

schreibt nämlich vor, daß man den Gleichungen ihre Genauigkeit nehmen muß und sie sagt auch, wie man es machen muß.

Noch ein Hinweis auf die Ähnlichkeit dieser Ergebnisse mit denen von van Kampen⁴. Der Unterschied liegt im wesentlichen darin, daß wir hier nicht nur den in der Natur nie vorliegenden „reinen Fall“, sondern beliebige Gemische in Betracht ziehen und uns ferner auf den konkreten Phasenraum beziehen könnten. Dies drückte sich darin aus, daß wir statt der Annahme des irregulären Verhalts der Phasenwinkel aller in Betracht zu ziehenden Wellenfunktionen (s. van Kampen, § 9) physikalisch interpretierbare und darum sehr durchsichtige Annahmen über die einzelnen Wellenfunktionen gemacht haben.

Die Onsager-sche irreversible Thermodynamik (s. z. B. de Groot⁹) folgt unmittelbar aus dem statistischen Grundgesetz (17) zusammen mit der Symmetrierelation (18), wie van Kampen⁴ gezeigt hat.

Man kann die hier gewonnene irreversible Statistik wieder etwas verfeinern, indem man auf die hier durchgeführte „Vergröberung“ dann verzichtet, wenn die Koordinaten zweier Teilchen einander nahekommen. Das führt zur Boltzmannschen Stoßgleichung. Hierüber berichtet eine andere Arbeit des Verfassers⁵.

Für die Förderung dieser Arbeit und Diskussion zu den hier angeschnittenen Fragen habe ich Herrn Professor Lüdwig sehr zu danken.

⁹ S. R. DE GROOT, Thermodynamics of Irreversible Processes, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam 1951.

Temperaturabhängigkeit der magnetischen und optischen Eigenschaften organischer Stickstoff-Radikale

Von K. H. HAUSSER

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg
(Z. Naturforschg. 11a, 20–32 [1956]; eingegangen am 18. November 1955)

Beim N-Äthyl-phenazyl(I), bei Wursters Blau-Perchloraat(II) und bei verschiedenen Tetrazolium-Radikalen ist die paramagnetische Suszeptibilität bei tiefer Temperatur wesentlich kleiner, als nach dem Curieschen Gesetz zu erwarten wäre; in einigen Fällen verschwindet sie fast ganz. Beim N-Äthyl-phenazyl und bei Wursters Blau-Perchloraat treten mit sinkender Temperatur neue, sehr langwellige Absorptionsbanden auf.

Möglichkeiten zur Deutung beider Effekte werden diskutiert. Das Verschwinden des Paramagnetismus und das Auftreten der neuen Absorptionsbande bei tiefen Temperaturen wird auf eine Kopplung der π -Elektronen-Systeme von scheibenförmig aufeinanderliegenden Molekülen zurückgeführt. Aus der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der langwirksamen Bande folgt, daß zwei Phenazyle bei tiefer Temperatur eine Absorptionseinheit bilden; ihre Dissoziationswärme ergibt sich zu etwa +2 kcal/mol.

Seit Lewis¹ vor etwa 30 Jahren erkannte, daß freie Radikale auf Grund ihrer ungeraden Elektronenzahl paramagnetisch sein müssen und sich dadurch von allen anderen organischen Verbindungen unterscheiden, wurden zahlreiche Radikale von verschiedenen Autoren, vor allem von Müller und seinen Mitarbeitern, auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht². Dabei ergab sich, daß alle bisher bekannten organischen freien Radikale in fester, kristallisierter Form angenähert dem Curieschen bzw. dem Curie-Weißschen Gesetz folgen mit relativ kleinen Werten der Korrekturgröße Θ .

Eigene Messungen aus neuerer Zeit³ hatten das Ergebnis, daß bei einigen Radikalsalzen auch in festem Zustand starke Abweichungen vom Curieschen Gesetz auftreten. Das Ziel dieser Arbeit ist,

1. die Ergebnisse von magnetischen Messungen an weiteren Radikalen und Radikalsalzen mit anomaler Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus mitzuteilen,
2. die magnetischen Meßresultate mit den Absorptionsspektren bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs zu vergleichen und

¹ G. N. Lewis, Chem. Rev. 1, 231 [1925].

² E. Müller, Angew. Chem. 64, 233 [1952]; dort ausführliche Literaturangaben.

³ K. H. Haussner u. H. Kainer, Z. Naturforschg. 9a, 783 [1954]; Chem. Ber. 86, 1563 [1953].



3. Ansätze zu einer Deutung aufzuzeigen, soweit dies auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials möglich ist.

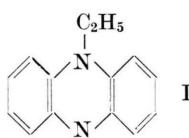
Die magnetischen Messungen wurden mit einer *magnetischen Waage* nach der *Zylindermethode* durchgeführt. Der luftgekühlte Elektromagnet ergibt bei einer Leistungsaufnahme von ca. 3 kW und einem kleinsten vorderen Durchmesser der konischen Polschale von 20 mm eine maximale Feldstärke von 15 000 Oersted bei 22 mm Polabstand und von 25 000 Oersted bei 10 mm Polabstand. Die Meß-Substanz wird oberhalb 0° mit Hilfe eines Umlaufthermostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht, unterhalb 0° dient dazu ein Dewargefäß mit geeigneten Kühlmitteln. Zur Prüfung auf ferromagnetische Verunreinigungen wurden alle Messungen bei 4 verschiedenen Feldstärken durchgeführt. Die Fehlergrenze der Suszeptibilitätsmessungen beträgt bei dieser Apparatur etwa $\pm 2\%$; unter günstigen Bedingungen — 200 mg feste Substanz bei Zimmertemperatur — bleibt sie kleiner als $\pm 1\%$.

Zur Aufnahme der *Absorptionsspektren* bei verschiedenen Temperaturen wurde ein lichtelektrisches Spektralphotometer gebaut. Als Lichtquelle dient unterhalb $30\ 000\text{ cm}^{-1}$ eine Wolframlampe, oberhalb davon eine Wasserstofflampe. Das Licht wird durch einen Spiegel-Doppelmonochromator spektral zerlegt und tritt dann durch ein Quarzdewargefäß mit 30 mm breitem, unversilbertem Streifen. In diesem sind die Meßküvetten für Lösung und Lösungsmittel auf einem Metallschlitten derart übereinander angeordnet, daß sie abwechselnd in den Strahlengang gebracht werden können. Die durchgelassene Lichtintensität wird mit Hilfe eines Sekundär-Elektronen-Vervielfachers nach der Ausschlagmethode gemessen⁴.

Meßergebnisse

1. N-Äthyl-phenazyl

Frühere Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität von Phenazinium-Radikalsalzen³ legten es nahe, auch das N-Äthyl-phenazyl (I) magnetisch zu untersuchen. Diese tief blaue, kristallisierte Verbindung ist von McIlwain⁵ beschrieben worden;



⁴ Eine ausführliche Beschreibung der magnetischen Waage und des Spektralphotometers s. K. H. Haussner, Habilitationsschrift, Universität Tübingen 1955.

⁵ H. McIlwain, J. Chem. Soc., Lond. 1937, 1704.

ihr Radikalcharakter war jedoch bisher noch nicht magnetisch bewiesen⁶.

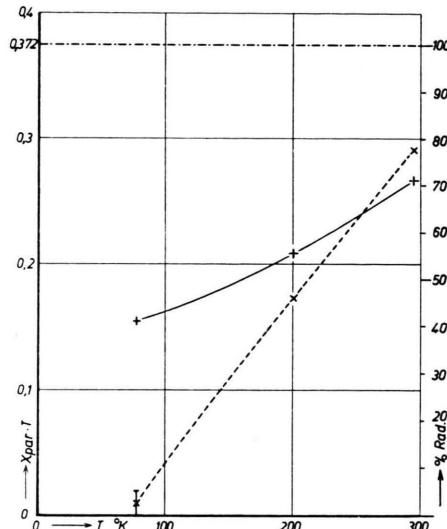


Abb. 1. $\chi_p T/T$ -Diagramm von N-Äthyl-phenazyl (I)
 + — + in kristallisierter Form,
 X — X in Alkohol gelöst.

