

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 μg). 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 Fluorescein 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 μg) als bei -60°C (55 μg). Die Ursache dafür ist teils der normale Anstieg des Paramagne-

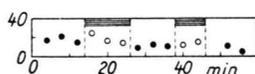


Abb. 7. Untersuchung einer Probe von Glycerin ohne Zusatz bei -60°C und unter Bestrahlung mit der Lampe HBO 500.

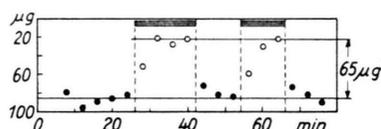


Abb. 8. Gewichtsänderung Δm einer gesättigten Lösung von Acridinorange in Glycerin (-60°C , HBO 500).

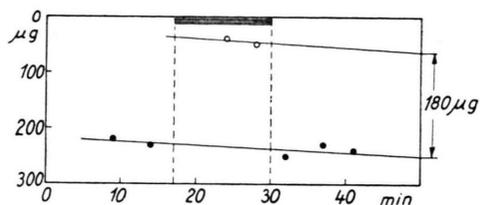


Abb. 9. Wie Abb. 6, jedoch bei -180°C .

tismus bei Temperaturerniedrigung nach dem CURIE'schen Gesetz, teils die Verlängerung der Lebensdauer der Molekeln 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. Naturforschg. **12 a**, 401—404 [1957]; eingegangen am 26. März 1957)

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

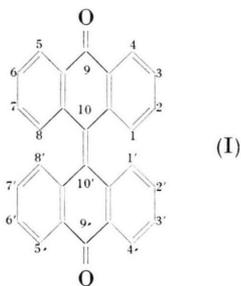
1. Photochromie und Thermochromie

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. Naturforschg. **12 a**, 395 [1957], voranstehend.

am Beispiel des Dehydrodianthrone (I) und einer Reihe seiner Derivate näher untersucht worden^{2, 3}.



Dabei ergab sich unter anderem folgendes:

1. Photochromie tritt sowohl bei den in 1,8'-Stellung substituierten wie bei unsubstituierten Derivaten des Dehydrodianthrone auf.

2. Die Photochromie dieser Stoffe läßt sich nur in flüssiger Lösung bei tiefer Temperatur erzeugen, beim Erwärmen auf Zimmertemperatur werden die Lösungen wieder farblos.

3. Das UV-Spektrum der photochromen Molekülform unterscheidet sich charakteristisch von dem des unbestrahlten Stoffes.

4. Bei den in 1,8'-Stellung unsubstituierten Derivaten treten neben der photochromen Umwandlung starke Zersetzungserscheinungen (Helianthronbildung) auf; bei den in 1,8'-Stellung substituierten Derivaten wurde dies nicht beobachtet.

Die längstwellige Absorptionsbande des photochromen Zustands liegt bei etwa $15\,200\text{ cm}^{-1}$. Im gleichen Spektralgebiet befindet sich die auf unendlich hohe Temperatur extrapolierte Bande des *thermochromen Zustandes*, den man erhält, wenn man Lösungen des Dehydrodianthrone und einer Reihe seiner Derivate auf Temperaturen oberhalb von 300°K erwärmt^{4, 5}. Da die beiden Banden auch in der Intensität etwa übereinstimmen, wurde die Vermutung ausgesprochen⁶, daß thermochromer und photochromer Molekülzustand identisch seien. Da-

gegen spricht die Verschiedenheit der UV-Spektren von thermochromer und photochromer Form, während die UV-Spektren der thermochromen Form und des Normalzustandes praktisch identisch sind. Ferner wurde bei den in 1,8'-Stellung substituierten Derivaten nur Photochromie, aber keine Thermo- chromie beobachtet.

Inzwischen konnten die Ursache und der Mechanismus der *Thermo- chromie* aufgeklärt werden⁷. Es handelt sich dabei um ein reversibles Gleichgewicht zwischen zwei konstellations-isomeren Molekülformen: A (Normalform bei Zimmer- temperatur) und B (thermo- chrome Form). Gleichgewichts- konstanten und Umwandlungswärmen lassen sich aus optischen Messungen bestimmen^{4, 5}. Höchstwahrscheinlich sind in der Normalform A die beiden Chinonringe um die O-O-Richtung aus der Ebene heraus nach vorn bzw. hinten gefaltet, während im thermo- chromen Zustand B die beiden Molekülhälften in sich eben, aber gegeneinander etwas verdrillt sind. Durch magnetische Messungen⁸ konnte gezeigt werden, daß die thermo- chrome Form B diamagnetisch ist, daß also weder ein Doppelradikal noch ein Triplett- zustand (Biradikalett) vorliegt.

