

nachgewiesenen Elektronenzustand bestimmen. Die Daten für den Triplettgrundzustand wurden aus der Lage der kürzestwelligen Phosphoreszenzbande, also aus dem Triplett-Singulett-O – O-Interkombinationsübergang, errechnet.

Abschließend sei es uns gestattet, dem Vorstand des Institutes, Herrn Prof. SCHEIBE, der Deutschen

Forschungsgemeinschaft, sowie dem Verband der Chemischen Industrie für die sachliche und apparative Unterstützung bestens zu danken. Der besondere Dank gebührt der Fa. Zeiß, Oberkochen, und ihrer örtlichen Vertretung, durch deren Hilfe – bevorzugter Einbau des UR-Strahlungsempfängers – die Messungen im langwelligeren UR ermöglicht wurden.

Über Photomagnetismus und Photochromie I

Von G. KÖRTÜM und G. LITTMANN

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen
(Z. Naturforschg. 12 a, 395–401 [1957]; eingegangen am 26. März 1957)

Die Untersuchungen von LEWIS und Mitarbeitern über den Photomagnetismus des Fluoresceins werden durch qualitative Versuche mit der Wägemethode bestätigt. Daneben wird gezeigt, daß sich auch beim Acridinorange der Triplettzustand durch Bestrahlung bei tiefer Temperatur im glasartigen Lösungsmittel in merklichen Konzentrationen anreichern läßt, wie schon die optischen Untersuchungen von ZANKER vermuten ließen.

Im II. Teil dieser Arbeit¹ wird über entsprechende Untersuchungen an photochromen Derivaten des Dehydronanthrons berichtet.

Die Phosphoreszenz organischer Moleküle² beobachtet man vor allem an festen Lösungen, z. B. Zucker- oder Borsäureschmelzen oder unterkühlten Lösungen in Glycerin, Alkohol oder Lösungsmittelgemischen (rigid solvents). Ihre charakteristischen Eigenschaften lassen sich bekanntlich durch das Termschema von JABLONSKI³ anschaulich machen (Abb. 1). Darin bedeutet A den Grundzustand des Moleküls, A' den normalen, kurzlebigen Anregungszustand und A'' einen langlebigen Anregungszustand, der infolge eines Übergangsverbotes zum Grundzustand metastabil ist.

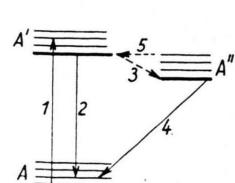


Abb. 1. Termschema nach JABLONSKI. A Grundzustand, A' kurzlebiger Anregungszustand, A'' langlebiger Anregungszustand. 1 Absorption, 2 Fluoreszenz, 3 strahlungloser Übergang, 4 verbotene Emission (Tieftemperaturphosphoreszenz), 5+2: verzögerte Fluoreszenz (Hochtemperaturphosphoreszenz).

Die Natur des metastabilen Zustands ist auf verschiedene Weise gedeutet worden. Die beste Übereinstimmung mit der Erfahrung liefert die Triplett-

Theorie⁴. Danach sind der Grundzustand A und der normale Anregungszustand A' Singulettzustände, der phosphoreszierende Zustand A'' ein Triplettzustand mit der Spinquantenzahl $S = 1$.

Die Triplett-Theorie erklärt die meisten charakteristischen Eigenschaften der Phosphoreszenz befriedigend. Die lange Lebensdauer ist danach zwangsläufig auf das Interkombinationsverbot zwischen Termen verschiedener Multiplizität zurückzuführen. Die aus den Phosphoresenzspektren ermittelte Energie des Triplettzustandes einfacher Moleküle stimmt gut mit den theoretisch berechneten Werten überein. Ferner fand man Gebiete schwacher Absorption, die dem verbotenen Übergang A → A'' zuzuordnen sind und die zur Tieftemperaturphosphoreszenz eine ähnliche Spiegelsymmetrie zeigen, wie es von der normalen Absorption und Fluoreszenz bekannt ist.

Das hervorstechendste Merkmal des Triplettzustandes ist sein Paramagnetismus. Dieser müßte nachzuweisen sein, wenn man durch geeignete Versuchsbedingungen die Moleküle im metastabilen Zustand in genügendem Maße anreichern kann. Der Nachweis ist bisher nur in einem Fall gelungen, nämlich am Fluorescein in Borsäureglas⁵. Der ge-

¹ G. KÖRTÜM, G. LITTMANN u. W. THEILACKER, Z. Naturforschg. 12 a, 401 [1957], nachstehend.

² TH. FÖRSTER, Naturwiss. 36, 240 [1949]; TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, S. 261 ff., Verlag Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951.

³ A. JABLONSKI, Z. Phys. 94, 38 [1935].

⁴ G. N. LEWIS u. M. KASHA, J. Amer. Chem. Soc. 66, 2100 [1944]. — M. KASHA, Chem. Rev. 41, 401 [1947].

⁵ G. N. LEWIS, M. CALVIN u. M. KASHA, J. Chem. Phys. 17, 804 [1949].



fundene Paramagnetismus stimmt innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit mit dem theoretischen Wert überein. Diesen erhält man aus der mit optischen Methoden bestimmten Konzentration der Moleküle im metastabilen Zustand unter der Annahme, daß diese Moleküle ein magnetisches Moment von 2,83 Bohrschen Magnetonen besitzen. Die Änderung des magnetischen Moments eines Stoffes durch Lichteinstrahlung nennt man *Photomagnetismus*.