Die Ergebnisse der magnetischen Messungen sind in Abb. 1 dargestellt. Dabei und im folgenden ist nicht, wie vielfach üblich, das effektive Moment $\mu_{\text{eff}} = C \sqrt{\chi_p T} \mu_B$, sondern direkt $\chi_p T$ als Funktion der absoluten Temperatur T aufgetragen. Diese Darstellung hat den Vorteil, daß man aus dem Verhältnis der Ordinate zu dem für 100% Radikal berechneten Wert von 0,372 unmittelbar den Radikalgehalt bei der betreffenden Temperatur ablesen kann. Die paramagnetische Suszeptibilität χ_p ergibt sich, wenn man von der gemessenen molaren Suszeptibilität χ_{mol} den diamagnetischen Anteil abzieht; letzteren erhält man entweder experimentell durch Messung der um ein H-Atom reichereren, diamagnetischen Verbindung und Abzug des Wertes für das H-Atom oder theoretisch aus den Pascal'schen Atominkrementen. Bei der Messung der festen Substanz ergibt sich ein *Rückgang des Radikalgehalts bei der Abkühlung* von ca. 70% bei Zimmertemperatur bis etwa 40% bei 78°K ; dagegen ist die Temperaturabhängigkeit einer etwa 5-proz. alkoholischen Lösung wesentlich stärker ausgeprägt. Eine Messung bei höherer als

⁶ Das effektive magnetische Moment von I und das Auftreten der langwelligen Absorptionsbande bei tiefer Temperatur ist bereits an anderer Stelle mit L. Birkhöfer (Naturwiss. 42, 97 [1955]), dem ich die Herstellung der Substanz verdanke, kurz mitgeteilt worden.

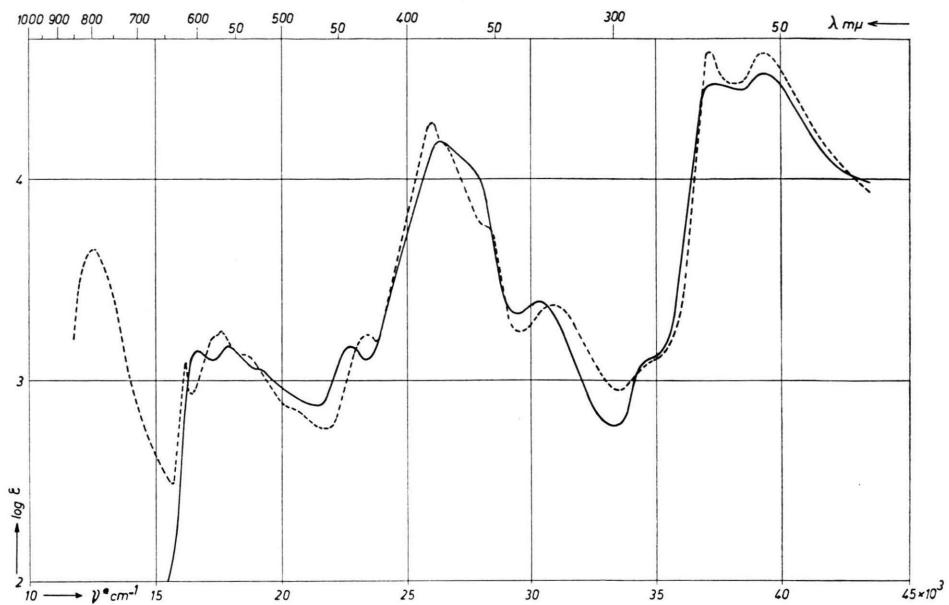


Abb. 2. Absorptionsspektrum von N-Äthyl-phenazyl (I) in Alkohol : Äther = 2 : 1,
— Zimmertemperatur, - - - 90° K.

Zimmertemperatur war wegen der Zersetzungskinetik der Substanz bei höheren Temperaturen nicht möglich.

Messungen in Lösungsmitteln verschiedener Polarität ergaben, daß der Radikalgehalt in dem fast unpolaren Toluol bei entsprechenden Temperaturen etwas höher war als in dem stark polaren Gemisch aus 2 Teilen Acetonitril und einem Teil Alkohol; der Unterschied war jedoch nur gering und lag besonders wegen der bei Messungen in Lösung bei tiefer Temperatur wesentlich geringeren Genauigkeit, die auf der ungleichmäßigen Kontraktion der festen Lösungen beruht, nicht außerhalb der Fehlergrenze.

Abb. 2 zeigt das Absorptionsspektrum von N-Äthyl-phenazyl (I) bei Zimmertemperatur und bei 90° K⁷. Dabei fällt besonders auf, daß bei Abkühlung eine sehr langwellige Bande bei $12\ 500\ \text{cm}^{-1}$ auftritt; dieser Vorgang ist reversibel, beim Wiederaufwärmen verschwindet die langwellige Absorptionsbande und man erhält wieder das ursprüngliche Absorptionsspektrum.

Die Prüfung des Beerschen Gesetzes bei 90° K ergab keine Konzentrationsabhängigkeit der Banden im UV. Der langwellige Teil des Absorp-

⁷ Bei diesem und allen folgenden Spektren ist $\log \epsilon$ als Funktion der Wellenzahl ν^* in cm^{-1} aufgetragen; dabei ist $\epsilon = 1/c_0 d \cdot \log I_0/I$ (c_0 = eingewogene Konzentration in mol/l, d = Schichtdicke, I_0 und I = eingestrahlte bzw. durchgelassene Lichtintensität).

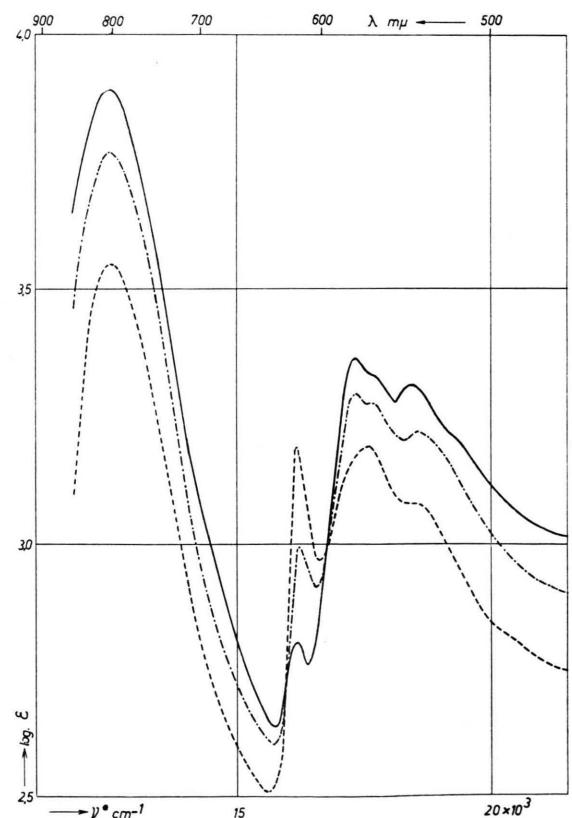


Abb. 3. Ausschnitt aus dem Absorptionsspektrum von N-Äthyl-phenazyl (I) in Alkohol : Äther = 2 : 1 bei 90° K.
— $c_0 = 0.1$; - - - $c_0 = 0.01$;
- · - $c_0 = 0.001\ \text{mol/l}$.

spektrums ist in Abb. 3 für drei verschiedene Konzentrationen aufgetragen. Während die langwelligste Bande bei $12\ 500\text{ cm}^{-1}$ und die aufgespaltene, breite bei $17\ 000 - 19\ 000\text{ cm}^{-1}$ umso höher sind, je größer die Konzentration ist, verhält sich die schmale Bande bei $16\ 200\text{ cm}^{-1}$ gerade umgekehrt. Bei $15\ 950\text{ cm}^{-1}$ und $16\ 750\text{ cm}^{-1}$ liegen zwei isobestische Punkte. Die reversible Änderung des Absorptionskoeffizienten bei $12\ 500\text{ cm}^{-1}$ mit der Temperatur bei vier verschiedenen Konzentrationen ist in Abb. 4 zu erkennen.

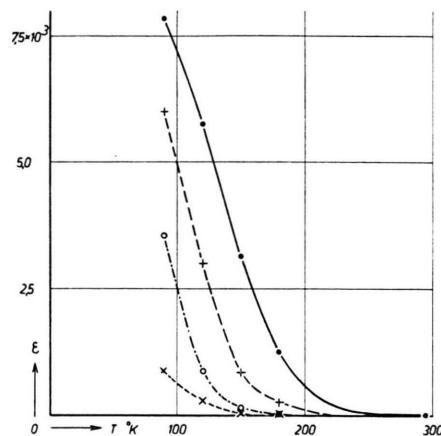


Abb. 4. Molarer Absorptionskoeffizient von N-Äthyl-phenazyl (I) bei $12\ 500\text{ cm}^{-1}$ als Funktion der absoluten Temperatur T bei vier verschiedenen Konzentrationen c_0 :

— • 0,1; +---+ 0,01; o---o 0,001;
X---X 0,0001 mol/l.

