

## Zur Frage der Phosphoreszenz von Ferrocen

R. SCHANDRY und J. VOITLÄNDER

Institut für Physikalische Chemie der Universität München  
(Z. Naturforsch. 26 a, 1772—1773 [1971]; eingeg. am 4. September 1971)

Das Emissionsverhalten von Ferrocen  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  wurde von verschiedenen Autoren<sup>1—4</sup> untersucht, die zu einander widersprechenden Ergebnissen kamen. SCOTT und BECKER<sup>1</sup> beobachteten als erste eine langlebige Phosphoreszenz ( $\sim 2$  sec) von Ferrocen in EPA bei  $77^\circ\text{K}$ . Die Emission ließ sich nicht bei Einstrahlung ins erste angeregte Singulett niveau (4400 Å) anregen, sondern nur bei einer Erregerlichtwellenlänge aus dem Gebiet um 3240 Å, entsprechend einem  $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergang.

ARMSTRONG et al.<sup>2</sup> konnten unter ähnlichen Bedingungen keine Emission beobachten, die eindeutig dem Ferrocen zuzuschreiben war. Bei Einbettung des Ferrocens in Methan-, Stickstoff- und Edelgasmatrizen gelang es SMITH und MEYER<sup>3</sup> ein Nachleuchten festzustellen, das sie auf das Ferrocen zurückführten. Sie bestätigten im wesentlichen die Ergebnisse von SCOTT und BECKER<sup>1</sup>. MÜLLER-GOLDEGG und VOITLÄNDER<sup>4</sup> untersuchten Ferrocen in alkoholischer Lösung bei  $77^\circ\text{K}$  und fanden bei einer Erregerlichtwellenlänge von 3240 Å eine schwache Phosphoreszenz im Wellenlängenbereich von 3800 bis 6700 Å (Maximum bei 4750 Å). Die Phosphoreszenz wurde nach einer nochmaligen Reinigung durch Sublimation schwächer, was auf ein phosphoreszierendes Zerfallsprodukt des Ferrocens hinweist.

Auf Grund theoretischer Überlegungen<sup>5</sup> und experimenteller Befunde<sup>1, 2, 6</sup> nimmt man an, daß bei ca. 2,34 eV (entsprechend 5300 Å) ein angeregter Triplettzustand des Ferrocens liegen muß. [SCOTT und BECKER<sup>5</sup> und ARMSTRONG et al.<sup>2</sup> geben für  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  1,75 eV, 2,00 eV, 2,29 eV (entsprechend 7100, 6200, 5400 Å) an.] Bestrahlt man einen Ferrocen-Einkristall mit Licht dieser Wellenlänge bei hoher Intensität, so ist auf Grund eines  $T \leftarrow S_0$ -Überganges bei Existenz eines langlebigen Triplettzustandes eine Phosphoreszenz zu erwarten. Andererseits sollte man annehmen, daß bei Einstrahlung mit dieser relativ großen Wellenlänge die Anregung einer Phosphoreszenz etwaiger Verunreinigungen weitgehend vermieden wird. Die direkte Anregung von Triplettzuständen durch einen  $T \leftarrow S_0$ -Übergang zur Beobachtung des Emissionsverhaltens von Substanzen, die in kristalliner Form oder in fester Lösung vorliegen, ist ein Verfahren, das sich schon bei zahlreichen anderen Verbindungen bewährt hat. Die von uns benutzten Kristalle wurden aus einer Lösung von Ferrocen in p-Xylol „reinst“ (Merrick) gezogen, nachdem das Ausgangsmaterial durch drei-