Der Tripletzustand ist für theoretische Überlegungen und bei der Aufklärung von Spektren und Reaktionsvorgängen von großer Bedeutung. Daher ist es wünschenswert, die Ergebnisse von LEWIS und Mitarbeitern⁵ zu sichern, zumal der beschriebene Effekt außerordentlich klein war, und weitere Versuche unter anderen Bedingungen oder an anderen Stoffen bisher nicht bekannt geworden sind.

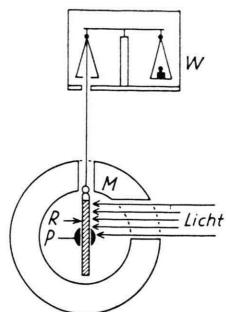
Diese Gründe waren der Anlaß für die im folgenden beschriebenen Untersuchungen. Das Ziel war, festzustellen, ob Photomagnetismus auch unter anderen experimentellen Bedingungen nachgewiesen werden kann, da Borsäurephosphore nur von einer kleinen Zahl von Stoffen und unter großen Schwierigkeiten hergestellt werden können. Ferner sollte geprüft werden, ob auch an einem anderen Stoff, dem Acridinorange, dessen Phosphoreszenz- und Absorptionsspektren eine starke Besetzung des Tripletzustandes vermuten lassen⁶, Photomagnetismus beobachtet werden kann.

I. Apparatur und Meßmethode

Das übliche Verfahren zur Messung der magnetischen Suszeptibilität eines Stoffes ist die Zylindermethode von GOUY⁷. Bei Untersuchungen über den Photomagnetismus interessiert aber nicht die Suszeptibilität selbst, sondern nur ihre Änderung unter dem Einfluß der Bestrahlung. Weil die zu erwartenden Effekte unter der Meßgenauigkeit der Zylindermethode liegen, scheint der Nachweis des photomagnetischen Effekts zunächst hoffnungslos. Man hilft sich, indem man einen von LEWIS⁵ angegebenen Kunstgriff anwendet. Dieser besteht darin, daß man die Proben symmetrisch im Magnetfeld aufhängt (Abb. 2). Dann treten beim Einschalten des Feldes keine oder nur sehr geringe Gewichtsänderungen auf, da sich die Kräfte auf die obere und die untere Hälfte der Proben gegenseitig wegheben. Bestrahlt man nun die eine Hälfte, so wird sich beim Auftreten des photomagnetischen Effekts nur in dieser Hälfte die Suszeptibilität ändern. Die dadurch

hervorgerufene Gewichtsänderung sollte nachzuweisen sein, wenn es gelingt, alle anderen möglichen Störungen zu eliminieren.

Abb. 2. Schematische Darstellung einer magnetischen Waage für photomagnetische Untersuchungen. W Mikrowaage, M Elektromagnet im Schnitt mit Polschuh P, R zum Feldstärkemaximum symmetrisch aufgehängtes Röhrchen mit der zu untersuchenden Lösung; nur die obere Hälfte wird bestrahlt.



LEWIS, CALVIN und KASHA⁵ benutzten für ihre Untersuchungen an Fluorescein in Borsäureglas eine modifizierte Form der horizontalen magnetischen Pendelwaage nach THEORELL. Die Messungen konnten wegen der langen Abklingzeit der Phosphoreszenz (2 sec) bei Zimmertemperatur durchgeführt werden. Als Proben dienten dünne, rechteckige Streifen, deren geometrische Abmessungen für eine optische Bestimmung der Konzentration der Moleküle im Tripletzustand geeignet sind. Trotz des außerordentlich kleinen Meßeffekts wird der Größtfehler des Ergebnisses auf 13% geschätzt. Es werden zwar einige Kontrollversuche beschrieben, eine Blindprobe an Borsäureglas ohne Farbstoff wird jedoch nicht erwähnt.

Bei unserer Anordnung für Tieftemperaturuntersuchungen ist wegen des Raumbedarfs der Küleinrichtung ein verhältnismäßig großer Polabstand nötig. Dadurch wird die Feldstärke zu klein, um dünne Proben noch mit Erfolg untersuchen zu können. Deshalb wurden die Abmessungen der Proben und die Konzentrationen der Lösungen so gewählt, daß der gesuchte Effekt möglichst groß wird. Eine quantitative Auswertung der Versuche wird dadurch allerdings unmöglich.

a) Magnet und Waage

Das für die Untersuchungen benötigte starke Magnetfeld liefert ein turbulent wassergekühlter Hochleistungsmagnet nach JUSTI⁸. Als Stromquelle dient ein netzgespeister Drehstrom-Gleichstrom-Umformer (9 kW). Die Stromstärke im Magneten wird über die Erregerseite des Gleichstromgenerators geregelt. Der Spannungsabfall des Magnetstroms an einem Festwiderstand wird mit einem Ruhstrat-Kompensator mit einem Spiegelgalvanometer als Nullinstrument gemessen. Dadurch wird die Meßgenauigkeit erheblich größer als bei den üblichen Anzeigegeräten und die Meßwerte können nicht durch Fremdfeldeinflüsse verfälscht werden.