Bei Zimmertemperatur ist das Beersche Gesetz in einem Konzentrationsbereich von etwa 10^{-5} bis 10^{-1} mol/l angenähert erfüllt. Nur die relative Höhe der drei Maxima der langwelligsten Bande verschiebt sich bei diesen sehr großen Konzentrationsunterschieden um maximal 10%, und zwar ist bei gleicher Höhe der mittleren Spitze bei geringerer Konzentration die langwelligste Spitze bei $16\ 300\text{ cm}^{-1}$ etwas höher, bei hoher Konzentration dagegen die kurzwelligste bei $19\ 000\text{ cm}^{-1}$.

Birkof er hat versucht, außer dem N-Äthyl-phenazyl-Radikal auch Salze mit den entsprechenden positiv und negativ geladenen diamagnetischen Ionen herzustellen. Dies gelang in Bezug auf das positive Ion in Form des N-Äthyl-phenazinium-perchlorats. Das Absorptionsspektrum dieser Verbindung unterscheidet sich nur wenig von demjeni-

gen des Radikals, insbesondere ist die Lage der Banden im Sichtbaren nahezu identisch. Wegen der großen Schwierigkeiten bei der Reindarstellung und wegen der Zersetzungsfähigkeit der Substanz in Lösung konnten keine weiteren Messungen mit ausreichender Genauigkeit reproduzierbar durchgeführt werden. Eine Darstellung von Salzen, die das negative Ion enthalten, ist bisher nicht gelungen.

2. Wursters Blau-Perchlorat

Hinsichtlich der gefundenen starken Abweichungen vom Curieschen Gesetz bei organischen Radikalen in festem Zustand fand sich nur ein qualitativer Hinweis auf eine ähnliche Erscheinung in der Literatur: Weissmann⁸ und Mitarbeiter hatten bei der Untersuchung der paramagnetischen Resonanz von Wursters Blau-Perchlorat (II) beobachtet, daß die Intensität des empfangenen Signals bei Temperaturen unterhalb 200°K abnahm. Das Ergebnis der quantitativen Messung⁹ zeigt Abb. 5.

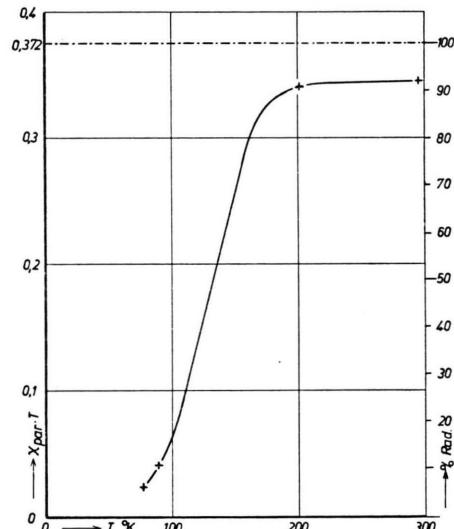


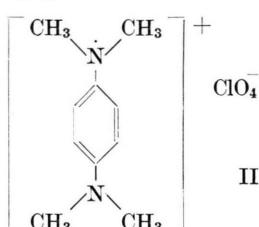
Abb. 5. $\chi_p T/T$ -Diagramm von Wursters Blau-Perchlorat.

Bei Zimmertemperatur beträgt der Wert von $\chi_p T = 0,345$, entsprechend einem Radikalgehalt von 93%; der theoretische Wert für 100% Radikal von 0,372 dürfte wegen der Schwierigkeit bei der Reindarstellung der Substanz und wegen deren Zersetzungsfähigkeit nicht ganz erreicht werden. Messungen an mehreren unabhängig hergestellten Präparaten er-

⁸ T. L. Chu, G. E. Pake, D. E. Paul, J. Townsend u. S. I. Weissman, J. Phys. Chem. **57**, 504 [1953].

⁹ Wursters Blau-Perchlorat wurde mir freundlicherweise von Herrn Dr. H. Kainer zur Verfügung gestellt.

gaben jedoch nur kleine Streuungen von weniger als 2% um den angegebenen Wert.



Das Absorptionsspektrum von II bei Zimmertemperatur und bei 90° K ist in Abb. 6 dargestellt.

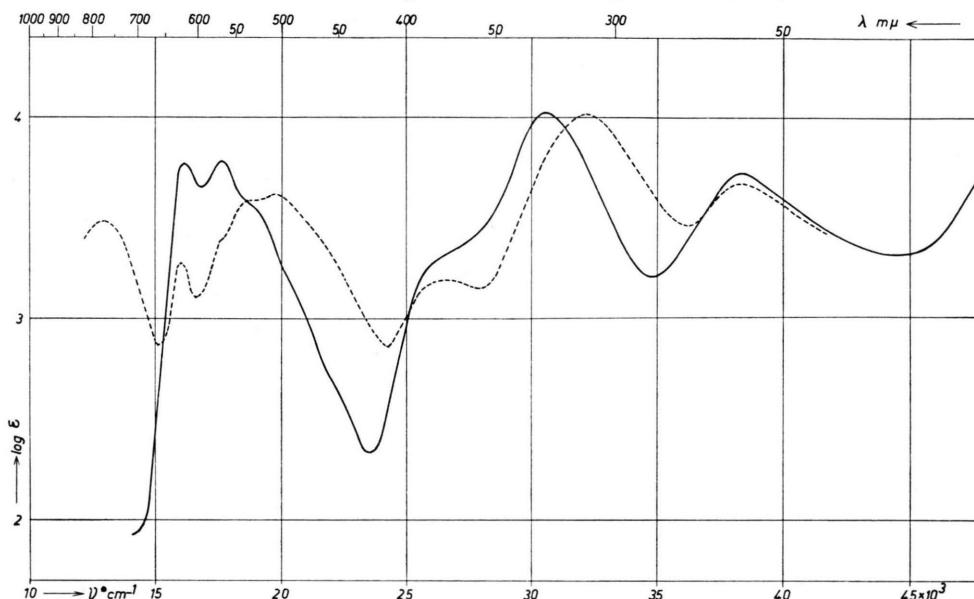


Abb. 6. Absorptionsspektrum von Wursters Blau-Perchlorat (II) in Alkohol : Äther = 2 : 1.
— Zimmertemperatur, - - - 90° K.

Der großen Verschiebung der Bande im Sichtbaren von etwa 17 000 auf fast 20 000 cm^{-1} entspricht auch ein visuell deutlich erkennbarer Farbumschlag von blau nach rot-violett. Besonders fällt auf, daß beim Abkühlen eine *neue Absorptionsbande bei 13 000 cm^{-1}* auftritt, für die bei Zimmertemperatur noch keinerlei Ansatz vorhanden ist; aber auch die Verschiebung der ultravioletten Absorptionsbande bei 30 600 cm^{-1} um 1600 cm^{-1} ins Kurzwellige ist sehr bemerkenswert.

Der Farbumschlag tritt in einem sehr schmalen Temperaturbereich knapp vor dem Erstarrungspunkt des Lösungsmittels ein. Es gelang deshalb nicht, die Änderung der Banden in Abhängigkeit

von der Temperatur mit ausreichender Genauigkeit quantitativ zu verfolgen. Eine Prüfung des Beerschen Gesetzes bei tiefer Temperatur war wegen der geringen Löslichkeit der Substanz in einem zur Messung bei tiefen Temperaturen geeigneten Lösungsmittel ebenfalls nicht möglich.

3. 4,5-Diphenylen-Tetrazolium-Radikale

Frühere Arbeiten^{10,11} hatten sich mit der Lichtumwandlung von Triphenyl-tetrazolium-chlorid (TTC)

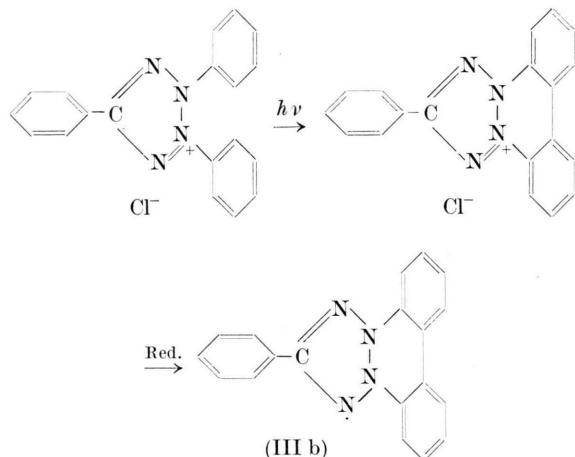
zu 2-Phenyl-4,5-diphenylen-tetrazolium-chlorid (Photo-TTC) und mit der Quantenausbeute dieser photochemischen Reaktion beschäftigt. Das Photo-TTC läßt sich durch Reduktion in das 2-Phenyl-4,5-diphenylen-tetrazolium-Radikal III b umwandeln¹². Eine Reduktion des ursprünglichen Triphenyl-tetrazoliumchlorids zu einem Radikal gelingt nicht; offenbar müssen die bei diesem frei drehbaren Phenylringe durch die Diphenylbindung in die Ebene des Tetrazoliumringes gezwungen werden, damit die dabei gewonnene Resonanzenergie zur Stabilisierung des Radikals ausreicht. III b ist dementsprechend ein mesomeres System mit delokalisierten π-Elektronen; die angegebene Struktur ist nur eine

¹⁰ I. Haussner, D. Jerchel u. R. Kuhn, Chem. Ber. **82**, 195 [1949].

