

DAS SCHEIBESCHE PHÄNOMEN BEI FARBSTOFFEN

Von F. Dörr und G. Hohlneicher

Physikalisch-Chemisches Institut der
Technischen Hochschule München.

(Received 25 March 1964)

Scheibe hat gezeigt, daß bei einer größeren Zahl von Molekülen der erste angeregte Zustand von der Ionisierungsgrenze ungefähr den gleichen Energieabstand ($I-E_{1A}$) besitzt, wie man ihn beim Wasserstoffatom beobachtet.^(1,2,3) Diese Erscheinung wurde deshalb von Scheibe als Wasserstoffähnlichkeit bezeichnet.

Genauere Untersuchungen von Kohlenwasserstoffen mit π -Elektronensystemen haben gezeigt, daß diese, heute meist als Scheibisches Phänomen bezeichnete Erscheinung für derartige Systeme etwas modifiziert werden muß.^(4,5) Für kleine π -Elektronensysteme findet man für die Differenz $I-E_{1A}$ in vielen Fällen wieder einen wasserstoffähnlichen Wert. Mit zunehmender Größe des π -Elektronensystems beobachtet man jedoch zunehmend größere Werte für diese Differenz, wobei sich allerdings innerhalb homologer Reihen die Ionisierungsenergie selbst wesentlich stärker ändert als $I-E_{1A}$. Das Scheibische

¹ G. Scheibe u. D. Brück, Z. Elektrochem. 54,403(1950)

² G. Scheibe, D. Brück u. F. Dörr, Chem. Ber. 85,867(1952)

³ G. Scheibe, Chimia 15,10(1961)

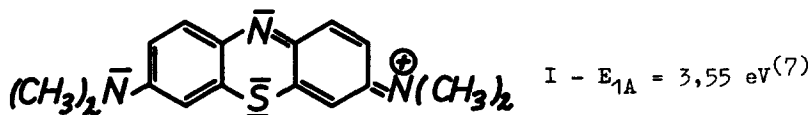
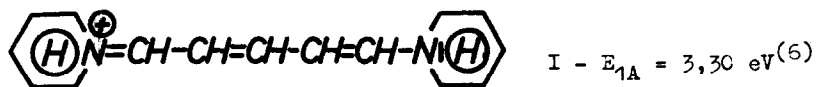
⁴ H. Hartmann, Z. Naturforschung 15a,993(1960), E. Ruch, ibidem 16a,808(1961)

⁵ G. Hohlneicher u. G. Scheibe, Tetrahedron, Vol.19, Suppl.2 189(1963)

Phänomen läßt sich damit für π -Elektronensysteme folgendermaßen formulieren:

Innerhalb homologer Reihen ändert sich der Abstand zwischen Grundzustand und Ionisierungsgrenze wesentlich stärker als der Abstand des ersten angeregten Zustands von dieser Grenze. Für kleine π -Elektronensysteme nähert sich der Abstand $I - E_{1A}$ in den meisten Fällen dem beim Wasserstoffatom auftretenden Wert.

Will man bei einem Farbstoff feststellen, ob der erste angeregte Zustand wasserstoffähnlich ist oder nicht, so scheidet dies in den meisten Fällen an der Tatsache, daß sich die Ionisierungsenergien von Farbstoffen im allgemeinen nur aus der Konvergenz von Rydbergserien bestimmen lassen. Bei den Farbstoffen



wurden rydbergähnliche Serien gefunden. Damit wurde gezeigt, daß die Wasserstoffähnlichkeit auch bei derartigen Systemen gelten kann.

Um nachzuprüfen, ob das Scheibesche Phänomen in der oben für π -Elektronensysteme dargestellten Formulierung gilt, genügt es die Grundzustände statt auf die Ionisierungsgrenze auf

⁶ G. Scheibe, J. Kern u. F. Dörr, Z. Elektrochem. 63, 117 (1959)

⁷ J. Kern u. F. Dörr, Z. Naturforschung 16a, 363 (1961)

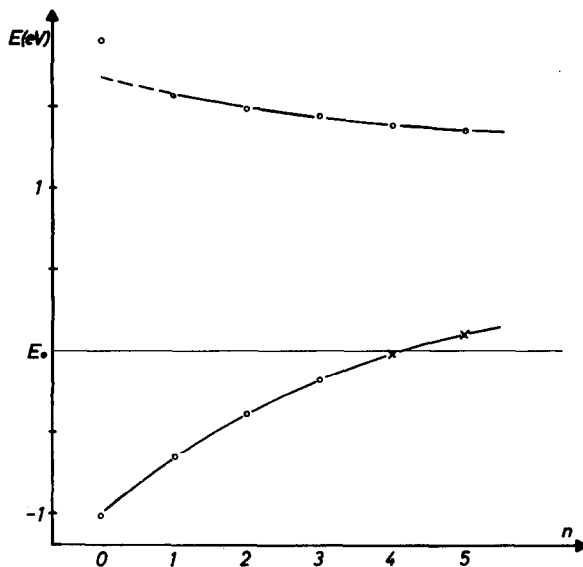
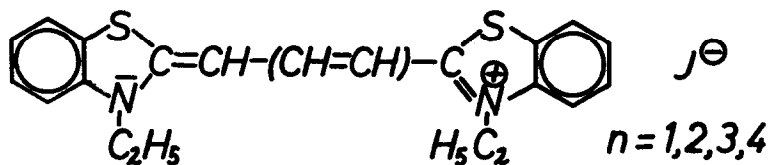


Fig. 1: Polarographische Oxidationspotentiale (gegen Platinelektrode(E_0)) und 1. Elektronenanregung bei Benzthiazolfarbstoffen.

eine andere, allen gemeinsame Referenzenergie zu beziehen.

In Fig. 1 werden die Grundzustände der Farbstoffe



durch ihre polarographischen Oxydationspotentiale gegen Normal-Kalomel-Elektrode festgelegt.⁽⁸⁾ (Die Punkte für $n=4$ und $n=5$ wurden auf die aus den ersten vier Punkten extrapolierte Kurve gelegt). Trägt man von diesen Niveaus ausgehend die längstwellige Elektronenanregung auf, so sieht man, daß die ersten angeregten Zustände auch in dieser homologen Reihe von Farbstoffen wesentlich weniger variieren als die Grundzustände.

⁸ M. Tamura u. H. Hada, Scientific Photography, Pergamon Press 1962, S 579