Für die Auswertung der Messungen und die Diskussion einiger Fehlermöglichkeiten benötigt man neben

⁶ V. ZANKER, Z. phys. Chem. N. F. **8**, 20 [1956]; V. ZANKER u. E. MIETHKE, Z. Naturforsch. **12a**, 385 [1957], voranstehend.

⁷ W. KLEMM, Magnetochemie, Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1936. — P. W. SELWOOD, Magnetochemistry, Interscience Publishers, Inc., 2. Auflage, New York 1956.

⁸ E. JUSTI, Phys. Z. **45**, 244 [1944].

dem Absolutwert der Feldstärke auch ihren Verlauf längs der Probe. Die Messung des Feldstärkeverlaufs läßt sich gut mit dem Drehspulverfahren durchführen. Dabei mißt man mit einem Kriechgalvanometer (Ruhstrat-Fluxmeter, Type HSF) die EMK, die vom Magnetfeld in einer kleinen Prüfspule bei Drehung um 180° um eine zur Feldrichtung senkrechte Achse (x -Achse) induziert wird. Prüfspule und Galvanometer werden mit einem Magnetfeld bekannter Stärke geeicht. Verfahren, Gerät und Eichwert sind von einer früheren Arbeit⁹ wenig verändert übernommen.

Für den meistgebrauchten Feldstärkewert (Polabstand 25 mm, Stromstärke 200 Amp.) sind die gemessenen Werte $H(x)$ in Abb. 3 aufgetragen (Kurve I).

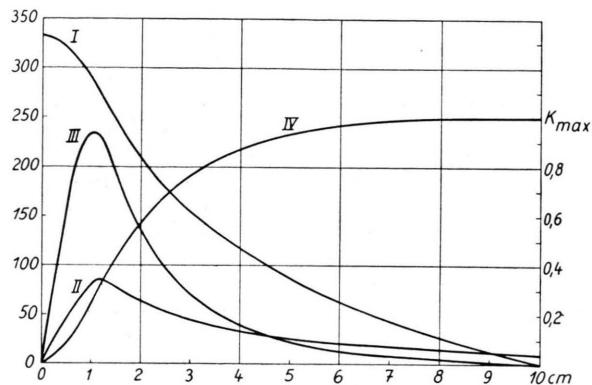


Abb. 3. Feldstärkeverlauf im Justi-Magneten. Polabstand 25 mm, Stromstärke 200 Amp. Kurve I: $H(x)$, Ordinate (links): Skt.; Kurve II: $dH(x)/dx$, Ordinate (links): Skt. pro cm; Kurve III: $H(x) \cdot dH(x)/dx$, Ordinate (links): $(\text{Skt.}^2/\text{cm}) \cdot 10^{-2}$; Kurve IV: Abhängigkeit der vom Magnetfeld H ausgeübten Kraft K von der Probenlänge x . Der Maximalwert K_{max} wird erreicht, wenn sich die Probe von $H=H_{max}$ (hier: $x=0$) bis $H=0$ (hier: $x > 10$ cm) erstreckt. Abszisse für die Kurven I, II, III: Abstand x vom Feldstärkemaximum; für Kurve IV: Probenlänge.
1 Skt. $\triangleq (33,1 \pm 0,1)$ Oersted.

In die gleiche Abbildung sind die aus $H(x)$ berechneten Werte für $dH(x)/dx$ (Kurve II) und $H(x) \cdot dH(x)/dx$ (Kurve III) eingezeichnet. Aus Kurve III lassen sich wegen

$$dK = \text{const} \cdot H(x) \frac{dH(x)}{dx}$$

durch graphische Integration die durch ungenaue Justierung und ungleichmäßige Bestrahlung an den Probenenden bedingten Fehler abschätzen.

Zur Messung der vom Magnetfeld auf die Proben ausgeübten Kräfte dient eine Mikrowaage (SARTORIUS) Modell MDP 4 mit magnetischer Einrichtung. Sie ist zum Schutz gegen Erschütterungen auf einem Tisch aus Eisenbeton aufgestellt, dessen Füße in Sandkästen stehen. Zum Schutz gegen Luftzug ist die Waage von einem Kasten aus Preßpappe umgeben, der zur Abschirmung

von Wärmestrahlung mit Stanniolpapier ausgekleidet ist. Diese Vorsichtsmaßnahmen sind unerlässlich, um die benötigte Wägegenauigkeit zu erreichen.

Die Aufhängung der Proben kann infolge Kopplung ihrer Torsions- und Pendelschwingungen mit den Schwingungen der Waage Anlaß zu empfindlichen Störungen sein. Diese lassen sich weitgehend vermeiden, wenn man dünnwandige Glaskapillaren an Stelle der üblichen Aufhängefäden benutzt und das Zwischenstück zur Höhenjustierung so leicht wie irgend möglich macht. Die Höhenjustierung läßt sich leicht und zuverlässig mit dem bekannten¹⁰ Justierhäkchen durchführen.

b) Schutzrohr

Bei der Konstruktion eines Schutzrohres für Untersuchungen bei tiefen Temperaturen mit Bestrahlung müssen sehr verschiedene Forderungen beachtet werden, die zu einem Teil nicht vorauszusehen sind. Deswegen wurden mehrere Anordnungen erprobt. Es würde hier zu weit führen, diese Untersuchungen, die sehr viel Zeit und Geduld erforderten, im einzelnen zu beschreiben. Am besten hat sich die im folgenden geschilderte Ausführung bewährt (Abb. 4).