Es liegt nun nahe zu untersuchen, ob die *photo- chrome* Modifikation paramagnetisch ist. Einerseits spricht eine Reihe von Ergebnissen der spektro- skopischen Untersuchungen dafür, daß der photo- chrome Molekülzustand C ein Triplettzustand ist⁹. Andererseits ist die extrem hohe Lebensdauer beim Auftreten in flüssiger (nicht fester) Lösung damit nicht recht zu vereinbaren¹⁰. Selbst bei Berücksich- tigungen neuerer Untersuchungen mit Blitzspektro- skopie¹¹, bei denen auch in flüssiger Phase erhebliche Konzentrationen von Molekülen im Triplett- zustand festgestellt wurden, sind wegen der äußerst geringen Lebensdauer dieser metastabilen Zustände die Ergebnisse der Photochromie nicht zu deuten. Aus diesen Gründen wurde vermutet³, daß die photochrome Molekülform ein Doppelradikal mit ebenen, völlig entkoppelten und um 90° gegenein-

² E. D. BERGMANN u. E. FISCHER, Bull. Soc. chim. France (5) **17**, 1084 [1950].

³ G. KORTÜM, W. THEILACKER u. V. BRAUN, Z. phys. Chem. N.F. **2**, 179 [1954].

⁴ W. THEILACKER, G. KORTÜM u. G. FRIEDHEIM, Chem. Ber. **83**, 508 [1950].

⁵ W. T. GRUBB u. G. B. KISTIAKOWSKY, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 419 [1950].

⁶ Y. HIRSHBERG u. E. FISCHER, J. Chem. Soc., London **1953**, 629.

⁷ W. THEILACKER, G. KORTÜM u. H. ELLIEHAUSEN, Chem. Ber. **89**, 2306 [1956].

⁸ W. THEILACKER, G. KORTÜM u. H. ELLIEHAUSEN, Z. Natur- forschg. **9b**, 167 [1954]; W. THEILACKER, G. KORTÜM, H. WILSKI u. H. ELLIEHAUSEN, Chem. Ber. **89**, 1578 [1956].

⁹ loc. cit. ³, S. 195 f.

¹⁰ G. N. LEWIS u. M. KASHA, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 994 [1945].

¹¹ G. PORTER u. M. WINDSOR, Disc. Faraday Soc. **17**, 178 [1954].

ander verdrehten Molekülhälften sei. Diese Frage wird im Anschluß an die Meßergebnisse noch ausführlicher diskutiert werden.

2. Apparatur

Apparatur und Meßmethode sind unverändert von der voranstehenden Arbeit¹ über den photomagnetischen Effekt übernommen und dort in allen Einzelheiten beschrieben.

3. Proben

Mit der beschriebenen Apparatur kann man Tieftemperaturuntersuchungen nur bei zwei festen Temperaturwerten (-60°C bzw. -180°C) machen. Zwischenwerte lassen sich nicht einstellen. Messungen bei -180°C haben in diesem Fall keinen Sinn, da bei dieser Temperatur alle in Frage kommenden Lösungsmittel fest sind und daher keine Photochromie bei den interessierenden Stoffen auftritt. Bei -60°C zersetzen sich die in 1,8'-Stellung unsubstituierten Derivate des Dehydrodianthrone bereits so stark, daß die Aussagen recht unsicher werden. Daher wurden nur die beiden in 1,8'-Stellung substituierten Derivate, die sich am wenigsten zersetzen und sich am besten lösen, nämlich das 1,2,7',8'-Dibenzdehydrodianthron (II) und das 1,3,6',8'-Tetramethyldehydrodianthron (III) untersucht. Die geringe Löslichkeit aller Derivate ist das größte Hindernis bei den Messungen. Von den ausprobierten Lösungsmitteln war Essigsäureäthylester am besten geeignet. Bei dem Versuch, eine 0,5-proz. Lösung von (II) herzustellen, blieb noch ein großer Teil der Einwaage ungelöst. Daher wurde das Gefäß mehrere Stunden unter häufigem Umschütteln im Thermostaten bei $+60^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt und später die so gewonnene Lösung untersucht. Von (III) ließ sich wegen der besseren Löslichkeit eine 0,6-proz. Lösung herstellen.

