Elektronenspektrum des Thioindigos im Dampfzustand und im kristallisierten Zustand praktisch mit dem gleichen Parameter h_S erfaßt werden kann, während für den Indigo-Dampfzustand und im festen Zustand entsprechend der unterschiedlichen effektiven Elektronegativität der NH-Gruppe verschiedene Parameter h_N verwendet werden müssen.

Ein für unser Problem wesentlicher Unterschied zwischen Thioindigo und Indigo besteht darin, daß Indigo durch die NH-Gruppen die Möglichkeit besitzt, Wasserstoffbrücken auszubilden. Es liegt deshalb nahe, für die verminderte Elektronegativität der NH-Gruppe des Indigos Wasserstoffbrücken verantwortlich zu machen, die im kristallisierten Zustand vorhanden sind, im Dampfzustand jedoch aufgetrennt werden. Ein solches Verhalten wäre typisch für zwischenmolekulare Wasserstoffbrücken¹³⁾.

2. Das IR-Spektrum der Indigoide im Gaszustand

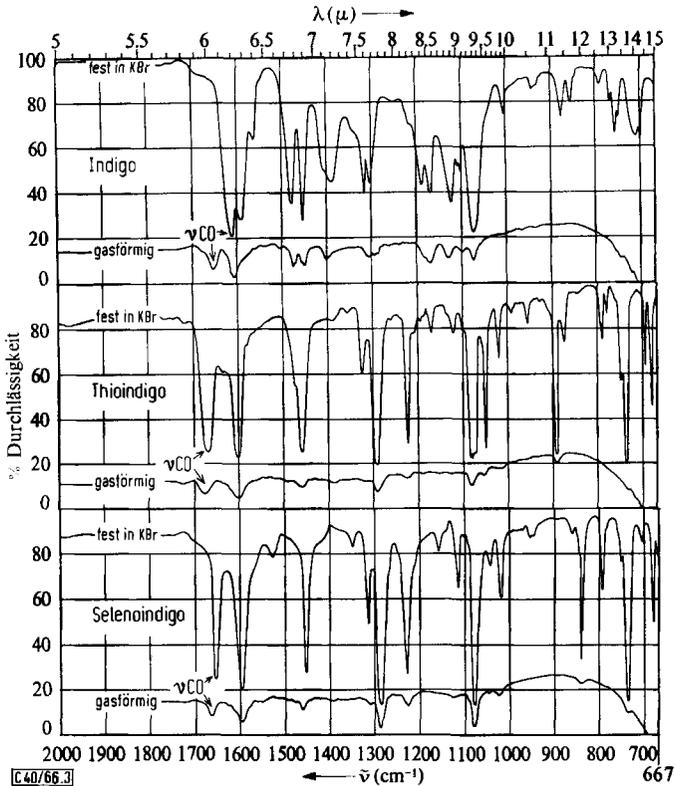
Treffen die Überlegungen des letzten Abschnittes über das Auftreten zwischenmolekularer Wasserstoffbrücken im kristallisierten Indigo und über die Verwendung unterschiedlicher Werte für den Parameter h_N des Indigos im Dampfzustand und im kristallisierten Zustand zu, so sollte auf Grund des aus der Theorie erschlossenen linearen Zusammenhanges zwischen den Frequenzen des längstwelligigen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges ν_{\max} und der CO-Valenzschwingung die ν_{CO} -Frequenz des Indigos im Dampfzustand erheblich höher liegen als im festen Zustand, während bei Thioindigo ein sehr viel geringerer Unterschied zu erwarten ist. Um das experimentell zu prüfen, wurde eine bis 400° heizbare Küvette (Abbild. 2) gebaut. In Abbild. 3 sind die mit dieser



Abbild. 2. Schematische Darstellung der bis 400° heizbaren IR-Küvette

Küvette bei 350° mit einem NaCl-Prisma aufgenommenen Spektren von Indigo, Selenindigo und Thioindigo zusammen mit den nach der KBr-Preßtechnik gewonnenen Spektren der kristallisierten Verbindungen wiedergegeben. Sie lassen deutlich eine Verschiebung der ν_{CO} -Bande des Indigos erkennen, während die Lage aller anderen Banden des Indigos und der beiden anderen Farbstoffe praktisch unverändert bleibt.

¹³⁾ Vgl. beim *N*-Methyl-acetamid: A. Gierer, Z. Naturforsch. **8b**, 644, 654 (1953).



