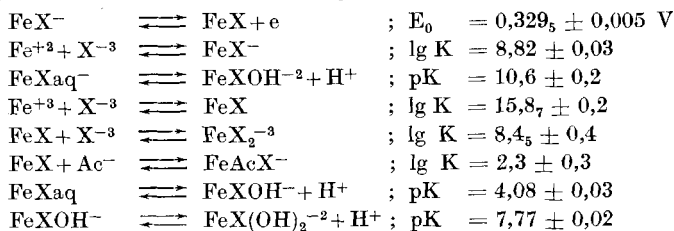


## Zusammenfassung.

Durch acidimetrische Titrations und Redoxmessungen wurden die Gleichgewichtskonstanten der folgenden Reaktionen bestimmt:



$\text{X}^{-3}$  bedeutet dabei das Anion der Nitrilo-triessigsäure und  $\text{Ac}^-$  das Acetation. Die Werte gelten für ein Lösungsmittel der ionalen Stärke 0,1 (KCl) und bei 20°C.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 227. Über den Photodichroismus fester Carotinoid-Lösungen I

von Robert Landolt † und Werner Kuhn.

(8. VIII. 51.)

### 1. Problemstellung.

Die Beschreibung der optischen Eigenschaften von Molekeln umfasst in erster Linie die Lage und Intensität der Absorptionsbanden. Die Tatsache, dass Licht einer bestimmten Frequenz, etwa der Frequenz  $\nu_0$ , absorbiert wird, entspricht dabei dem Auftreten einer Resonanz, d. h. dem Zusammenfallen der Frequenz des einfallenden Lichtes mit der Frequenz  $\nu_0$  eines in der freien Molekel möglichen Schwingungsvorganges.

Beschreiben wir diesen Vorgang genauer, so zeigt es sich, dass wir jeder von einer Molekel betätigten Absorptionsbande nicht nur eine Frequenz  $\nu_0$ , sondern auch ein durch Verschiebung elektrischer Ladungen in der Molekel hervorgebrachtes, in bestimmter Weise schwingendes elektrisches Moment zuordnen müssen. Das einer Bande zuzuordnende Streumoment ist im allgemeinen in einer von Fall zu Fall verschiedenen Weise in bestimmten Gruppen in der Molekel lokalisiert und zum Molekelgerüst orientiert. Es zeigt sich, dass das Streumoment in vielen Fällen über erhebliche räumliche Bezirke der Molekel ausgebreitet ist.

Wir erwähnen als Beispiel, dass die modellmässige Bedeutung der optischen Aktivität darin besteht, dass das einer optischen Absorptionsbande zuzuordnende Streumoment Komponenten in verschiedenen Teilen der Molekel besitzt und dass diese Kom-

ponenten bei einer optisch aktiven Molekel im allgemeinen Falle windschief gegeneinander orientiert sind<sup>1)</sup>.

Um eine Orientierung des Streumomentes relativ zum Molekelgerüst experimentell festzustellen, ist es notwendig, auf eine isolierte, in bestimmter Stellung festgehaltene Molekel Licht aus verschiedenen Richtungen und mit verschiedener Orientierung der Polarisationssebene zur Einwirkung zu bringen. Versuche solcher Art sind vor einigen Jahren von *W. Kuhn, H. Dührkop & H. Martin*<sup>2)</sup> im Falle von p-Nitrosodimethylanilin, welches in Hexan gelöst war, durchgeführt worden. Hierbei war die Orientierung der Molekeln durch ein an der Lösung angelegtes elektrisches Feld bewirkt worden.