¹¹ K. H. Haussner, Z. Naturforschg. **5a**, 41 [1950].

¹² R. Kuhn u. D. Jerchel, Ann. Chem. **578**, 1 [1952].

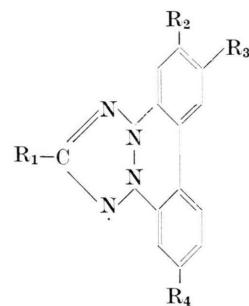
von vielen denkbaren mesomeren Grenzstrukturen. Sie wurde deshalb gewählt, weil anzunehmen ist, daß diese Struktur (und die mit ihr energiegleiche, die man durch Spiegelung an der Symmetriebene des Moleküls erhält) als energieärmste am meisten zum Grundzustand des Radikals beiträgt. Alle anderen dürften nämlich wesentlich energiereicher sein, weil sie entweder polaren Charakter haben oder ein Nonett am Stickstoff enthalten.



Im Anschluß an diese Ergebnisse wurden eine ganze Reihe von verschiedenen substituierten Tetrazolium-Radikalen magnetisch untersucht und ihre Absorptionsspektren gemessen. Die photochemische Darstellung der Photo-Tetrazolium-Salze, ihre Reduktion zu Radikalen und die chemischen Eigenchaften derselben sind von J erch el, mit dem zusammen diese Untersuchungen durchgeführt wurden, an anderer Stelle¹³ ausführlich beschrieben. Auf diese Arbeit sei auch in bezug auf die interessante Erscheinung verwiesen, daß keineswegs alle Tetrazolium-Salze zur Photodehydrierung geeignet sind, sondern daß bestimmte Substituenten die Knüpfung der Diphenylbindung verhindern.

Die untersuchten Tetrazolium-Radikale sind in Tab. 1 zusammengestellt. Einige weitere gemessene Radikale wurden in die Tabelle nicht aufgenommen, weil wegen der großen Zersetzung keine genügend genaue Messung möglich war; auch bei III g und III h konnte wegen ferromagnetischer Verunreinigung bzw. zu geringer Substanzmenge die Temperaturabhängigkeit nicht einwandfrei reproduzierbar gemessen werden.

¹³ D. J erch el u. H. F ischer, Ann. Chem. **590**, 216 [1954].



Substanz	Mol. Gew.	χ_p	% Rad.	Farbe
III	*)	221	1060	84 tiefblau
III a	R ₁ = CH ₃	235	1000	79 tiefblau
III b	R ₁ = C ₆ H ₅	297	1400	110 olivgrün
III c	R ₁ = C ₆ H ₅ ; R ₂ = Cl	332	1090	86 olivgrün
III d	R ₁ = C ₆ H ₅ ; R ₂ = R ₃ = Cl	386	1090	86 olivgrün
III e	R ₁ = C ₆ H ₅ ; R ₃ = Cl	332	1460	115 olivgrün
III f	R ₁ = C ₆ H ₅ ; R ₂ = R ₃ = Cl	366	950	75 olivgrün
III g	R ₁ = C ₆ H ₅ ; R ₃ = OCH ₃	328	ca. 1000 ca.	80 braun
III h	R ₁ = C ₆ H ₅ ; R ₃ = COOC ₂ H ₅	369	1200	95 tiefblau

*) alle nicht besonders aufgeführten R_n = H.

Tab. 1.

Die Resultate der *magnetischen Messung* von III, III a und III b sind in Abb. 7 dargestellt, diejenigen von III c bis III f in Abb. 8. Die stärkste *Temperaturabhängigkeit* zeigen die beiden am C-Atom mit einem aliphatischen Rest substituierten Radikale III und III a. Die Zersetzung dieser Radikale und insbesondere ihre Empfindlichkeit gegen die Kohlen-

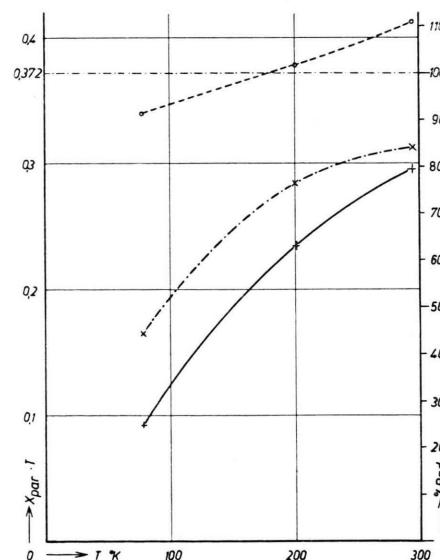


Abb. 7. χ_p T/T-Diagramm von 2,3-Diphenylen-tetrazolium-Radikal III (---), 2,3-Diphenylen-5-methyl-tetrazolium-Radikal IIIa (—) und 2,3-Diphenylen-5-phenyl-tetrazolium-Radikal IIIb (- · -).

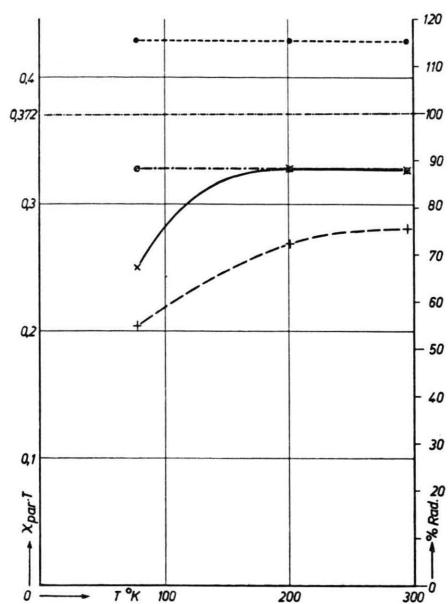


Abb. 8. $\chi_p T/T$ -Diagramm von 2,3-(5-Chlordiphenylen)-5-phenyl-tetrazolium-Radikal IIIe (---), 2,3-(4-Chlordiphenylen)-5-phenyl-tetrazolium-Radikal IIIc (-·-·-), 2,3-(4,5'-Dichlordiphenylen)-5-phenyl-tetrazolium-Radikal IIIf (+---+) und 2,3-(4,6'-Dichlor-diphenylen)-5-phenyl-tetrazolium-Radikal IIId (X—X).

säure der Luft dürfte der Grund dafür sein, daß bei einigen auch beim Fehlen jeder Temperaturabhängigkeit wie z. B. bei IIIc der Radikalgehalt erheblich unter 100% bleibt. Umso überraschender ist es, daß bei IIId bei Zimmertemperatur und bei IIIe bei allen Temperaturen $\chi_p T$ -Werte gefunden wurden, die einem Radikalgehalt von mehr als 100% entsprechen. Die angegebenen Resultate sind Mittelwerte aus mehreren an unabhängig voneinander hergestellten Präparaten durchgeföhrten Messungen; bei IIIe z. B. ergaben sich drei Resultate, die nur 1% um den Mittelwert von 115% Radikalgehalt schwanken.

Die Absorptionsspektren von III, IIIa und IIId sind in Abb. 9 aufgezeichnet. Dem unterschiedlichen magnetischen Verhalten — III stark paramagnetisch, geringe Temperaturabhängigkeit; IIIa und IIId schwächer paramagnetisch, stärkere Temperaturabhängigkeit — entspricht auch ein ziemlich großer Unterschied im langwelligen Teil des Absorptionsspektrums. Eine reproduzierbare Messung der Spektren bei tiefer Temperatur gelang nicht wegen Lösungsmittelschwierigkeiten.