maliges Umsublimieren gereinigt worden war. Als Lichtquelle diente ein Neodym-Laser im Riesenimpulsbetrieb, der bei Frequenzverdopplung Lichtblitze der Wellenlänge 5320 Å ( $\sim 10^{24}$  Photonen/sec) liefert. Die Beobachtung erfolgte über einen Photomultiplier (EMI 9558 QB bzw. RCA 1P28), dessen Ausgangssignal auf einen Oszilloskop gegeben wurde. Hierbei konnte sowohl bei Raumtemperatur als auch bei ca.  $-100^\circ\text{C}$  kein Phosphoreszenzsignal registriert werden. Sollte dennoch eine Emission stattgefunden haben, so muß man auf Grund einer groben Abschätzung annehmen, daß die Quantenausbeute einer etwaigen Phosphoreszenz  $< 10^{-7}$  ist. Um Störungen durch gestreutes Primärlicht zu unterdrücken, wurde die Hochspannung erst nach dem Ende des Laserblitzes über einen schnellen elektronischen Schalter (Anstiegszeit ca. 10  $\mu\text{sec}$  pro 1000 Volt) an den Photomultiplier gelegt. Trotzdem gelang es nicht, Übersteuerungseffekte auszuschalten; daher arbeitete die Registrierapparatur erst nach Ablauf von 50 msec (Raumtemperatur, EMI 9558 QB) bzw. nach 200 msec ( $-100^\circ\text{C}$ , RCA 1P28) mit maximaler Empfindlichkeit. In Anbetracht der von SCOTT und BECKER<sup>1</sup> und SMITH und MEYER<sup>3</sup> angegebenen Phosphoreszenzlebensdauer von  $> 1$  sec sollte dieser Nachteil nicht allzu schwerwiegend sein; man muß hierbei jedoch berücksichtigen, daß wir einen Einkristall untersuchten, was u. U. eine Verkürzung der Lebensdauer gegenüber einer festen Lösung zur Folge haben kann.

Ein ähnliches Experiment wurde am Lehrstuhl BRANDMÜLLER der Sektion Physik der Universität München mit zu einer Pille gepreßtem Ferrocen durchgeführt. Auch hier konnte kein Nachleuchten beobachtet werden, obwohl auf Grund eines besseren Versuchsaufbaus die Beobachtungsphase sich unmittelbar an das Ende des Laserblitzes anschloß.

Da bisher<sup>1, 3</sup> eine Phosphoreszenz nur bei Einstrahlung in das Gebiet um 3240 Å ( $S_2$ -Niveau) beobachtet werden konnte, wurden verschiedene Proben mit dem Licht eines Stickstofflasers, dessen Hauptemissionslinie bei 3371 Å liegt ( $10^{23}$  Photonen/sec), bestrahlt. Es wurden Einkristalle bei Raumtemperatur und  $-100^\circ\text{C}$  untersucht, desgleichen eine feste Lösung von Ferrocen in Polymethylmetacrylat bei Zimmertemperatur. Auch hier konnte bei visueller Beobachtung keine Phosphoreszenz nachgewiesen werden.

Bei der Untersuchung eines Ferrocen-Einkristalls auf Fluoreszenz traten vier Emissionslinien auf (Anregung: 3660 Å; Emission: 4020 Å, 4180 Å, 5470 Å, 5740 Å), die hier erstmals beobachtet wurden und deren Herkunft ungeklärt ist. Fluoreszierende Lösungsmittel einschlüsse scheiden jedoch als Ursache aus, da das Fluoreszenzspektrum von p-Xylol von dem hier beobachteten sehr verschieden ist.

<sup>4</sup> A. MÜLLER-GOLDEGG u. J. VOITLÄNDER, Z. Naturforsch. 23 a, 1236 [1968].

<sup>5</sup> D. R. SCOTT u. R. S. BECKER, J. Organometal. Chem. 4, 409 [1965].

<sup>6</sup> J. P. GUILLORY, C. F. COOK u. D. R. SCOTT, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6776 [1967].

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. VOITLÄNDER, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München, D-8000 München 2, Sophienstraße 11.

<sup>1</sup> D. R. SCOTT u. R. S. BECKER, J. Chem. Phys. 35, 516 [1961].

<sup>2</sup> A. T. ARMSTRONG, F. SMITH, E. ELDER u. S. P. McGLYNN, J. Chem. Phys. 46, 4321 [1967].

<sup>3</sup> J. J. SMITH u. B. MEYER, J. Chem. Phys. 48, 5436 [1968].

In Anbetracht der hier beschriebenen Messungen kommen wir zu dem Ergebnis, daß im Ferrocen kein langlebiger Triplettzustand auftritt und daß ein von anderen Autoren<sup>1,3</sup> festgestelltes Nachleuchten auf Verunreinigungen zurückgeführt werden muß.