Abbild. 3. IR-Spektren von Indigo, Selenoindigo und Thioindigo im kristallisierten Zustand (obere Kurve) und im Dampfzustand (untere Kurve)

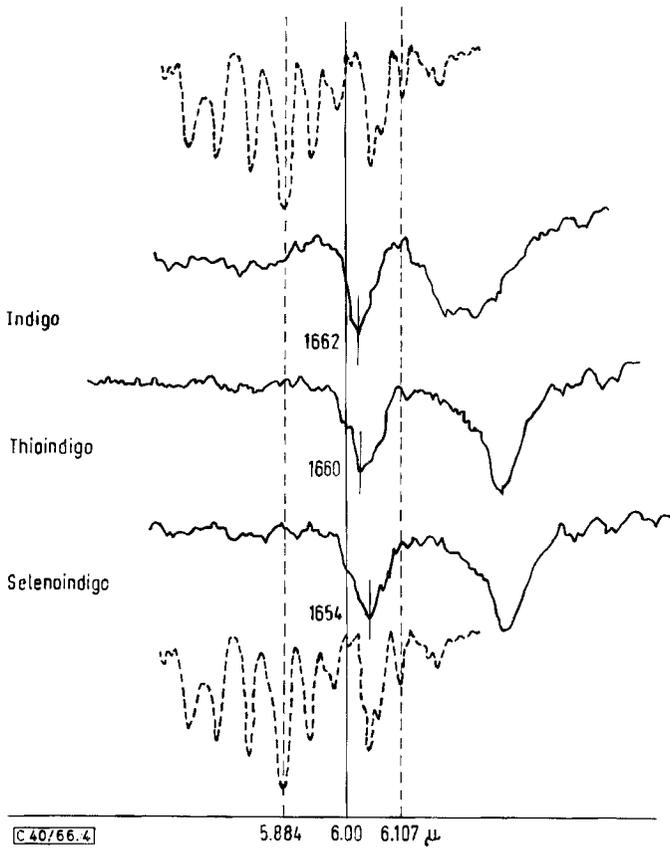
Die genaue Ausmessung der Carbonylfrequenzen ν_{CO} mit Hilfe der Linien des Wasserdampfspektrums (Abbild. 4) zeigt, daß die ν_{CO} -Bande des Indigodampfes bei 1662/cm, die der kristallisierten Substanz dagegen bei 1626/cm liegt; sie verschiebt sich somit infolge des Aufbrechens der Wasserstoffbrücken beim Übergang zum Dampfzustand um 36/cm nach höheren Frequenzen. Die CO-Frequenzen des Seleno- und Thioindigos, die bei den kristallisierten Verbindungen bei 1642 bzw. 1656/cm liegen, nehmen dagegen beim Verdampfen nur um 12 bzw. 4/cm zu.

Auf Grund der im vorigen Abschnitt aufgezeigten Proportionalität zwischen der ν_{CO} -Frequenz und dem Parameter h_X des Fünfringheteroatoms ergibt sich aus den hier bestimmten ν_{CO} -Frequenzen folgende Abstufung der Parameter

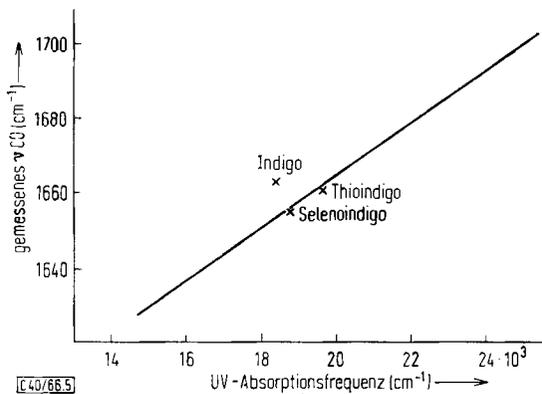
$$h_{\text{Se}} < h_{\text{S}} \cong h_{\text{N}},$$

d. h. für die isolierten Moleküle im Dampfzustand entsprechen die Parameter der nach der normalen Elektronegativitätsskala zu erwartenden Abstufung.