Dort wurde auch festgestellt, dass die Feststellung des bekannten Dichroismus der kristallisierten Substanz bis zu einem gewissen Grade für eine Bestimmung der Orientierung des Streumomentes an der isolierten Molekel herangezogen werden kann, dass aber dabei eine gewisse Vorsicht deswegen geboten ist, weil zwar in der kristallisierten Substanz die Orientierungen der Molekel sehr gut sind, die optischen Eigenschaften aber infolge der Wechselwirkung mit ebenfalls orientierten und sehr benachbarten Molekeln wesentlich geändert sein können. Siehe hierzu die in der angegebenen Arbeit mitgeteilten Beobachtungen über Dichroismus an festem p-Nitrosodimethylanilin und den Vergleich mit den an orientierten Molekeln in Lösung erzielten Ergebnissen. Für weitere Untersuchungen über den Dichroismus von Kristallen und dessen Verwendung zur Bestimmung der Orientierung des Streumomentes in der isolierten Molekel sei auf die Literatur verwiesen<sup>3)</sup>, ebenso für auf dasselbe hinauslaufende Messungen über den Strömungsdichroismus von Kolloiden<sup>4)</sup>.

Die nachstehend beschriebenen Versuche über den Photo-dichroismus von festen Carotinoidlösungen wurden in der Absicht unternommen, durch Bestrahlung einer zunächst richtungs-isotropen Verteilung von Carotinoid-Molekeln in fester Lösung mit polarisiertem Licht gewisse Orientierungsrichtungen photochemisch zu beseitigen und durch Beobachtung an so erhaltenen, teilweise orientierten Gesamtheiten von Molekeln einen Vergleich der Orientierung des Streumomentes verschiedener Absorptionsbanden zu bekommen.

Die Benützung von Carotinoiden für derartige Versuche war von besonderem Interesse, weil für diese Substanzen auf Grund theoretischer Betrachtungen gewisse Aussagen über die Beschaffenheit des Streumomentes im Sichtbaren und im nahen Ultraviolett möglich sind und somit experimentell geprüft werden können.

Als charakteristisches gemeinsames Merkmal finden wir bei den Carotinoiden eine Anzahl von linear angeordneten konjugierten

---

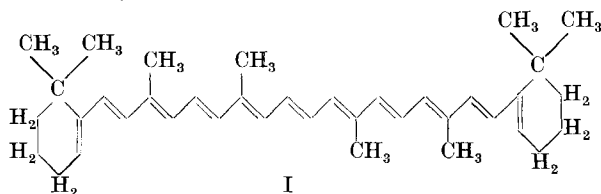
<sup>1)</sup> Vgl. z. B. *W. Kuhn*, Naturwiss. **19**, 855 (1931).

<sup>2)</sup> *W. Kuhn, H. Dührkop & H. Martin*, Z. physikal. Ch. (B) **45**, 121 (1939).

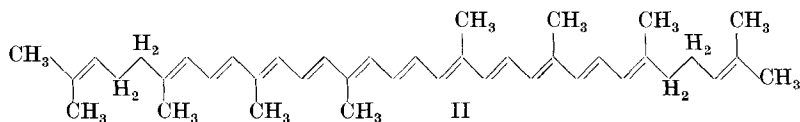
<sup>3)</sup> Siehe z. B. *E. Butenandt & G. Scheibe*, Z. physikal. Ch. **274**, 276 (1942); *G. Scheibe, St. Hartwig & L. Müller*, Z. El. Ch. **49**, 372 (1943); *J. O. Fisel & E. Schauenstein*, Sitz. Ber. Akad. Wien II b **159**, 598 (1950).

<sup>4)</sup> Siehe z. B. *A. Butenandt*, Abh. Preuss. Akad. Wiss. **1944**. Siehe auch Dichroismus in gestreckten Folien; z. B. *E. H. Land & C. D. West*, Alexanders Colloid Chemistry, Vol. III, S. 160, New York 1946.

Doppelbindungen, beispielsweise elf in Konjugation befindliche Doppelbindungen beim  $\beta$ -Carotin (Formel I):



oder beim Lycopin (Formel II):



Das in der letzteren Verbindung vorliegende konjugierte System besitzt bei der in den obigen Strukturformeln wiedergegebenen linearen Anordnung (gestreckte Zickzackketten = all-trans-System) eine Länge von etwa 26 Å.