Das Oberteil (Messing) ist mit einem Bajonettschluß (A) am Boden der Waage befestigt. Es trägt außen einen ringförmigen Wulst (B), an dem ein zweites Rohr aufgehängt ist. Das äußere Rohr kann man mit drei um 120° gegeneinander versetzte Schrauben (C) gegen das innere Rohr schwenken und dadurch in die lotrechte Lage bringen.

Das Mittelstück ist aus Kunststoff (Vinidur) und trägt ein verschließbares Fenster (D) zum Einführen der Proben und zum Verstellen der Höhenjustierung. Die Verwendung von Metall ist aus zwei Gründen nicht möglich: Erstens vereist das Rohr infolge Abkühlung, der Fensterschluß friert fest. Zweitens

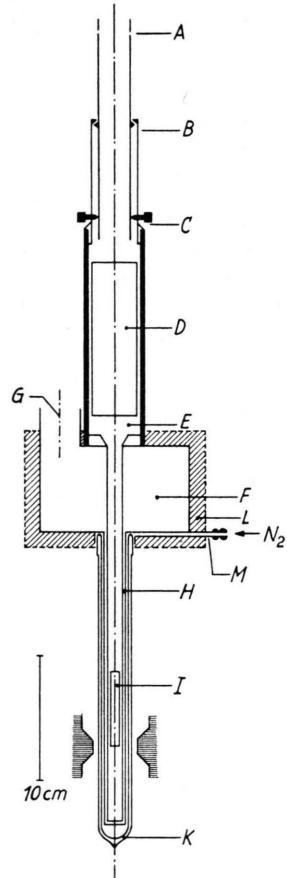


Abb. 4. Schutzrohr. Die Bezeichnungen sind im Text erläutert. Am unteren Ende des Fensters I für Bestrahlung ist die Lage der Polschuhe angedeutet.

¹⁰ E. MÜLLER, in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. III/2, S. 938, Thieme-Verlag, 4. Aufl., Stuttgart 1956.

⁹ Diplomarbeit G. LITTMANN, Tübingen 1954.

tens ist die Temperaturverteilung im Innern des Rohres zeitlich nicht konstant. Dadurch entstehen störende Änderungen im Auftrieb. Ein großer Nachteil des Kunststoffs ist jedoch seine Neigung zu elektrostatischer Aufladung. Diese Störungen kann man durch Auskleiden des Rohres mit Stanniolpapier ausschalten; wichtig ist dabei, daß die Auskleidung des Fensters in elektrischem Kontakt mit der Auskleidung des übrigen Rohrs steht. Im Mittelteil ist außerdem Platz für ein Ringgefäß (E) mit Trockenmittel (P_2O_5 oder Silicagel).

Am Mittelteil hängt das Vorratsgefäß (F) für Kühlmittel. Es hat einen großen Durchmesser und ist oben bis auf eine kleine Einfüllöffnung (G) völlig geschlossen. Diese beiden Maßnahmen bewirken, daß sich die durch Verdampfen und Nachfüllen von Kühlmittel entstehenden Änderungen der Füllhöhe auf die Temperaturverteilung im inneren Schutzrohr nicht störend auswirken.

Das Schutzrohr wird am Boden des Vorratsgefäßes doppelwandig (H). In den Zwischenraum kann das Kühlmittel bis zum unteren Ende eindringen. Dies ist nötig, da die Kühlung durch Wärmeleitung allein nicht ausreicht. — Im doppelwandigen Teil sind die beiden Fenster (I) für Bestrahlung und Justierung ausgespart.

Zur Wärmeisolierung ist das doppelwandige Rohr mit einem DEWAR-Gefäß aus Quarzglas (K) umgeben. Das Vorratsgefäß ist in Schaumstoff (L) eingehüllt. Ein Überzug von Plastiktuch verhindert, daß der Schaumstoff bei der Abkühlung feucht wird.

Um das Schutzrohrinnere gegen Luftzug und Feuchtigkeit zu sichern, sind alle Übergangsstellen mit Gummimanschetten oder Plastikfolien umwickelt.

Untersuchungen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs werden manchmal dadurch verfälscht, daß sich Sauerstoff im Schutzrohr anreichert und sogar kondensiert. Ferner besteht bei allen Tief temperaturuntersuchungen die Gefahr, daß durch Kondensation der Luftfeuchtigkeit die Messungen gestört werden. Diese Störungen lassen sich weitgehend vermeiden, wenn man das Schutzrohr mit Stickstoff füllt. Der Stickstoff wird einer Bombe entnommen, passiert eine Trockenanlage und strömt dann durch Luftspalt (M) zwischen Dewar und Schutzrohr und durch die Fenster ins Schutzrohr. Diese Maßnahme führt man einige Stunden lang durch, bevor man das Kühlmittel einfüllt.

c) Bestrahlungseinrichtung

Die Proben wurden mit dem Licht einer Quecksilberhochdrucklampe HBO 500 (Osram) bestrahlt. Das vom punktförmigen Brennfleck kommende Licht wird durch eine kurzbrennweite Linse ($\phi = 50 \text{ mm}$, $f = 35 \text{ mm}$) parallel gerichtet, in einer Quarzküvette ($\phi = 40 \text{ mm}$, $l = 80 \text{ mm}$) mit H_2O gefiltert und mit einer Zylinderlinse ($F = 50 \times 50 \text{ mm}^2$, $f = 145 \text{ mm}$) auf die Probe abgebildet. Das als Filter dienende Wasser muß rasch umgepumpt werden, da es sich sonst zu stark erwärmt.