Für die im Dampfzustand bestimmte Lage der längstwelligsten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge ist diese Reihenfolge nicht streng erfüllt. Trägt man jedoch die im Dampfzustand gemessenen ν_{CO} -Frequenzen gegen die ebenfalls im Dampfzustand bestimmten



Abbild. 4. Die Ausmessung der CO-Frequenzen mit Hilfe der Linien des Wasserdampfspektrums

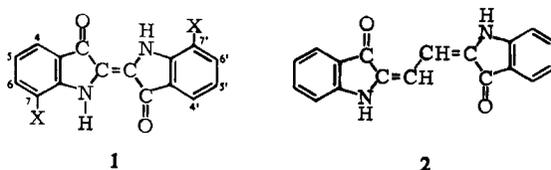


Abbild. 5. Zusammenhang zwischen CO-Frequenz und Frequenz ν_{\max} des längstwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges einfacher Indigoide. (x = Meßwert an dampfförmigen Substanzen)

Frequenzen ν_{\max} der längstwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge⁷⁾ auf (Abbild. 5), so liegen die Meßwerte in guter Näherung auf der gleichen Geraden wie die an den kristallisierten Verbindungen gewonnenen Meßwerte der Abbild. 1.

3. Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse dieser Arbeit stehen im Einklang mit den in Teil I⁶⁾ mitgeteilten spektroskopischen Messungen, wonach sich die substituierten Indigoide auf Grund ihrer im kristallisierten Zustand gemessenen νCO - und νNH -Frequenzen in zwei Gruppen unterteilen lassen: Indigoide, die in 7- und 7'-Stellung je einen Substituenten tragen (**1**), weisen eine νCO -Frequenz bei 1650–1660/cm und eine scharfe νNH -Frequenz bei 3400/cm auf; sind die 7-Stellungen nicht substituiert, so liegt die νCO -Frequenz bei 1626–1630/cm und die νNH -Bande ist breit und wird bei 3250–3300/cm gefunden. Das 1.2-Bis-[3-oxo-indolinylden-(2)]-äthan (**2**), bei dem der innermolekulare N...O-Abstand fast doppelt so groß ist wie beim Indigo, so daß eine innere Wasserstoffbrücke nicht möglich ist, ordnet sich mit $\nu\text{CO} = 1661/\text{cm}$ und $\nu\text{NH} = 3170/\text{cm}$ in die zweite Gruppe ein.



Alle diese Beobachtungen lassen sich zwanglos und widerspruchsfrei durch die Annahme erklären, daß beim kristallisierten Indigo und bei **2** zwischenmolekulare Wasserstoffbrücken vorliegen. Gestützt wird dies noch durch IR-Messungen von *Schigorin*, *Dokunichin* und *Gribova*^{3a)}, die die νNH -Frequenz des Indigos im Dampfzustand zu $\nu\text{NH} = 3405/\text{cm}$ gegenüber $\nu\text{NH} = 3246/\text{cm}$ im kristallisierten Zustand⁶⁾ bestimmt haben. Diese Befunde erweisen somit, daß die tiefe Farbe des Indigos nicht nur durch die spezielle Atomanordnung im Indigogrundchromophor (vgl. Teil II)¹⁾, sondern auch außerdem durch die starke Polarisierbarkeit der Ladungsverteilung dieses Grundgerüsts und ihre Beeinflussung durch zwischenmolekulare Kräfte bedingt wird, die im Falle des Indigos selbst durch die Fähigkeit zur Wasserstoffbrückenbildung besonders stark und spezifisch ausgeprägt ist.

Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die Beobachtung, daß durch die Wahl eines Lösungsmittels geeigneter Polarität jede beliebige Lage der längstwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande λ_{\max} zwischen etwa 580 und 630 m μ , also nahezu von der Wellenlänge dieses Überganges im Gaszustand bis zu der im festen Zustand, erhalten werden kann (Tab. 1).

Für diese starke Solvatochromie des Indigos gilt offenbar der gleiche Mechanismus wie für die Solvatochromie von Selenindigo, Thioindigo und Oxindigo, denn Tab. 1 zeigt, daß für alle diese Indigoide die in den verschiedenen Lösungsmitteln beobachteten Verschiebungen der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande einander proportional sind. Die durch die Wasserstoffbrücken verursachte Verschiebung der längstwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande ordnet sich

danach vollkommen in die durch die Solvatochromie des Indigos in den verschiedenen Lösungsmitteln gegebene Reihe als Grenzfall besonders starker Wechselwirkung ein. Die Wasserstoffbrücken üben also in bezug auf die Solvatochromie des Indigos nur eine quantitativ besonders starke, nicht aber eine qualitativ andersartige Wechselwirkung aus als polare Lösungsmittelmoleküle.