Wir danken den Herren Prof. BAESSLER, Dipl.-Chem. BASTING, Prof. BRANDMÜLLER, Dr. INNACKER, KLÖCKNER, Dipl.-Phys. RINGWELSKI, Prof. SCHAEFER und Herrn Dipl.-Phys. TOPP für ihre Unterstützung und zahlreiche Anregungen.

## Thermoosmose in Flüssigkeiten

### V. Untersuchungen am System Cellophan + Methanol

R. HAASE und H. J. DE GREIFF

Lehrstuhl für Physikalische Chemie II  
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen  
(Z. Naturforsch. 26 a, 1773—1774 [1971]; eingeg. am 1. September 1971)

Meßwerte der Permeabilität, der Überführungswärme und der thermoosmotischen Permeabilität für das System Cellophan(600) + Methanol im Temperaturbereich zwischen 9 °C und 60 °C werden mitgeteilt und den entsprechenden Meßwerten für Cellophan(600) + Wasser gegenübergestellt.

In Fortführung unserer Untersuchungen über Permeation und Thermoosmose in Flüssigkeiten<sup>1—5</sup> beschäftigen wir uns im folgenden mit Messungen am System Cellophan + Methanol. Über die Thermoosmose in diesem System liegen bisher noch keine systematischen Experimente vor.

Unsere Versuche betreffen die Permeation und Thermoosmose von Methanol (Methanol zur Analyse der Fa. Merck, Darmstadt) durch Cellulosemembranen (Cellophan 600 für Dialysierzwecke der Fa. Kalle AG., Wiesbaden-Biebrich). Die Vorbereitung der gequollenen Folien und die Durchführung der Messungen geschehen im wesentlichen wie früher<sup>3</sup>. Eine wichtige apparative Verbesserung besteht darin, daß vernickeltes Messing als Baustoff für die Apparatur<sup>3</sup> verlassen und durch Edelstahl (Remanit 1880 ST der Fa. D E W, Krefeld) ersetzt wird. Weitere Einzelheiten, auch bezüglich der Auswertung der Experimente, müssen an anderer Stelle<sup>6</sup> nachgelesen werden.

Bei 25 °C beträgt die Dichte von Methanol 0,79 g/cm<sup>3</sup>, die Dichte der in Methanol gequollenen Cellophanfolie 1,2 g/cm<sup>3</sup>, die Dicke der genannten Folie (auch für Wasser als Quellungsmittel) rund 5 · 10<sup>−3</sup> cm. Die beiden letzten Größen werden aus der Masse und dem Auftrieb der gequollenen Membran ermittelt<sup>7</sup>.

Die aus dem zeitlichen Verlauf der (isothermen) Permeation für mehrere Temperaturen abgeleiteten Werte der Permeabilität *A* für das System Cellophan + Methanol sind in Tab. 1 aufgeführt und in Abb. 1 den früher<sup>5</sup> gefundenen und korrigierten<sup>8</sup> Werten der

Tab. 1. System Cellophan(600) + Methanol: Permeabilität *A*, thermoosmotische Permeabilität *B* und Überführungswärme *Q*\* in Abhängigkeit von der (mittleren) Celsius-Temperatur *θ*.

| θ<br>°C | <i>A</i> · 10 <sup>13</sup><br>mol kg <sup>−1</sup> s | <i>B</i> · 10 <sup>10</sup><br>mol K <sup>−1</sup> m <sup>−1</sup> s <sup>−1</sup> | <i>Q</i> *<br>J mol <sup>−1</sup> |
|---------|---|--|-----------------------------------|
| 9,32    | —   | —  | −7,10                             |
| 9,34    | 4,06  | −2,56  | −7,12                             |
| 13,66   | 4,52  | −2,55  | −6,49                             |
| 19,04   | 4,98  | −2,44  | −5,78                             |
| 23,89   | 5,54  | −2,33  | −5,08                             |
| 28,79   | 6,06  | −2,24  | −4,57                             |
| 33,57   | 6,68  | −2,17  | −4,11                             |
| 38,70   | 7,67  | −2,29  | −3,86                             |
| 38,71   | —   | —  | −3,67                             |
| 43,77   | 8,32  | −2,33  | −3,70                             |
| 43,97   | 8,07  | −2,37  | −3,88                             |
| 47,91   | 8,53  | −2,21  | −3,48                             |
| 52,03   | 9,17  | −2,08  | −3,11                             |
| 56,04   | 9,43  | −1,88  | −2,78                             |
| 59,15   | 10,10   | −1,79  | −2,51                             |