Bei Tief temperaturuntersuchungen beschlägt natürlich das Dewar-Gefäß und vereist. Die Stelle, an der das Licht durchtreten soll, hält man durch Anblasen mit Luft frei.

d) Eichung der Apparatur

Bei magnetochemischen Untersuchungen nach der Zylindermethode hat man stets Proben endlicher Ausdehnung; die in jeder Schicht des Zylinders wirksame Magnetfeldstärke ist also ein Mittelwert. Dieser Mittelwert wird zwar dem mit der Drehspule ermittelten Feldstärkewert nahezu gleich sein, doch sind Abweichungen denkbar. Im Interesse größerer Zuverlässigkeit wird man daher den Magneten zusätzlich mit einem Stoff bekannter Suszeptibilität eichen. Die Dimensionen der dabei verwendeten Röhrchen sollten bei den späteren Untersuchungen möglichst nicht verändert werden. Ferner ist es zweckmäßig, zur Eichung einen Stoff auszuwählen, dessen Suszeptibilität in der gleichen Größenordnung wie die der Untersuchungsobjekte liegt.

Im vorliegenden Fall empfiehlt sich als Eichsubstanz doppelt destilliertes, gut entgastes Wasser, dessen spezifische Suszeptibilität mit $\chi_{gr} = -720 \cdot 10^{-9}$ häufig als Standard dient. Die Messung wird in KPG-Rohren (Schott, Mainz) von $(3,00 \pm 0,01) \text{ mm}$ Innendurchmesser durchgeführt. Die Rohre sind unten plan geschliffen und durch ein aufgeklebtes Deckgläschen verschlossen. Damit wird eine einwandfreie Höhenjustierung möglich. Diese ist wegen der kleinen Polschuhflächen des Justi-Magneten besonders wichtig. Die Röhrchen werden so hoch gefüllt, daß sich das obere Ende der Substanz in einem Gebiet verschwindender Feldstärke befindet.

Die Ergebnisse der Eichung sind in Tab. I zusammengestellt. Die Grenzen der Genauigkeit sind hierbei nur durch die Eigenschaften der Waage bestimmt. Die nach dem Drehspulverfahren gewonnenen Werte weichen davon nicht merklich ab.

Magnetstrom Amp.	Feldstärke Oe	Fehler %
50	2860	14
75	4290	11
100	5720	6
150	8570	5
200	11040	4
250	12910	3

Tab. 1. Feldstärke des Justi-Magneten bei 25 mm Polabstand.

e) Fehlerquellen und Meßtechnik

Da die Meßeffekte außerordentlich klein und daher gegen Störungen aller Art sehr anfällig sind, muß man alle denkbaren Fehlerquellen in Betracht ziehen und versuchen, sie durch das Meßverfahren zu eliminieren. Die folgende Diskussion gilt nur für die bei den photomagnetischen Untersuchungen benutzte Feldstärke von 11,04 kOe (≈ 200 Amp.). Bei anderen Feldstärken sind die Zahlenwerte teilweise etwas anders.

1. Der durch Schwankungen des Magnetstroms bedingte Feldstärkefehler bewirkt, daß die Differenz der Gewichtswerte mit und ohne Magnetfeld mit einem Fehler von etwa 2% behaftet ist. Das verwendete Meßverfahren gestattet wegen der symmetrischen Probenlage ohne weiteres, diese Gewichtsdifferenz kleiner als 0,3 mg zu machen. Der Feldstärkefehler ist dann ge-

genüber den anderen Fehlern so klein, daß er vernachlässigt werden kann.

2. Der übliche Justierfehler (Ungenauigkeit in der Höheneinstellung) entfällt bei symmetrischer Probenaufhängung. Dafür tritt ein anderer Fehler auf: Der unbestrahlte Teil der Probe erhält an der Stelle des Feldstärkemaximums etwas Streulicht. Die Größe des Fehlers kann man mit Hilfe des Diagramms über den Feldstärkeverlauf (Abb. 3) abschätzen. Man sieht daran, daß selbst eine Ungenauigkeit von 3 mm keinesfalls mehr als 5% des Meßeffekts ausmachen kann.

3. Bei der Auswertung von magnetischen Messungen ist eine besondere Korrektur nötig, wenn sich das zweite Ende der Proben nicht in einem Gebiet verschwindender Feldstärke befindet. Da bei der beschriebenen Anordnung die Probe nur auf eine Länge von etwa 6 cm bestrahlt werden kann, ist nach der Größe des dadurch verursachten Fehlers zu fragen. Der JUSTI-Magnet hat wegen seiner Doppeltopfform nach außen einen besonders steilen Abfall der Feldstärke. Abb. 3 zeigt, daß die Gesamtkraft zu 95% bereits bei einer Probenlänge von 54 mm wirksam wäre. Der erwähnte Fehler wird also sicher nicht mehr als 5% des Meßeffektes ausmachen.