Das Solvatochromie-Verhalten läßt sich daher im Rahmen der hier benutzten Hückel-Näherung dadurch darstellen, daß man für den Parameter h_X des Ringheteroatoms Werte zwischen dem für den Gaszustand und dem für den festen Zustand wählt. Das entspricht der von *Dimroth*¹⁴⁾ gegebenen Deutung der Solvatochromie durch Beeinflussung der Mesomerie, d. h. der Polarisation der Ladungsverteilung durch das Lösungsmittel. Nach *Lippert*¹⁵⁾ sowie *Czekalla*¹⁶⁾ ist jedoch die Größe des permanenten Dipolmoments des angeregten Zustandes für die beobachtete Bandenverschiebung verantwortlich¹⁷⁾. Indigo ist jedoch zentrosymmetrisch, besitzt also weder im Grundzustand noch im angeregten Zustand ein Dipolmoment. Ob auch, wie vermutet werden kann, das Quadrupolmoment des Indigos oder ob die Partial-Dipolmomente der beiden Molekülhälften für die Solvatochromie verantwortlich gemacht werden können, muß daher noch durch weitere Untersuchungen entschieden werden.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Düsseldorf, und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, sind wir für die nachhaltige Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die Heizküvette besteht aus einem Messingmantel mit einem Überdruckventil (Abbild. 2), der durch einen asbestumspinnenen Chromnickeldraht (0.2 mm \varnothing , etwa 35 Ohm/m) elektrisch geheizt wird. Der Heizdraht ist in zwei Lagen über eine Lage dünnen Asbestpapiers auf den Messingmantel gewickelt und nach außen durch mehrere Lagen Asbestschnur isoliert. Die Länge des Drahtes ist so bemessen, daß die Heizleistung etwa 180 Watt beträgt (1.25 A bei 150 V).

Um eine gleichmäßige Temperatur über die ganze Küvettenlänge zu erzielen und um die Kondensation der Substanz auf den Fenstern zu vermeiden, werden diese elektrisch geheizt. Die Chromnickeldrähte (0.1 mm \varnothing) sind in Isolierstoffringen an kleinen Stahlfedern aufgehängt (vgl. *Funck*¹⁸⁾), die Fensterheizung kann mit der gleichen Spannung betrieben werden wie die Mantelheizung. Als Isoliermaterial wurde „Mycalex“ der Fa. Pfeiffer, Hamburg, verwendet, ein Sinterwerkstoff auf Glimmerbasis, der bis zu sehr hohen Temperaturen beständig ist. Als Fenstermaterial dient Steinsalz (50 mm \varnothing , 5 mm stark). Um ein zu starkes Temperaturgefälle an den auf 350° geheizten Fenstern zu vermeiden und um sie vor Zugluft zu schützen, wurde vor jedem Fenster im Abstand von 2.5 cm ein weiteres ungeheiztes, in Mycalex-Ringen gelagertes NaCl-Fenster (65 mm \varnothing) angebracht. Zwischen der Fensterheizung und dem äußeren ungeheizten Fenster befindet sich ein Distanzring aus Messing; Fenster, Fensterheizung und Distanzring werden durch eine Überwurfmutter an den inneren

¹⁴⁾ K. Dimroth, Marburger Sitzungsber. 76, 3 (1953).

¹⁵⁾ E. Lippert, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 962 (1957).

¹⁶⁾ J. Czekalla und G. Wick, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 727 (1961).

¹⁷⁾ Eine eingehende Diskussion der Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl von Elektronenbanden hat W. Liptay in Z. Naturforsch. 20a, 1441 (1965), gegeben.

¹⁸⁾ E. Funck, Optik 13, 524 (1956).

Rand des Küvettenmantels gedrückt; eine zusätzliche Dichtung der Küvette ist nicht erforderlich. Die Temperatur des Küvettenmantels wurde mit einem Thermoelement der Fa. Heraeus gemessen.

Die Küvette wurde vor dem Aufheizen mit Stickstoff gefüllt und mit einer kleinen Probe der kristallisierten Substanz beschickt. Die Spektren wurden bei verschiedenen Temperaturen registriert, die besten Ergebnisse erhielt man bei einer Manteltemperatur von 380°. Der Dampfdruck der Indigoide bei dieser Temperatur ist ausreichend, um bei einer Schichtdicke von 10 cm die intensivsten Banden des Spektrums beobachten zu können. Bei noch höheren Temperaturen tritt Zersetzung ein; daher konnte die intensitätsschwächere ν NH-Bande des Indigodampfes nicht beobachtet werden.

[40/66]