Zur Messung füllt man ein Röhrchen aus Quarzglas (Länge 120 mm, lichte Weite 3,9 mm) zunächst etwa bis zur Hälfte mit reinem Lösungsmittel und schließt diesen Teil mit einem kleinen Gummistopfen ab. Darüber schichtet man die zu untersuchende Lösung. Die Proben werden erst unmittelbar vor der Messung vorbereitet, weil sich Gummi in Essigester etwas löst. Beim Justieren des Röhrchens achtet man darauf, daß der Gummipfropf genau im Feldstärkemaximum liegt.

4. Messungen und Ergebnisse¹²

Die Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen sind in den Abb. 1 und 2 dargestellt. Die Ordinaten sind so gewählt, daß bei einer Suszeptibilitätserhöhung die Kurven ansteigen. Der Grund für die schwache Neigung der eingezeichneten Linien ist in der Arbeit über Photomagnetismus¹ erläutert. Der Kurvenverlauf in Abb. 1 (Dibenz-Derivat) erinnert

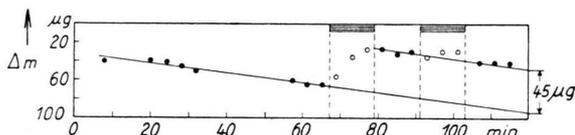
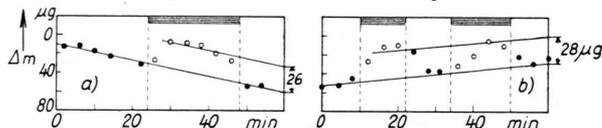
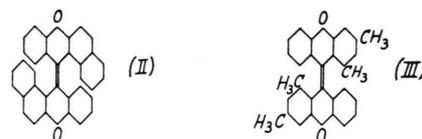


Abb. 1 (oben). Gewichtsänderung Δm einer gesättigten Lösung von (II) in Essigester bei -60°C im Magnetfeld unter dem Einfluß der Bestrahlung mit einer Hg-Höchstdrucklampe HBO 500, deren Licht durch 80 mm H_2O und ein Schott-Filter UG 2 gefiltert war. Am oberen Rand der Zeichnung sind die Bestrahlungszeiten markiert. Fehler etwa $\pm 6 \mu\text{g}$.

Abb. 2 (unten). Gewichtsänderung Δm einer 0,6-proz. Lösung von (III) in Essigester bei -60°C im Magnetfeld unter dem Einfluß der Bestrahlung (vgl. Unterschrift zu Abb. 1).

stark an die Versuche zum Photomagnetismus¹, während die Kurve in Abb. 2 (Tetramethyl-Derivat) einen davon völlig verschiedenen Charakter hat. Sie steigt bei Bestrahlung an, fällt aber nach Ausschalten des Lichts nicht wieder ab, sondern bleibt auf der gleichen Höhe. Eine Wiederholung der Bestrahlung zeigt keinen merklichen Einfluß. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Stoffe macht sich aber auch in der Färbung bemerkbar. (II) färbt sich bei Bestrahlung bei -60°C nur schwach grün, nach Abschalten des Lichts bleicht die Lösung rasch aus. Dagegen wird (III) unter den gleichen Bedingungen tiefgrün und schon in dünner Schicht (4 mm) fast undurchsichtig. Nach Abschalten der Bestrahlung bleibt diese Farbe stundenlang ohne merkliche Schwächung erhalten und verschwindet beim Erwärmen sehr langsam.

Die grüne Farbe läßt sich, wie erwähnt, in festen Lösungen nicht erzeugen. Kühlt man aber eine durch Bestrahlung bei -80°C grün gefärbte flüssige Lösung, z. B. (III), in Essigester-Äthanol-Äther (1:1:3 Gewichts-Teile) bis zum Festwerden (-190°C) ab, so bleibt die grüne Farbe erhalten. Die grüne Modi-

¹² Vorläufige Mitteilung: G. KORTÜM, W. THEILACKER u. G. LITTMANN, Naturwiss. 44, 114 [1957].

fikaton läßt sich also im festen Zustand nicht erzeugen, aber wohl in diesen Zustand einfrieren. Auch die feste Lösung behält ihre Farbe mindestens über mehrere Stunden, ohne daß sie merklich verblaßt.