4. Die Wägegenauigkeit ist bei den Messungen etwas verschieden. Man entnimmt sie am besten aus der Streuung der Meßpunkte bei den einzelnen Kurven. Wenn man die Wägungen so einrichtet, daß nur Versetzungen des Balkenreiters notwendig sind und die Ringreiter der automatischen Gewichtsauflage und die übrigen Gewichte unverändert bleiben, dann fallen die sonst nötigen Korrekturen an den gemessenen Gewichtswerten weg. Der Fehler des Balkenreiters kann vernachlässigt werden, da er kleiner als 1% ist.

5. Beim Wägen muß man aber berücksichtigen, daß kleine Schwankungen des Nullpunktes dadurch auftreten, daß man die Waage einmal länger, einmal kürzer enttarriet. Diese Störung wird vermutlich durch die Lampe in der Projektionseinrichtung verursacht. Man kann sich dagegen schützen, indem man die Waage in gleichen Zeitabständen enttarriert und abliest. Bei diesem Verfahren kann es natürlich vorkommen, daß durch ungeschicktes Enttarriertieren oder infolge einer starken Schwankung des Magnetstromes im Augenblick der Ablesung einzelne Meßpunkte ausfallen. Dadurch kommen die Unterbrechungen in den Meßkurven zu stande.

6. Daß bei Tieftemperaturuntersuchungen durch Sauerstoffanreicherung erhebliche Fehler entstehen können, wurde schon unter b) erwähnt. Dort ist auch beschrieben, wie man diese Störung vollständig besiegt.

7. Änderungen des Probengewichts treten bei Tief temperaturuntersuchungen infolge Wasserkondensation am Aufhängefaden fast immer auf. Man kann sie zwar durch die unter b) erwähnten Schutzmaßnahmen recht klein halten, sie fallen aber wegen der langen Dauer der Meßreihen trotzdem ins Gewicht. Außerdem erwärmt sich trotz aller Vorsichtsmaßregeln durch die Bestrahlung die Luft, die die Probe umgibt. Dadurch ändert sich der Auftrieb. Diese beiden Effekte treten beim

Wägen mit und ohne Magnetfeld in gleicher Weise auf. Daher lassen sie sich eliminieren, wenn man zwischen den Messungen mit Feld jedesmal das Gewicht ohne Feld kontrolliert. Den Zwischenwert ermittelt man durch lineare Interpolation. Die Abweichungen vom linearen Verlauf sind klein und liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

8. Die Lage der Proben kann sich infolge Erwärmung, Abkühlung oder plastischer Dehnung des Aufhängefadens verändern. Dann ändert sich auch die Verteilung der vom Magnetfeld ausgeübten Kräfte und damit das Gewicht der Probe im Feld. Bei Zimmertemperatur beobachtet man, daß dieser Effekt recht klein ist (ca. 10 $\mu\text{g}/\text{Stde.}$) und nach längerem Hängen fast ganz verschwindet; bei tiefen Temperaturen ist er etwa um den Faktor 3 größer. Richtung und Größe der Erscheinung lassen vermuten, daß es sich bei Zimmertemperatur um plastische Dehnung handelt, die nach einiger Zeit zur Ruhe kommt. Bei tiefen Temperaturen wird der Einfluß der Abkühlung überwiegen, denn oberhalb des Kühlmittelbehälters stellt sich nur sehr langsam ein Temperaturlgleichgewicht ein. Günstig ist, daß diese Längenänderungen außerordentlich langsam und gleichmäßig vor sich gehen. Man merkt sie nur an einer schwachen Neigung der Meßkurven. Nimmt man – nach Art kalorimetrischer Messungen – eine Vor- und eine Nachperiode auf, so kann man die Zwischenwerte ohne Bedenken linear interpolieren.

9. Erwärmt sich die Probe durch die Bestrahlung, so wird sie sich ausdehnen und dadurch eine ähnliche Erscheinung hervorrufen, wie unter 8. beschrieben. Allerdings tritt sie nur während der Bestrahlungszeit auf und könnte deswegen den gesuchten Meßeffekt völlig verfälschen. Eine Abschätzung zeigt zwar, daß diese Störung wahrscheinlich innerhalb der Fehlergrenzen liegt; man kann diese Vermutung aber auch experimentell sichern. Kontrollversuche an reinem Wasser bei Zimmertemperatur und reinem Glycerin bei -60°C zeigen nämlich während der Bestrahlung keine merklichen Abweichungen vom linearen Kurvenverlauf (vgl. Abb. 7).

10. Neben der eben erwähnten Erscheinung hat die Erwärmung durch Bestrahlung noch eine weitere Folge. Thermische Ausdehnung bewirkt nämlich eine Änderung der Dichte und damit auch der diamagnetischen Volumsuszeptibilität des Lösungsmittels. Diese Störung ist deswegen besonders bedenklich, weil sie sich in gleicher Weise wie der gesuchte Effekt bemerkbar macht und davon nicht zu unterscheiden ist. Die unter 9. erwähnten Kontrollversuche an Wasser und Glycerin zeigen aber, daß diese Erscheinung bei den Messungen nicht stört, also mindestens um eine Größenordnung unter dem beobachteten Effekt liegt.