Die Cl-substituierten Tetrazolium-Radikale erwiesen sich als in Lösung weniger beständig; insbeson-

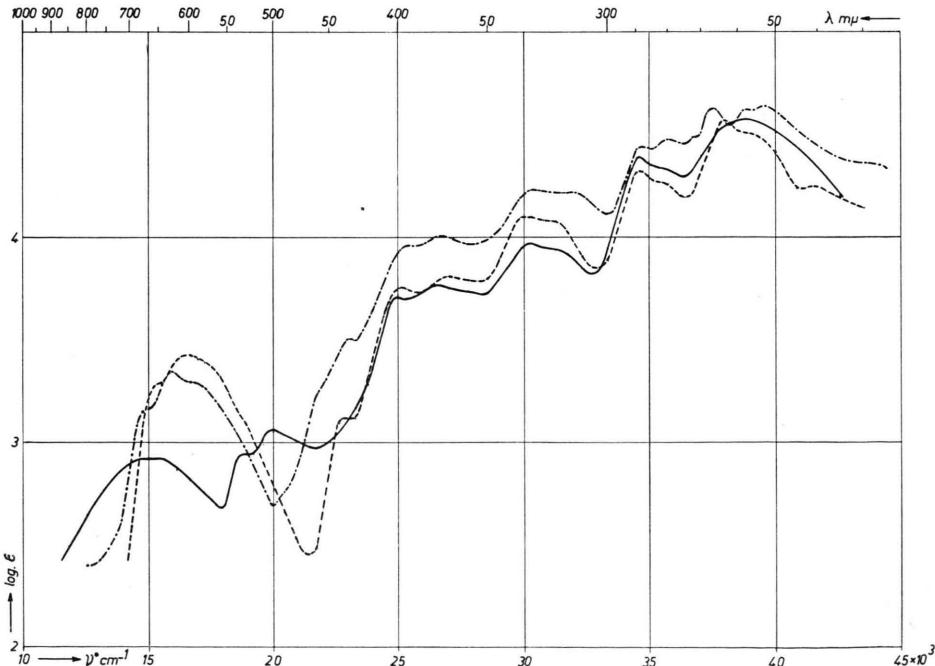


Abb. 9. Absorptionsspektrum von 2,3-Diphenylen-tetrazolium-Radikal III (---); 2,3-Diphenylen-5-methyl-tetrazolium-Radikal IIIa (---) und 2,3-Diphenylen-5-phenyl-tetrazolium-Radikal IIIb (—).

dere sind die mit einem Cl-Atom in para-Stellung zum N des Tetrazolringes substituierten so unbeständig, daß sie sich in Lösung in einigen Stunden unter starker Veränderung des Absorptionsspektrums in eine diamagnetische Verbindung umlagern, deren Konstitution bisher noch nicht ermittelt werden konnte¹³.

Diskussion

Am N-Äthyl-phenazyl ließen sich wegen seiner relativ großen Beständigkeit und wegen seiner guten Löslichkeit die meisten Messungen durchführen; alle theoretischen Fragen sollen deshalb am Beispiel dieser Substanz ausführlich diskutiert werden; im Anschluß daran werden die Besonderheiten der anderen untersuchten Radikale soweit behandelt, wie es nach dem vorliegenden experimentellen Material möglich erscheint.

Das experimentelle Ergebnis, daß der Paramagnetismus in festem Zustand und in Lösung mit sinkender Temperatur abnimmt, kann nur 2 Ursachen haben:

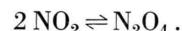
1. entweder das ungepaarte Elektron hat einen Bahndrehimpuls l , der sich bei tiefer Temperatur antiparallel zu seinem Spin stellt, oder
2. die Spins der ungepaarten Elektronen von 2 oder mehr Molekülen stellen sich paarweise antiparallel.

Der erste Fall liegt beim Stickstoffmonoxyd NO vor. Dieses Molekül besitzt ein ungepaartes Elektron mit dem Bahndrehimpuls $l=1$; es befindet sich in einem diamagnetischen $^2\Pi_{1/2}$ -Grundzustand. Der erste angeregte paramagnetische $^2\Pi_{3/2}$ -Zustand mit parallelem Bahn- und Spinnmoment liegt jedoch nur ca. 120 cm^{-1} darüber, so daß er bei Zimmertemperatur (kT entspricht ca. 200 cm^{-1}) schon erheblich besetzt ist. Die aus diesen Daten von Van Vleck¹⁴ berechnete Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus steht in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Für das Vorliegen eines meßbaren Bahnmoments ist jedoch nach der Theorie von Van Vleck¹⁴ mindestens Zylindersymmetrie, also ein zweiatomiges bzw. lineares Molekül notwendig; dementsprechend konnte ein Bahnmoment auch nur bei dem einzigen 2-atomigen freien Radikal, eben dem NO,

nachgewiesen werden. Zur Erklärung der vorliegenden an komplizierten Molekülen viel geringerer Symmetrie gewonnenen Meßresultate dürfte ein Bahnmoment daher nicht in Frage kommen.

Als Beispiel für die zweite Möglichkeit sei das andere paramagnetische Stickstoffoxyd betrachtet, das NO_2 . (Alle übrigen stabilen Oxyde des Stickstoffs haben eine gerade Anzahl von Elektronen und sind dementsprechend diamagnetisch.) Das braune NO_2 befindet sich in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht mit seinem farblosen, diamagnetischen Dimeren:



Auch bei zahlreichen organischen Radikalen findet man in Lösung ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen einer monomeren, paramagnetischen und einer dimeren, diamagnetischen Verbindung, bei der die beiden ungepaarten Elektronen unter Antiparallelstellung ihrer Spins eine kovalente Bindung bilden.

Eine solche Dimerisierung ist jedoch im Falle des N-Äthyl-phenazyls mit mehreren experimentellen Ergebnissen unvereinbar; um das deutlich zu machen, soll zunächst auf die *Struktur des hypothetischen Dimerisierungsproduktes* etwas näher eingegangen werden.

Das N-Äthyl-phenazyl dürfte annähernd eben gebaut sein, weil dann die Resonanzenergie ihren maximalen Wert hat. Die Bindungen zwischen dem Stickstoff und den benachbarten Kohlenstoffatomen sind demnach sp_2 -Bastard-Bindungen, wobei sich an dem einen Stickstoff 3 und an dem anderen wegen des fehlenden Substituenten 4 der 5 Valenzelektronen in den sp_2 -Bastard-Bahnen befinden; die restlichen 3 Valenzelektronen der beiden N-Atome sind π -Elektronen, so daß das Molekül außer dem Gerüst der σ -Bindungen einschließlich der beiden Benzolringe insgesamt 15 π -Elektronen enthält. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 10 links 2 N-Äthyl-phenazole (ohne H-Atome) in größerem Abstand und rechts das hypothetische Dimerisierungsprodukt dargestellt. An den beiden für die Bindung in Frage kommenden N-Atomen sind die ungefähren Umrisse der sp_2 -Bastard-Bahnen eingezeichnet und die diese Bahnen besetzenden Elektronen, wobei zur besseren Übersicht die ausgezogenen Pfeile die von dem N-Atom stammenden und die gestrichelten die von den benachbarten C-Atomen stammenden Elektronen bedeuten. Wie man sieht, sind die für eine Bindung in Frage kommenden Bahnen schon mit

¹⁴ J. H. Van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Clarendon Press, Oxford 1932, S. 269 ff., 287 ff.