Permeabilität *A* für das System Cellophan + Wasser gegenübergestellt. Wie man erkennt, ist die Größe *A* bei Wasser und Methanol nahezu gleich. (Durch den Siedepunkt des Methanols ist unseren Messungen am System Cellophan + Methanol eine obere Grenze bezüglich der Temperatur gesetzt.) Die aus dem zeitlichen Verlauf eines nicht-isothermen Experimentes (Permeation und Thermoosmose) ebenfalls ermittelbaren *A*-Werte weichen zwar nicht wesentlich von den isotherm bestimmten Werten ab, sind aber doch weniger zuverlässig<sup>6</sup>.

Die aus der stationären Druckdifferenz im nicht-isothermen System bei mehreren mittleren Temperaturen für Cellophan + Methanol gewonnenen Werte der Überführungswärme *Q*\* sowie die aus *A* und *Q*\* errechneten Werte der thermoosmotischen Permeabilität *B* finden sich in Tab. 1. In Abb. 2 ist die Überführungswärme *Q*\* sowohl für Cellophan + Methanol als auch für Cellophan + Wasser — beim letzten System größtenteils identisch mit den früher<sup>5</sup> mitgeteilten Werten, aber durch einige Kontrollmessungen<sup>6</sup> an einer anderen Membranprobe ergänzt — in Abhängigkeit von der

<sup>1</sup> R. HAASE, Z. Physik. Chem. N.F. 21, 244 [1959].  
<sup>2</sup> R. HAASE u. C. STEINERT, Z. Phys. Chem. N.F. 21, 270 [1959].

<sup>3</sup> R. HAASE u. H. J. DE GREIFF, Z. Physik. Chem. N.F. 44, 301 [1965].

<sup>4</sup> R. HAASE, Z. Physik. Chem. N.F. 51, 315 [1966].  
<sup>5</sup> R. HAASE, H. J. DE GREIFF u. H.-J. BUCHNER, Z. Naturforsch.

25 a, 1080 [1970].

<sup>6</sup> H. J. DE GREIFF, Thermoosmose und Permeation von Flüssigkeiten durch Cellophan-Membranen, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1971.

<sup>7</sup> U. DEMISCH, Herstellung und Eigenschaften von Niederschlagsmembranen, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen 1971.

<sup>8</sup> Die Korrekturen der Größen *A* und *B* wurden durch die Neubestimmung der Dicke der gequollenen Membran nötig.

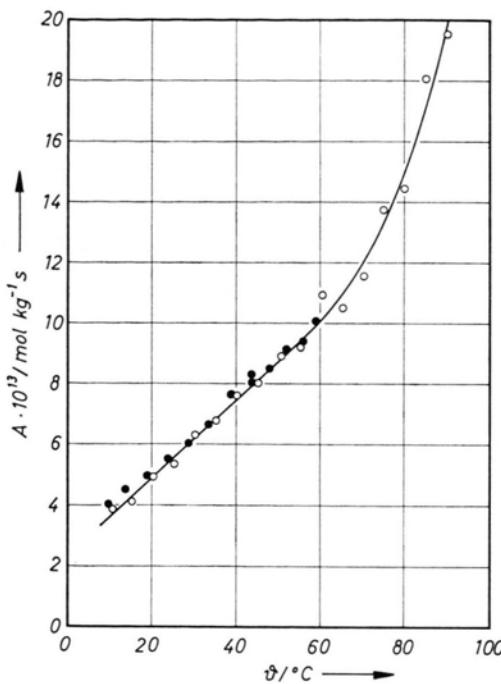


Abb. 1. Permeabilität  $A$  als Funktion der Celsius-Temperatur  $\vartheta$  für die Systeme Cellophane(600) + Methanol (●) und Cellophane(600) + Wasser (○—).