11. Eine Änderung der Suszeptibilität der Proben kann dadurch vorgetäuscht werden, daß sich die Suszeptibilität des die Probe umgebenden Gases ändert (z. B. Ozonbildung infolge UV-Einstrahlung, Dichteänderung durch Erwärmung). Um diese Störungen auszuschalten, wurde eine Probe einmal in Luft und dann zur Kontrolle in Stickstoffatmosphäre untersucht. Dabei ergab sich kein merklicher Unterschied. Auch die Blind-

proben (Untersuchungen an Proben ohne Photomagnetismus) beweisen (vgl. Abb. 7), daß Störungen dieser Art den Meßeffekt nicht verfälschen.

12. Schließlich ist denkbar, daß sich unter dem Einfluß der Bestrahlung neben den gesuchten Vorgängen noch irgendwelche chemische Prozesse abspielen, die die Suszeptibilität verändern. Denkbar sind irreversible Reaktionen, deren Zwischenprodukte einen geringeren Diamagnetismus besitzen oder bei denen kurzlebige Radikale auftreten. Wenn das der Fall ist, müssen die Meßeffekte nach Vorbelichtung der Proben oder bei längerer Bestrahlungsdauer schwächer werden. Das wurde jedoch in keinem Fall beobachtet.

II. Messungen und Ergebnisse

a) Vorversuche

Zu Vorversuchen wurden verschiedene Stoffe (Anthracen, Naphthalin, Stilben) in Styrol gelöst und durch Polymerisation des Lösungsmittels feste, glasartige Proben gewonnen. Bei der magnetischen Untersuchung unter gleichartigen Bedingungen (Feldstärke 11,04 kOe, Temperatur 20 °C, Bestrahlung mit Quarzbrenner St 40) ergaben sich im einzelnen folgende Gewichtsänderungen durch die Bestrahlung im Magnetfeld:

Polystyrol mit Stilben 10 µg, mit Anthracen 8 µg, mit Naphthalin 7 µg, ohne Zusatz 5 µg, jeweils etwa ± 2 µg. Die Effekte heben sich trotz ihrer Kleinheit aus der natürlichen Streuung der Meßwerte heraus und sind gut reproduzierbar. Bei Verwendung einer stärkeren Lichtquelle wird die Suszeptibilitätserhöhung entsprechend größer. Wegen des Eigeneffekts des Polystyrols, der vermutlich auf die infolge begrenzter Kettenlänge erhalten gebliebenen Äthylenbindungen zurückzuführen ist, ist die Deutung der Ergebnisse schwierig, da verschiedene Erklärungen möglich sind, zwischen denen man auf Grund der Messungen nicht entscheiden kann.

b) Proben

Ein geeignetes Lösungsmittel bei photomagnetischen Messungen ist Glycerin. Es zeigt – wie nach seiner Struktur zu erwarten – keinen eigenen Photomagnetismus, läßt sich weitgehend unterkühlen und wird schon bei geringer Temperaturerniedrigung glasig fest. Außerdem sind übersättigte Lösungen wegen ihrer hohen Viskosität außerordentlich lange haltbar.

Zur Herstellung der Proben löst man den zu untersuchenden Stoff (Fluorescein, Original Merck; Acridinorange, Original Merck) in Glycerin (Merck, p. a.) in der Siedehitze und füllt die Lösung mit einem Kapillartrichter in ein einseitig durch einen Planboden verschlossenes Röhrchen aus Quarzglas (Länge 120 mm,

lichte Weite 3,9 mm). In den Proben liegt das Acridinorange als Kation, das Fluorescein als undissozierte Säure im Gleichgewicht mit dem Kation vor. Das offene Ende des Röhrchens wird mit einem Wattebausch verstopft und mit Picein zugeschmolzen. In das Picein schmilzt man einen Glashaken ein. Damit hängt man die Probe an den zur Waage führenden Glasfaden. Nach Justierung verschließt man das obere Fenster des Schutzrohrs und leitet getrockneten Stickstoff einige Stunden lang durch die Apparatur. Dann füllt man das Kühlmittel (festes CO₂ in Methanol bzw. flüssigen Stickstoff) in das Vorratsgefäß ein. Nach etwa einer Stunde hat sich die Temperatur ausgeglichen. Am Ort der Probe herrscht dann wegen des Temperaturabfalls an den unteren Fenstern für Bestrahlung und Justierung im Mittel eine Temperatur von -60 °C bzw. -180 °C (gemessen mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement). Dann stellt man den Stickstoffstrom ab und führt die Messungen wie üblich durch. – Der Temperaturabfall an den unteren Fenstern verursacht im Schutzrohr am Ort der Probe Luftströmungen, die bei den Untersuchungen mit flüssigem Stickstoff hinderlich sind.

c) Messungen

Eine Auswahl der Untersuchungen ist in den Abb. 5–9 dargestellt. Untersuchungstemperatur und Lichtquelle sind in den Abbildungsunterschriften vermerkt. Die Bestrahlungsdauer ist am oberen Rand der Zeichnungen markiert. Die Ordinaten sind so gewählt, daß sich eine Suszeptibilitäts-Erhöhung durch ein Ansteigen der Kurven bemerkbar macht.