2 Elektronen besetzt; es müßte also erst ein Elektron unter Energieaufwand auf den noch freien Platz in der nur mit einem Elektron besetzten π -Bahn gehoben werden. Dann erst könnten die beiden Radikale durch eine $sp_2\text{-}\sigma$ -Bindung verbunden werden, die allerdings wegen der starken Abstoßung der beiden mit je 2 Elektronen besetzten π -Bahnen nur sehr schwach sein dürfte. Diese Abstoßung hätte aber noch eine andere Folge: Schon

Temperatur, das durch eine $sp_2\text{-}\sigma$ -Bindung zwischen den beiden N-Atomen verbunden ist und dessen beide Hälften um diese Verbindungslinie um einen Winkel von ungefähr 90° gegeneinander verdreht sind, würde zwar die Abnahme des Paramagnetismus in Lösung bei tiefen Temperaturen erklären, steht aber im Widerspruch zu folgenden experimentellen Resultaten:

1. Die Anomalie des Paramagnetismus besteht

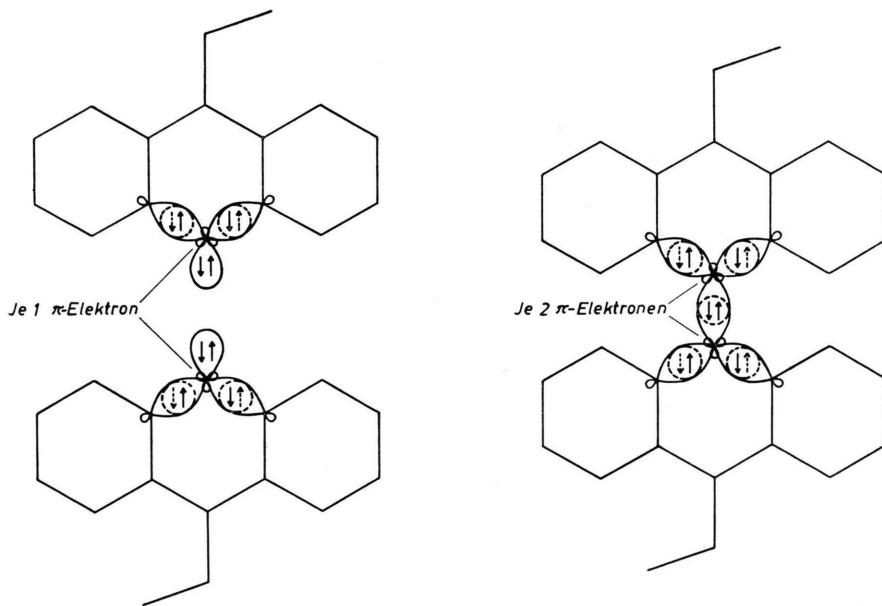


Abb. 10. Elektronenconfiguration eines hypothetischen Dimerisierungsproduktes von N-Äthyl-phenazyl (I).

aus sterischen Gründen (wegen der nicht eingezeichneten Wasserstoff-Atome) müßten die Ebenen der beiden Molekülhälften um einen ziemlich großen Winkel (nach Versuchen mit Stuart-Kalotten mindestens 45°) gegeneinander verdreht sein. Die beiden doppelt besetzten π -Bahnen an den benachbarten N-Atomen dürfen jedoch die Tendenz haben, diesen Winkel weiter zu vergrößern, da die Abstoßung zwischen ihnen bei einem Winkel von 90° ein Minimum hat¹⁵.

Das Vorliegen eines solchen dimeren Moleküls von der Art des Tetraphenylhydrazins bei tiefer

auch in kristallisiertem Zustand. Eine reversible Dimerisierung unter Ausbildung einer kovalenten N-N-Bindung ist im festen Zustand bisher ohne Beispiel; im vorliegenden Fall kommt noch dazu, daß die beiden monomeren Phenazole zum Zustandekommen der Bindung eine Lage einnehmen müßten, die außerordentlich sperrig und deshalb im Kristallgitter unwahrscheinlich ist.

2. Die Absorptionsbanden im Bereich von 16 000 bis 20 000 cm^{-1} bleiben erhalten. Ein Dimerisierungsprodukt mit zwei aufeinander senkrecht stehenden und somit vollständig entkoppelten Hälften

¹⁵ Außer der geschilderten wäre natürlich auch noch eine Dimerisierung denkbar, bei der an beiden N-Atomen die sp_2 -Bindung unter Knickung des Moleküls um die N-N-Achse in sp_3 -Bastardbindungen übergehen; dadurch würde aber nicht nur wie in dem oben beschriebenen Fall die Konjugation zwischen den beiden Hälften des hypothetischen Dimeren unterbrochen, sondern es würde auch die-

jenige zwischen den beiden Benzolringen einer Hälfte vollständig aufgehoben. Abgesehen von dem damit verbundenen Energieverlust scheidet eine solche Möglichkeit vor allem deshalb aus, weil ein so aufgebautes Molekül farblos sein müßte und keinesfalls eine Absorptionsbande bei 12 500 cm^{-1} haben könnte.

müßte aber ein viel kurzwelligeres, phenazinähnliches Absorptionsspektrum haben mit Banden nur oberhalb $25\ 000\text{ cm}^{-1}$.

3. Das Auftreten einer völlig neuen, langwelligen Absorptionsbande bei $12\ 500\text{ cm}^{-1}$ kann mit der Annahme einer Dimerisierung zu einem Hydrazin keinesfalls erklärt werden.

Außer den bisher erörterten ist aber, wie bereits an anderer Stelle¹⁶ kurz dargelegt, noch eine andere Art der Wechselwirkung zwischen zwei oder mehr Phenazylen denkbar, bei der die einzelnen Radikale scheibenförmig – oder bei mehr als zwei Einheiten geldrollenartig – aufeinanderliegen.

Ein solches Zusammenlagern von zwei oder mehr ebenen Molekülen hat Scheibe¹⁷ bei den Pseudo-isocyanin-Farbstoffen beobachtet; auch hierbei treten neue, z. Tl. langwelligere Absorptionsbanden auf. Man wird in diesem Zusammenhang auch an die ebenfalls scheibenförmig aufeinandergelagerten Molekülverbindungen von Briegleb und Czekalla¹⁸ sowie von Kainer, Bijl und Rose-Innes¹⁹ erinnert, bei denen allerdings zwei verschiedene Moleküle (z. B. Tetramethyl-paraphenyldiamin und Chloranil) auf Grund ihres unterschiedlichen Redoxpotentials zusammengelagert sind.

Beim N-Äthyl-phenazyl kann man sich vorstellen, daß durch die Überlappung der beiden ungepaarten π -Elektronen eine schwache Bindung zwischen zwei aufeinanderliegenden Radikalen zustande kommt. Während jedoch bei einer kovalenten Bindung normaler Stärke die beiden stets vorhandenen polaren Strukturen um so viel energiereicher sind, daß z. B. beim H_2 -Molekül ($\text{H}^-\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}-\text{H} \leftrightarrow \text{H}^+\text{H}^-$) die Resonanzenergie vernachlässigbar klein ist, dürfte in dem hier behandelten Fall wegen der geringen Bindungsenergie der Energieunterschied zwischen den polaren und den unpolaren Grenzstrukturen viel geringer sein und die dementsprechend merkliche Resonanzenergie zur Stabilisierung des Systems beitragen. Das temperaturabhängige Gleichgewicht zwischen einem bei höherer Temperatur vorliegenden, paramagnetischen Radikalzustand und einem energieärmeren, bei tiefen Temperaturen bevorzugten diamagnetischen Zustand ließe sich danach kurz in folgender Form darstellen:



Dabei soll die unpolare Grenzstruktur $\text{R}-\text{R}$ nicht eine gewöhnliche Dimerisierung, sondern eine Struktur mit einer schwachen Bindung senkrecht zur Molekülebene infolge Kopplung der ungepaarten π -Elektronen symbolisieren.

Diese Deutung ist sowohl mit den magnetischen wie mit den spektroskopischen Meßergebnissen in Übereinstimmung. Eine derartige Antiparallelstellung der Spins der ungepaarten Elektronen bei tiefer Temperatur und entsprechend kleineren Gitterabständen ist auch in festem Zustand denkbar. Die bei tiefer Temperatur neu auftretende langwellige Absorptionsbande bei $12\ 500\text{ cm}^{-1}$ kann sicher nicht dem monomeren Radikal (oder Ion) zugeordnet werden; sie ließe sich jedoch in Analogie zu den „charge transfer“-Spektren von Mulliken²⁰ als ein für das dimere System spezifischer Übergang mit einem Übergangsmoment senkrecht zur Molekülebene deuten. Damit ist auch das starke Abweichen dieser Bande vom Beerschen Gesetz in Einklang.

Beim Betrachten einer so ungewöhnlich langwelligen Absorptionsbande liegt die Frage nahe, ob sie nicht auf das Zusammenwirken einer größeren Anzahl von geldrollenartig zusammengelagerten Einheiten zustandekommt. Dagegen spricht allerdings, daß beim Vorliegen einer solchen Absorptionsseinheit, also eines sich über viele Moleküle erstreckenden einheitlichen Elektronensystems, eine Abhängigkeit nicht nur der Höhe, sondern auch der Lage des Absorptionsmaximums von der Konzentration zu erwarten wäre. Es wäre jedoch erwünscht, einen unmittelbaren Beweis dafür zu finden, daß die für die langwellige Bande verantwortliche Absorptionseinheit gerade aus zwei Phenazylen besteht. Dadurch würde auch die durch Gl. (1) symbolisierte Auffassung von der Struktur der bei tiefer Temperatur vorliegenden diamagnetischen Verbindung unterstützt, denn diese stellt ja ihrem Wesen nach ein in sich abgesättigtes dimeres System dar.