5. Diskussion

Aus den Messungen folgt zunächst, daß die photochrome Form paramagnetisch ist. Das ist ein weiterer Beweis dafür, daß photochromer und thermo-chromer Zustand nicht identisch sind, da die thermo-chrome Form diamagnetisch ist⁸. Es bleibt die Frage offen, ob die photochrome Modifikation ein Triplettzustand des Moleküls oder ein Doppelradikal ist. Diese beiden Formen unterscheiden sich zwar auch durch ihre magnetischen Momente (2,83 bzw. 2,45 BOHRsche Magnetonen), aber für eine sichere Identifizierung ist dieser Unterschied zu klein.

Die Untersuchung am Tetramethyl-Derivat zeigt, daß die Lebensdauer des photochromen Zustands in flüssiger Lösung mindestens um den Faktor 10^4 größer ist als die bisher von der Phosphoreszenz organischer Stoffe bekannten Maximalwerte der Lebensdauer des Triplettzustandes (einige Sekunden). Daher ist es außerordentlich unwahrscheinlich, daß die Photochromie einem Triplettzustand des Moleküls zuzuordnen ist. Übrigens widersprüche dieser Vorstellung auch die Tatsache, daß sich Photochro-

mie in fester Lösung nicht erzeugen läßt; sie müßte im Gegenteil dort in verstärktem Maße auftreten.

Es bleibt also nur die Möglichkeit, daß es sich beim photochromen Molekülzustand um ein Doppelradikal mit um 90° gegeneinander verdrehten, vollständig entkoppelten Molekülhälften handelt. Nur diese Deutung verträgt sich mit allen bisher gemachten Beobachtungen. So ist z. B. verständlich, daß in fester Lösung die Verdrehung der Molekülhälften beim Übergang vom normalen zum photochromen Zustand nicht möglich ist. Ist das Molekül aber durch Aufnahme optischer Energie zum Doppelradikal geworden, so läßt es sich natürlich auch in der verdrehten Form einfrieren und sollte in fester Lösung unbegrenzt haltbar sein. Zum Übergang von der doppelt gefalteten Normalform zum Doppelradikal und zurück wird man erst dann Genaueres sagen können, wenn man die Abhängigkeit des Umwandlungsgrades von Temperatur und Bestrahlungsintensität aus optischen Messungen kennt.

Das unterschiedliche Verhalten des Paramagnetismus und der Färbung der beiden gesuchten Derivate ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß nach Ende der Bestrahlung das Dibenz-Derivat bei der Untersuchungstemperatur rasch in den Normalzustand zurückkehrt, während für das Tetramethyl-Derivat die Doppelradikalform bei dieser Temperatur bereits beständig ist.

Die diskontinuierliche Oxydulbedeckung von Kupfer

VON E. MENZEL, W. STÖSSEL und CHR. MENZEL-KOPP

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforschg. 12 a, 404—409 [1957]; eingegangen am 18. Februar 1957)

Bei der thermischen Oxydation von ungestörten Kupferoberflächen entstehen bei geringem Sauerstoffdruck einzelne, relativ große Oxydulkristalle. Ihr Wachstum und ihre Formen können mit dem Lichtmikroskop beobachtet werden. Daraus ergeben sich Hinweise auf das Kristallwachstum beim Anlaufprozeß: Die am dichtesten mit Kupferatomen besetzten Gitterketten und ihre Abstände sind nicht nur für die Epitaxiegesetze, sondern auch für die Kinetik des Wachstums entscheidend. Sie verursachen bei kugelförmigen Kristallen eine kreisförmige Anordnung der Oxydulkristallite um bestimmte Kupferpole. Das polarisationsoptische Verhalten der diskontinuierlichen Anlaufschichten erlaubt, die Doppelbrechung von massivem Oxydul als Formdoppelbrechung zu deuten.

I. Die Feinstruktur von Anlaufschichten

Wenn ein Festkörper mit seinem umgebenden Medium chemisch reagiert, so bildet das Reaktionsprodukt in vielen Fällen eine Deckschicht. Ihr Wachstum hatte zunächst praktisches Interesse, denn es entscheidet über die Korrosionsbeständigkeit der

Unterlage. Experimentelle und theoretische Arbeiten beschäftigen sich mit dem Dickenwachstum von Anlaufschichten auf Metallen¹, welche die Unterlage

¹ K. HAUFFE, Oxydation von Metallen und Legierungen, Springer-Verlag, Berlin 1956.