

aber selbst: 'In the two runs made with LiJ, the salt partially decomposed (as evidenced by the evolution of J<sub>2</sub>) at the higher experimental temperatures, and thus, the data for LiJ are not considered to be as reliable as for the other salts.' An unserem LiJ konnten wir dagegen die Zersetzung weitgehendst verhindern. Beim RbBr weichen unsere Resultate von <sup>1</sup> im gemeinsamen Temperaturbereich um weniger als 1% ab.

### Über die Abhängigkeit des Fluoreszenz-Polarisationsgrades des Trypaflavins von der Emissionswellenlänge

Von J. GRZYWACZ und R. POHOSKI

Physikalisches Institut der Pädagogischen Hochschule, Gdańsk, Polen \*

(Z. Naturforschg. **19 a**, 1621—1622 [1964]; eingeg. am 30. Dezember 1963)

In letzter Zeit hat man über die Abhängigkeit des Polarisationsgrades der Fluoreszenz von der Länge der Emissionswellen diskutiert <sup>1</sup>. In einer früheren Arbeit <sup>2</sup> zeigten wir, daß man bei Eosin in fester Polymethylmethacrylatlösung die vorhandene Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Länge der Emissionswellen durch die Annahme deuten kann, daß sich zwei Banden verschiedener Eosin-Ionenformen überdecken. Die vorliegende Arbeit bildet einen weiteren Beitrag zu diesem Problem. Es wurde das Fluoreszenz-Polarisationsgrad-Spektrum sowie das Emissionsspektrum für Trypaflavin in Polymethylmethacrylat untersucht.

Die für die Untersuchungen benötigten Proben wurden durch thermische Polymerisation der Farbstofflösung in Methylmethacrylat hergestellt. Die Polymerisation wurde bei einer Temperatur von 80 °C begonnen und verlief daraufhin spontan bei Zimmertemperatur. Um eventuellen photochemischen Reaktionen vorzubeugen, fand der ganze Prozeß im Dunkeln statt. Die Meßapparate und Meßmethode wurden in unserer früheren Arbeit <sup>3</sup> angegeben. Bei der Herstellung der Emissionskurven wurde die Reabsorption berücksichtigt. Bei der Erregung war die Richtung des erregenden Strahlenbündels senkrecht zur Beobachtungsrichtung und zur Probenwand. Für diese Art der Erregung ist die Reabsorptionsberichtigung:

$$I_w = a I_b \frac{\mu \cdot c}{(1 - e^{-\mu b c}) (1 - e^{-\mu' a c})}$$

wobei  $I_w$  und  $I_b$  die wirkliche und die beobachtete Intensität des Lumineszenzlichtes,  $\mu$  und  $\mu'$  die Absorptionskoeffizienten des emittierten und erregten Lichtes,  $a$  und  $b$  die Ausmaße der Probe,  $c$  die Konzentration

In Tab. 2 haben wir ausgeglichene Werte angegeben, die den derzeit vorliegenden Messungen am besten entsprechen. Auf die Darstellung der Ergebnisse durch geschlossene Ausdrücke für  $\alpha$  haben wir verzichtet, weil die Leitfähigkeit offenbar nicht in mathematisch einfacher Weise von der Temperatur abhängt.

Das Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung hat die Arbeit finanziell unterstützt.

des Farbstoffes und  $\alpha$  den Proportionalitätskoeffizienten darstellen.

Den von der Wellenlänge des emittierten Lichtes abhängigen Polarisationsgrad für zwei Erregerwellen und für die Farbstoffkonzentration  $c = 3 \cdot 10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup> zeigt Abb. 1. Es ist deutlich zu ersehen, daß der Wert des Polarisationsgrades mit zunehmender Wellenlänge des emittierten Lichtes abnimmt. SEWCHENKO, GURINOWITSCH und SARSEWSKI nehmen in ihren Arbeiten <sup>4</sup> gewöhnlich eine lineare Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Länge der Emissionswelle an (auf ihren Abbildun-

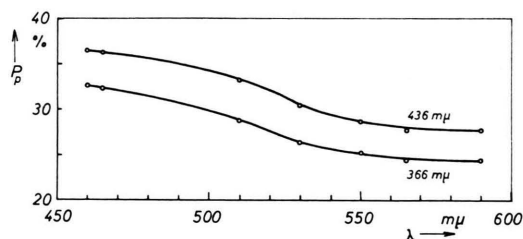


Abb. 1. Die Abhängigkeit des Polarisationsgrades der Fluoreszenz von der Emissionswellenlänge für Trypaflavin in Polymethylmethacrylat. Farbstoffkonzentration  $c = 3 \cdot 10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup>.