Ein solcher Beweis ist auf folgende Weise möglich: Für das Gleichgewicht $n \cdot \text{M} \rightleftharpoons \text{P}$ zwischen einem monomeren und einem n -fach polymerisiersten Zustand lautet das Massen-Wirkungsgesetz:

$$c_{\text{M}}^n / c_{\text{P}} = K \quad (2)$$

$$\text{bzw. } \log c_{\text{P}} = n \log c_{\text{M}} - \log K. \quad (2\text{a})$$

¹⁶ K. H. Haussner, Naturwiss., im Druck.
¹⁷ G. Scheibe, Kolloid-Z. **82**, 1 [1938].

¹⁸ G. Briegleb u. J. Czekalla, Z. Electrochem. **58**,

249 [1954], **59**, 185 [1955].

¹⁹ H. Kainer, D. Bijl u. A. C. Rose-Innes, Naturwiss. **41**, 303 [1954].

²⁰ R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **74**, 811 [1952].

Bei unbekanntem oder nicht einheitlichem Polymerisationsgrad ist es praktischer, an Stelle der Konzentration c_P des Polymeren eine andere Größe einzuführen, nämlich die Konzentration c_n der n -fach polymerisierten Moleküle bezogen auf das Einzelmolekül. Die Beziehung von c_n zu c_P und c_M wird durch Gl. (3) wiedergegeben:

$$n c_P = c_n = c_0 - c_M \quad (3)$$

(c_0 = eingewogene Konzentration).

Durch Einsetzen von (3) in (2 a) erhält man

$$\log c_n = n \log c_M + \log n - \log K. \quad (4)$$

Die Einführung der Größe c_n hat zwei Vorteile:

1. Man kann c_n unmittelbar aus dem gemessenen Absorptionskoeffizienten ε ohne Kenntnis des Polymerisationsgrades n und damit des Molekulargewichtes des Polymeren bestimmen.

2. Bei Kenntnis von c_n erhält man mit Hilfe der rechten Seite der Gl. (3) direkt die Konzentration c_M der monomer vorliegenden Moleküle.

Die Bestimmung von c_n aus dem Absorptionskoeffizienten ε ist im vorliegenden Fall besonders einfach, da ε_M des Monomeren an der Stelle des Maximums von ε_P , also bei $12\,500\text{ cm}^{-1}$, gleich Null ist. Demnach ergibt sich c_n zu

$$c_n = c_0 \frac{\varepsilon}{\varepsilon_P} \quad (5)$$

(ε_P = Absorptionskoeffizient der 100-proz. polymeren Verbindung). Trägt man nun $\log c_n$ gegen $\log c_M$ auf, so ergibt sich nach (4) in Bereichen konstanten Polymerisationsgrades eine *Gerade mit der Steigung n* . In Abb. 11 ist diese Darstellungsweise auf das N-Äthyl-phenazyl bei drei verschiedenen Temperaturen angewandt; n beträgt demnach etwa 1,9, was als gute Übereinstimmung mit dem für eine reine Dimerisierung zu erwartenden Wert von $n = 2$ betrachtet werden kann.

Die größte Unsicherheit liegt in der Bestimmung von ε_P . Die dazu notwendige Extrapolation auf unendlich große Konzentration wird bei I durch das Vorhandensein einer Bande mit umgekehrter Konzentrationsabhängigkeit bei $16\,200\text{ cm}^{-1}$ erleichtert, die offenbar dem monomeren Radikal zuzuordnen ist. Der Fehler des für ε_P angenommenen Wertes von $8,8 \cdot 10^3$ dürfte daher nur wenige Prozent betragen; selbst viel größere Unterschiede in der Berechnung des Wertes für ε_P beeinflussen jedoch die Steigung der Geraden in Abb. 11 nur wenig, so daß der Wert von n auf jeden Fall innerhalb des Bereiches $1,8 < n < 2$ liegt.

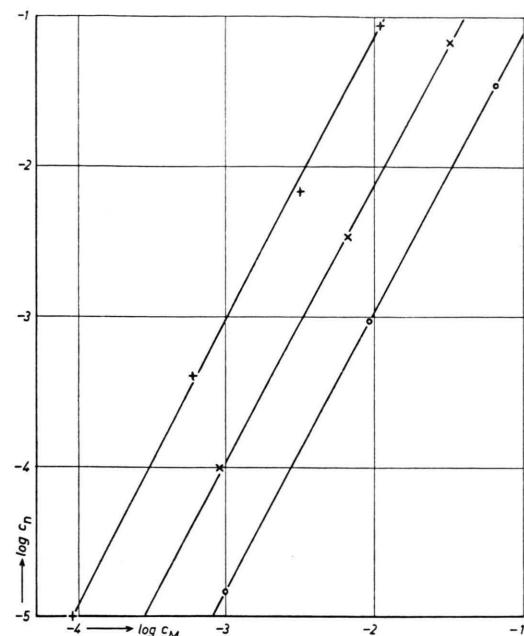
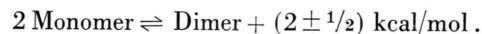


Abb. 11. N-Äthyl-phenazyl (I) in Alkohol gelöst. Aufgetragen ist \log der Konzentration der polymer vorliegenden Moleküle c_n gegen \log der Konzentration des Monomeren c_M .

Aus den Konstanten K aus Gl. (2) bei verschiedenen Temperaturen läßt sich die *Dissoziationswärme* der dimeren Verbindung berechnen; es ergibt sich:



Die aus den *magnetischen* Messungen in Lösung berechnete Dissoziationswärme steht mit der aus den *optischen* Daten ermittelten in guter Übereinstimmung; sie beträgt ebenfalls $W_{\text{magn.}} = +2 \text{ kcal/mol}$ mit etwa derselben Fehlgrenze.

Die für das N-Äthyl-phenazyl (I) angestellten Überlegungen lassen sich, wie schon an anderer Stelle²¹ erwähnt, in vieler Beziehung auf Wursters Blau-Perchlorat (II) übertragen. Auch bei diesem sind die magnetischen Meßergebnisse nur durch ein paarweises Antiparallelstellen der Spins der ungepaarten Elektronen zu erklären; eine normale Dimerisierung unter Ausbildung einer starken N-N-Bindung ist schon wegen der Coulombschen Abstößung ausgeschlossen. Auch bei II ist eine Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen am ehesten vorstellbar, wenn zwei benachbarte Radikale mit den Ebenen ihrer Benzolringe flach aufeinander liegen. Das temperaturabhängige Gleich-

²¹ K. H. Haussner, Naturwiss., im Druck.

gewicht lässt sich für das Kation dieser Verbindung in folgender Form schreiben, wobei die rechte Seite durch einen infolge Mesomerie zwischen zwei energiegleichen Grenzstrukturen erheblichen Betrag an Resonanzenergie stabilisiert und dadurch zu dem energieärmeren, bei tiefen Temperaturen vorliegenden Grundzustand wird *.

Diese Vorstellung von der Struktur von Wursters Blau-Perchlorat (II) wird noch durch das von Otting gemessene Ultrarotspektrum bei Zimmertemperatur und bei 80°K unterstützt (Abb. 12). Bei tiefen Temperaturen erscheint eine neue Absorptionsbande bei $6,15\text{ }\mu$, die als dem chinoiden System zugehörig gedeutet werden kann; dieser Vor-

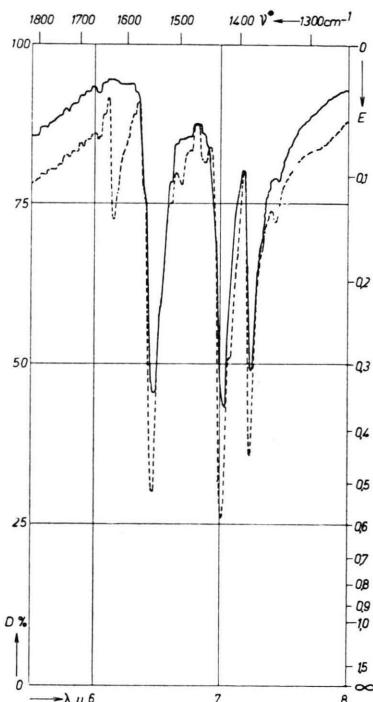
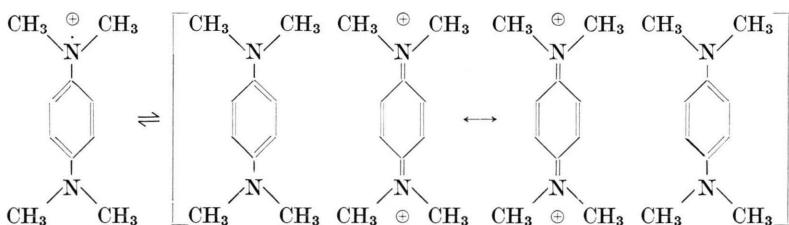


Abb. 12. Ausschnitt aus dem UR-Spektrum von Wursters Blau-Perchlorat (II) bei Zimmertemperatur (—) und bei 80°K (---). Ordinate: Durchlässigkeit D in %, Abszisse: Wellenlänge λ in μ .