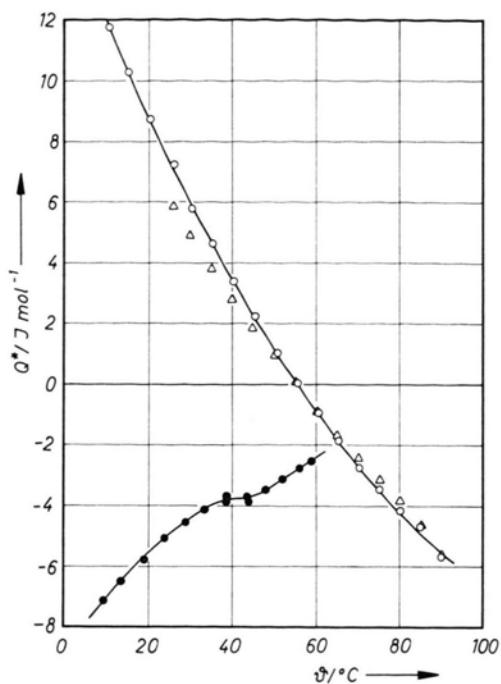


Abb. 2. Überführungswärme  $Q^*$  als Funktion der mittleren Celsius-Temperatur  $\vartheta$  für die Systeme Cellophane(600) + Methanol (●—) und Cellophane(600) + Wasser (○— und △—, die letzten Meßwerte für eine andere Membranprobe — nicht bei den Messungen in Abb. 1 und Abb. 3 vorkommend — gültig).

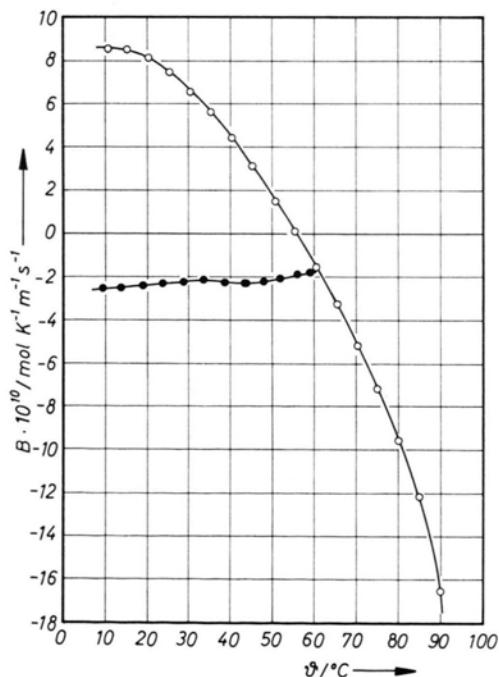


Abb. 3. Thermoosmotische Permeabilität  $B$  als Funktion der mittleren Celsius-Temperatur  $\vartheta$  für die Systeme Cellophane(600) + Methanol (●—) und Cellophane(600) + Wasser (○—).

mittleren Temperatur des Systems dargestellt. Entsprechende Angaben für die thermoosmotische Permeabilität  $B$  sind aus Abb. 3 ersichtlich, wobei die Werte für Cellophane + Wasser gegenüber den bereits veröffentlichten Daten<sup>5</sup> wiederum zu korrigieren waren<sup>8</sup>.

Ein Vorzeichenwechsel von  $Q^*$  bzw.  $B$  und damit eine Richtungsumkehr der Thermoosmose, wie sie bei Cellophane + Wasser beobachtet wird, lässt sich für Cellophane + Methanol nicht nachweisen. Vielmehr sind beim letzten System  $Q^*$  und  $B$  stets negativ. Demnach fließt hier der durch Thermoosmose hervorgerufene Materiestrom immer von der niedrigeren zur höheren Temperatur. Im stationären Endzustand baut sich also der größere Druck auf der Seite der höheren Temperatur auf. Beispielsweise beträgt bei einer mittleren Temperatur von rund 9 °C und einer effektiven Temperaturdifferenz von 1 °C die thermoosmotische Druckdifferenz (Überschuß des Drucks im Methanol auf der wärmeren Seite über den Druck im Methanol auf der kälteren Seite beim stationären Zustand): 630 Pa = 6.3 mbar.

Bezüglich der Interpretation der Permeation und Thermoosmose gelten prinzipiell die früheren Ausführungen<sup>5</sup>.

Herrn Dr. K.-H. DÜCKER danken wir für die Hilfe bei der Auswertung der Messungen.