Abb. 5 und 6 zeigen Messungen am Fluorescein bei -60 °C, einmal mit dem Brenner St 40, das andere Mal mit der Lampe HBO 500 bestrahlt. Die Kurven sind während der Bestrahlung deutlich erhöht (20 µg bzw. 55 µg); man sieht auch, daß der Effekt durch Verwendung der stärkeren Lichtquelle vergrößert wird. Der Kurvenverlauf, die Größen-

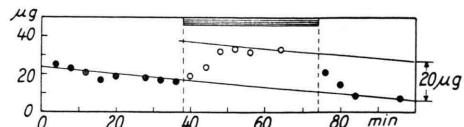


Abb. 5. Gewichtsänderung Δm einer gesättigten Lösung von Fluorescein in Glycerin bei -60 °C im Magnetfeld unter dem Einfluß der Bestrahlung mit dem Quarzbrenner St 40. Das schraffierte Stück am oberen Rand bezeichnet die Bestrahlungsdauer.



Abb. 6. Wie Abb. 5, jedoch Bestrahlung mit der Hg-Hochdrucklampe Osram HBO 500.

ordnung und die Intensitätsabhängigkeit der Suszeptibilitätserhöhung entsprechen den Erwartungen. An der Probe war die bekannte gelbe Tieftemperaturphosphoreszenz deutlich zu beobachten. — Ein Kontrollversuch mit Glycerin ohne Zusatz (Abb. 7) zeigt — wie zu erwarten — keine Veränderung der Kurve bei Bestrahlung. — Bei einer übersättigten Lösung von Acridinorange in Glycerin (Abb. 8) beobachtet man wieder einen deutlichen Photomagnetismus ($65 \mu\text{g}$). An der Probe ließ sich die Phosphoreszenz visuell gut feststellen. — Bei allen diesen Untersuchungen liegt die Streuung der Meßwerte bei $\pm 6 \mu\text{g}$.

In Abb. 9 ist eine Messung an Eluorescein in Glycerin bei -180°C dargestellt. Die Streuung der Meßwerte ist hier etwa $\pm 12 \mu\text{g}$. Der photomagnetische Effekt ist bei -180°C natürlich erheblich größer ($180 \mu\text{g}$) als bei -60°C ($55 \mu\text{g}$). Die Ursache dafür ist teils der normale Anstieg des Paramagne-

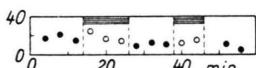


Abb. 7. Untersuchung einer Probe von Glycerin ohne Zusatz bei -60°C und unter Bestrahlung mit der Lampe HBO 500.

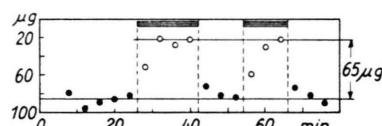


Abb. 8. Gewichtsänderung Δm einer gesättigten Lösung von Acridinorange in Glycerin (-60°C , HBO 500).

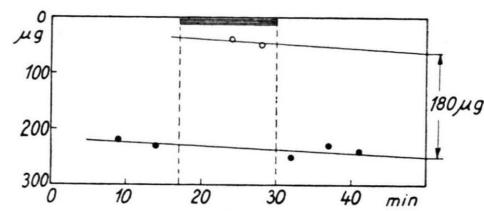


Abb. 9. Wie Abb. 6, jedoch bei -180°C .

tismus bei Temperaturerniedrigung nach dem CURIESchen Gesetz, teils die Verlängerung der Lebensdauer der Moleküle im metastabilen Zustand bei tiefen Temperaturen. An dieser Probe ließ sich nach Abschalten des Erregerlichts die gelbe Phosphoreszenz mit dem Auge bis zu 20 sec beobachten.

d) Ergebnisse

Die Untersuchungen am Fluorescein bestätigen die von LEWIS und Mitarbeitern mitgeteilten Ergebnisse⁵ vollauf. Darüber hinaus zeigen sie, daß die hier verwendete Methode für qualitative Aussagen manchen Vorteil vor dem Verfahren von LEWIS hat, z. B. bei Messungen an Stoffen, die sich nicht oder schlecht in Borsäureglas lösen lassen.

Die Untersuchung am Acridinorange ist von besonderem Interesse im Hinblick auf die Mitteilungen von ZANKER⁶, der aus ausführlichen spektroskopischen Messungen schließt, daß unter geeigneten Bedingungen der Triplettzustand des Acridinorange-Kations stark besetzt ist. Diese Vermutung wird durch unser Ergebnis voll bestätigt.

Über Photomagnetismus und Photochromie II

Von G. KORTÜM, G. LITTMANN und W. THEILACKER

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen
und dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Hannover

(Z. Naturforsch. 12 a, 401—404 [1957]; eingegangen am 26. März 1957)

Im I. Teil dieser Arbeit¹ wurden Untersuchungen über den photomagnetischen Effekt (Moleküle im Triplettzustand) beschrieben. Der II. Teil zeigt, daß die photochrome Modifikation der Derivate des Dehydrodianthrone vermutlich kein Triplettzustand des Moleküls, sondern höchstwahrscheinlich das Doppelradikal ist, wie schon die optischen Untersuchungen vermuten ließen.

1. Photochromie und Thermochromie

Unter *Photochromie* versteht man die charakteristische Änderung des Absorptionsspektrums eines Stoffes als Folge von Lichteinstrahlung, wobei je-

doch keine irreversiblen Vorgänge (photochemische Reaktionen) stattfinden sollen. Die Photochromie ist

¹ G. KORTÜM u. G. LITTMANN, Z. Naturforsch. 12 a, 395 [1957], voranstehend.