* Anm. b. d. Korr.: Nach Fertigstellung der vorliegenden Arbeit veröffentlichten A. C. Albrecht u. W. T. Simpson spektroskopische Untersuchungen an Wursters Blau-Perchlorat (J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4454 [1955]). Diese Autoren erzeugten die Radikale durch Photo-oxydation aus Tetramethylparaphenylenediamin in festen Lösungsmitteln bei 78°K; die langwellige Absorptionsbande wird dementsprechend nicht beobachtet, weil die so entstandenen Radikale keine Möglichkeit zur Dimerisierung haben. Es wird jedoch an einer Stelle (S. 4457, Anm. 17) kurz er-

gang ist reversibel, beim Wiedererwärmen verschwindet die Bande.

Schon Willstätter und Piccard²² formulierte die Wursterschen Salze ähnlich wie hier als dimolekulare, teilweise chinoide Gebilde und bezeichneten sie als „merichinoid“. Im Jahre 1908, lange bevor die Begriffe „Mesomerie“ und „Resonanzenergie“ geprägt waren, schrieben diese Autoren: „In den Wursterschen Salzen denken wir uns die Komponenten zu einem homogenen Gesamt-molekül verbunden . . . , zu einem Gebilde von einem eigentümlich ausgeglichenen Zustand, den man mit dem Ausgleich der Bindungen im Benzol vergleichen kann.“

Als später durch ebullioskopische Bestimmung des Molekulargewichts von Weitz und Fischer²³ nachgewiesen wurde, daß die Wursterschen Salze bei Zimmertemperatur in Lösung monomolekular vorliegen und dieses Resultat durch potentiometrische Untersuchungen von Michaelis und Hill²⁴ sowie durch magnetische Messungen der festen Substanz von Katz²⁵ bestätigt wurde, gerieten die alten Arbeiten in Vergessenheit. Umso bemerkenswerter ist es, daß Willstätter und Piccard, die selbst keine Versuche bei tiefer Temperatur durch-

wähnt, daß unter anderen Bedingungen eine langwellige Absorptionsbande auftritt; als Ursache hierfür wird Dimerisierung genannt.

²² R. Willstätter u. I. Piccard, Ber. dtsch. Chem. Ges. **41**, 1464 [1908].

²³ E. Weitz u. K. Fischer, Angew. Chem. **38**, 1110 [1925].

²⁴ L. Michaelis u. E. S. Hill, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 1481 [1933].

²⁵ H. Katz, Z. Phys. **87**, 238 [1933].

geführt haben, in der Sprache der damaligen Zeit eine Formulierung fanden, die der hier auf Grund von physikalischen Meßergebnissen für die Struktur des bei tiefer Temperatur vorliegenden Grundzustandes angegebenen nahezu gleichkommt.

Über die *Tetrazolium-Radikale* liegt zu einer eingehenden theoretischen Diskussion kein ausreichendes experimentelles Material vor. Magnetische Messungen in Lösungen und die Aufnahme von reproduzierbaren Spektren bei tiefen Temperaturen gelangen nicht wegen der schlechten Löslichkeit der Radikale und wegen ihrer Zersetzung. Die allgemeinen für das N-Äthylphenazyl angestellten Überlegungen treffen auch auf die Tetrazolium-Radikale zu. Auch bei diesen haben die ungepaarten Elektronen π -Charakter und man kann vermuten, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen am ehesten bei scheibenförmigem Aufeinanderliegen von zwei Molekülen möglich ist. Bei der besonders starken Temperaturabhängigkeit von III und III a könnten sterische Effekte eine Rolle spielen in dem Sinne, daß die bei diesen Verbindungen besonders kleinen Substituenten am C-Atom des Tetrazolringes eine

dichtere Annäherung von zwei Radikalen bei tiefen Temperaturen zulassen als die sperrigen Phenylreste.

Besonders fallen die $\chi_p T$ -Werte von III b und III e (Abb. 7, 8) auf, die mehr als einem ungepaarten Elektron entsprechen. Man muß zur Erklärung dieses experimentellen Ergebnisses wohl annehmen, daß noch zwei weitere Elektronen ihre Spins parallel stellen, so daß also ein Teil der Moleküle in einem $^4\Sigma_{3/2}$ -Zustand vorliegt. Der Grund dafür, ebenso wie für die Ursache des großen Einflusses, den die Substitution eines Chlor-Atoms und die Stellung dieses Substituenten auf das magnetische und optische Verhalten und auf die Stabilität des Gesamt moleküls ausüben, läßt sich mit Hilfe der vorliegenden experimentellen Ergebnisse noch nicht angeben.

Herrn Professor Dr. Richard Kuhn möchte ich für seine Unterstützung meinen herzlichen Dank sagen. Ferner danke ich Herrn Professor Dr. Gustav Kortüm und Herrn Professor Dr. Günter Scheibe für eingehende Diskussionen. Herrn Fritz Leible und Herrn Adolf Ueberle bin ich für ihre wertvolle Hilfe beim Aufbau der Apparaturen und bei der Durchführung der Messungen zu Dank verpflichtet.

Brennkammer für Hochstrombögen in verschiedenen Gasen

Von H. MAECKER

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG., Erlangen
(Z. Naturforsch. 11 a, 32–34 [1956]; eingegangen am 23. November 1955)

Wenn man die Säule eines Lichtbogens durch ein Diaphragma stark einschnürt, erzeugen die eigenmagnetischen Kräfte in der Engstelle einen Druck, der sich nach beiden Seiten durch eine Plasmasströmung auszugleichen sucht. Vereinigt man zwei solcher Diaphragmen durch einen Abstanderring zu einer Kammer, dann brennt der Bogen in dem der Kammer zugeführten Gas, ohne daß Dämpfe von den Außenteilen des Bogens eindringen können, eben wegen der eigenmagnetischen Plasmasströmungen. Um auch die durch Diffusion eindringenden Gase von der Kammer fernzuhalten, muß durch einen gewissen Überdruck in der Kammer für eine Strömung nach außen gesorgt werden. Als Beispiele werden die Spektren vom 100 A-Bogen in O₂ und He gezeigt.

Kürzlich hat der Verf. in einer Abhandlung über Plasmasströmungen in Lichtbögen infolge eigenmagnetischer Kompression¹ gezeigt, daß grundsätzlich von jeder Einengung einer Gasentladung eine makroskopische Strömung in Richtung größeren Querschnittes ausgehen muß. Die Erklärung hierfür kann man sehr einfach durch folgende Überlegungen finden: Auf jedes stromführende Volumenelement wirkt bekanntlich die Lorentz-Kraft $1/c \cdot [j \cdot \vec{H}]$. Bei einem stromführenden zylindrischen Leiter wirkt diese Kraft zur Achse hin, wenn man für \vec{H} das magnetische Eigenfeld des Stromes einsetzt (parallele Stromfäden ziehen sich an!). Die Lorentz-Kraft hat daher eine Kompression des Leiters zur Folge, ein Effekt, der als „Pinch-Effekt“ in die Li-

teratur eingegangen ist. Bei normalen Gasentladungen spielt diese Druckerhöhung als solche zwar keine wesentliche Rolle, denn auch bei Bögen höherer Stromstärke liegt die Druckerhöhung nur in der Größenordnung einiger mm Hg. Wenn dagegen keine Zylindersymmetrie, sondern nur noch Rotationssymmetrie vorliegt, d. h. wenn Verengungen und Erweiterungen in der Entladungsbahn vorhanden sind, dann ist die Druckerhöhung nach Maßgabe der Stromdichte verschieden, so daß sich das Druckgefälle in Achsenrichtung durch eine makroskopische Strömung auszugleichen sucht.

Um diesen Effekt quantitativ zu erfassen, geht man von der hydrodynamischen Grundgleichung mit der Lorentz-Kraft als äußerer Kraft aus:

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = -\text{grad } p + \frac{1}{c} [j \cdot \vec{H}]. \quad (1)$$

¹ H. Maecker, Z. Phys. 141, 198 [1955].