Die Erreger-Wellenlängen sind auf der Abb. bezeichnet.

gen sind gerade Linien gezogen, obwohl nicht alle experimentellen Punkte auf ihnen liegen). Aus unseren Messungen geht hervor, daß diese Abhängigkeit nicht ganz linear ist und einen Wendepunkt besitzt. Eine genauere Bestimmung der Abhängigkeit war in unserem Falle nicht möglich, da die Spektrumsabschnitte durch Interferenzfilter mit Halbwertsbreiten bis zu 100 Å herausgeschnitten wurden.

Zusätzlich wurde das Emissionsspektrum von Trypaflavin für verschiedene Erregerwellenlängen untersucht. Abb. 2 zeigt, daß sich das Emissionsmaximum bei längerer Erregerwelle zu längeren Wellen hin verschiebt. Eine ähnliche Verschiebung wurde schon bei Eosin in Polymethylmethacrylat beobachtet <sup>2</sup>. Jedoch zeigten die Absorptions- und Emissionsspektren des Eosins zwei Maxima, die zwei verschiedenen Ionenformen zugeord-

\* Anschrift: Katedra Fizyki, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Gdańsk, ul. Sobieskiego 18.

<sup>1</sup> Vgl. dazu G. P. GURINOWITSCH, A. M. SARSEWSKI u. A. N. SEWCHENKO einerseits und V. P. KLOCHKOW u. B. S. NEPORENT andererseits (Opt. i Spekr. **14**, 809 [1963]).

<sup>2</sup> J. GRZYWACZ u. R. POHOSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math. Astron. Phys. **11**, 573 [1963].

<sup>3</sup> J. GRZYWACZ u. R. POHOSKI, Z. Naturforschg. **19 a**, 440 [1964].

<sup>4</sup> G. P. GURINOWITSCH, A. M. SARSEWSKI u. A. N. SEWCHENKO, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **126**, 979 [1959] und **127**, 1191 [1959]; Opt. i Spekr. **7**, 668 [1959].



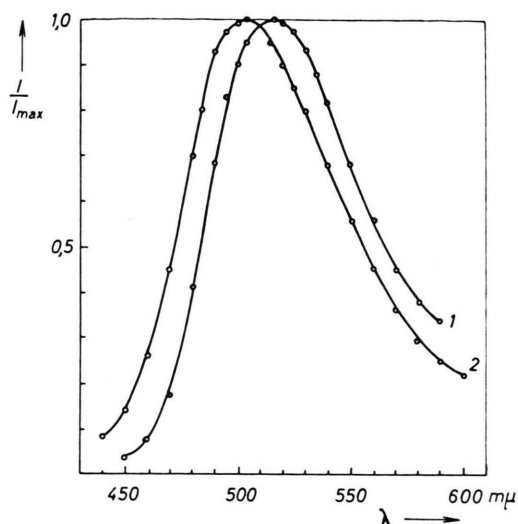


Abb. 2. Emissionsspektren des Tryptaflavins je nach der Länge der Erregerwellen. Kurve 1:  $\lambda_{er}=488\text{ m}\mu$ , Kurve 2:  $\lambda_{er}=436\text{ m}\mu$ . Farbstoffkonzentration wie bei Abb. 1.

net wurden. Daraus ließ sich auch die Änderung des Polarisationsgrades mit der Länge der Emissionswellen als Überdeckung zweier Banden erklären. Beim Tryptaflavin zeigen sowohl die Absorptions-<sup>5</sup> wie auch die Emissionsspektren nur ein Maximum; trotzdem nimmt man an, daß es zwei tautomere Formen besitzt<sup>6</sup>. (Es

ist überdies bekannt, daß der als Ion auftretende organische Farbstoff Tryptaflavin verschiedene Ionenformen besitzt, die sich durch die Ladungsverteilung unterscheiden<sup>7</sup>.) Diese Formen vermögen nur in einem geringen Grade auf den Charakter der Spektren einzuwirken, und daher ist ihr Vorhandensein im Spektrum nicht zu erkennen. Das Bestehen dieser Formen wird jedoch durch die Abhängigkeit der Spektren von der Länge der Erregerwelle bezeugt. Bestünde nur eine Form, so würde bei Erregung im langwelligen Absorptionsband keine Spektrumsänderung beobachtet. Daher ist bei Beobachtung einer derartigen Abhängigkeit das Bestehen wenigstens zweier Arten von Molekülen anzunehmen, deren Mengenverhältnis sich je nach der Länge der die Erregung verursachenden Wellen ändert.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß LAFFITTE und ihr Mitautor in ihrer Arbeit<sup>8</sup> angaben, daß sie eine Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Emissionswellenlänge beobachtet haben. Sie haben jedoch die Ergebnisse nicht veröffentlicht. Die Deutung der Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Emissionswellenlänge für verschiedene Farbstoffe, die von LAFFITTE und dem Mitautor angegeben wurde, ist anders als unsere. Sie behaupten, daß die Änderung des Polarisationsgrades innerhalb der Emissionsbande der Energiewanderung zuzuschreiben sei.

Unsere Untersuchungen führen zu dem Schluß, daß man auch bei Tryptaflavin die Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Länge der Emissionswelle, ähnlich wie bei Eosin, als Überdeckung zweier Banden verschiedener Farbstoffformen deuten kann.

<sup>5</sup> J. GRZYWACZ u. J. ŁYTKOWSKI, Z. Naturforschg. **19 a**, 264 [1964].

<sup>6</sup> Untersuchungen über die eine tautomere Form hat J. HELDT (Bull. Polon. Sci., Ser. Sci. Mat. Astron. Phys. **9**, 497 [1961]) durchgeführt.

<sup>7</sup> Derartige abweichende Ionenstrukturen erwähnt P. PRINGSHEIM in seiner Monographie Fluorescence and Phosphorescence, New York 1949.

<sup>8</sup> E. LAFFITTE u. C. PUYOLS, C. R. Acad. Sci., Paris **252**, 1008 [1961].

### Der Einfluß der Polymerisation auf das Emissionsspektrum des Tryptaflavins in Methylmethacrylat

Von J. GRZYWACZ

Physikalisches Institut der Pädagogischen Hochschule,  
Gdańsk, Polen \*

(Z. Naturforschg. **19 a**, 1622—1623 [1964]; eingeg. am 7. Januar 1964)

In einer vorangegangenen Arbeit<sup>1</sup> wurde der Einfluß des Polymerisationsprozesses auf das Absorptionsspektrum des Tryptaflavins in Methylmethacrylat untersucht. Die vorliegende Arbeit berichtet über entsprechende Untersuchungen am Emissionsspektrum.

Der Konzentrationsbereich des Farbstoffes ging von  $5 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^3$  bis  $5 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ . Ähnlich wie in der vorangegangenen Arbeit<sup>1</sup> wurden die Versuchsproben

wegen der geringen Löslichkeit des Farbstoffes in Methylmethacrylatmonomer in folgender Weise hergestellt:

Es wurde Tryptaflavin in Äthylalkohol in bekannter, möglichst starker Konzentration gelöst. Diese Ausgangslösung wurde dann in einem entsprechenden Verhältnis in Methylmethacrylat gelöst, wobei den verschiedenen Proben zusätzlich Äthylalkohol beigemengt wurde, so daß dessen Inhalt stets 10% betrug. Feste Farbstofflösungen wurden durch thermische Polymerisation des in verschlossenen Reagenzröhren enthaltenen Monomer hergestellt. Die Polymerisation fand im Dunkeln statt.

Zur Messung der Emissionsspektren wurden eine Erregerlichtquelle, ein Zeiss-Monochromator, ein Photovervielfacher (Typ RCA 5819), ein Gleichstromverstärker und ein Galvanometer zusammengestellt. Die Fluoreszenz wurde durch eine Quecksilberlampe HQE-40 mit Blaufilter mit einer Höchstdurchlässigkeit für  $\lambda = 436 \text{ m}\mu$  erregt. Die Lichtintensität der Fluoreszenz

\* Anschrift: Katedra Fizyki, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Gdańsk, ul. Sobieskiego 18.

<sup>1</sup> J. GRZYWACZ u. J. ŁYTKOWSKI, Z. Naturforschg. **19 a**, 264 [1964].