Eine Anzahl von Eigenschaften dieser und anderer Carotinoide sind in den letzten 10 Jahren insbesondere von *L. Zechmeister* und Mitarbeitern durch kombinierte spektroskopische und chromatographische Untersuchungen festgestellt und auf Grund theoretischer Ansätze von *L. Pauling* modellmässig gedeutet worden<sup>1)</sup>. Nach diesen Untersuchungen, welche sich auch über weitere Polyene erstrecken, finden wir bei Lösungen von Carotinoiden, wie  $\beta$ -Carotin oder Lycopin, im Sichtbaren und nahen Ultraviolett zwei, unter Umständen drei charakteristische Absorptionsbanden.

In allen Fällen finden wir eine im Sichtbaren, bei etwa 5000 Å gelegene starke Hauptbande, in welcher der molekulare Absorptionskoeffizient Werte von der Grösse  $k = 10^4$  bis  $2 \cdot 10^4$  annimmt (Definition:  $J/J_0 = 10^{-k \cdot C \cdot d}$ ;  $C$  = Konzentration in Mol pro Liter,  $d$  = Schichtlänge in cm). Sie ist im Falle der Lösungen in Benzol oder Hexan in eine Anzahl schmalere Banden mit scharfen Maxima und Minima aufgeteilt (siehe z. B. Fig. 12). Als modellmässige Deutung wird angenommen, dass die Gesamtbände in solcher Weise, mit einer Änderung des Elektronenbindungszustandes in der Molekel verbunden ist, dass sich die Elektronen abwechselnd nach dem einen und dem andern Ende des konjugierten Systems verschieben (Fig. 1a). Es heisst dies, dass das Streumoment der Hauptbande parallel zur Längsachse, z. B. der gestreckten Molekel, orientiert und dabei gleichmässig über die Gesamtlänge der Molekel ausgebreitet ist. Die Unter-

<sup>1)</sup> Siehe insbesondere eine Zusammenfassung bei *L. Zechmeister, A. L. Le Rosen, W. A. Schroeder, A. Polgar & L. Pauling*, Am. Soc. **65**, 1940 (1943); im folgenden als l. c. bezeichnet.

teilung in feinere Einzelbanden würde verschiedenen, dem Elektronensprung überlagerten Änderungen des Schwingungszustandes (Kernschwingungen) entsprechen.

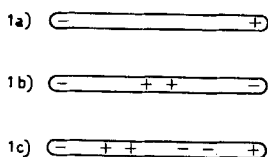


Fig. 1a, b und c.

Momentane Elektrizitätsverteilung in der Molekel bei Betätigung der drei langwelligsten Absorptionsbanden von Carotinoiden (nach *Zechmeister & Pauling*).

1a: Verteilung im Falle der langwelligsten Absorptionsbande ( $\lambda \simeq 5000 \text{ \AA}$ ).

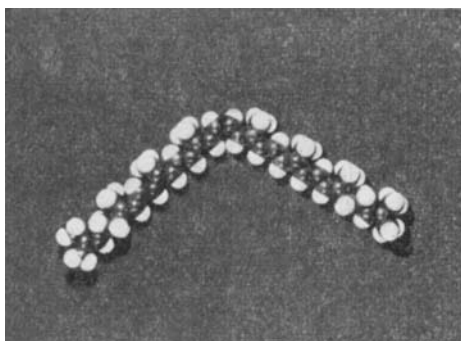
1b: Verteilung im sogenannten cis-peak ( $\lambda \simeq 3800 \text{ \AA}$ ).

1c: Verteilung im Falle der nächstfolgenden Absorptionsbande ( $\lambda \simeq 2900 \text{ \AA}$ ).

Eine zweite Absorptionsbande, der sogenannte cis-peak, liegt bei etwa  $3800 \text{ \AA}$  (siehe z. B. Kurve 1 der Fig. 7 a und 9 a sowie Fig. 12). Die Bande tritt bei Lösungen von kristallisierten natürlichen Carotinoiden, wie Lycopin und  $\beta$ -Carotin, zunächst nicht auf (Kurven 1 der Fig. 5 a und 8 a), sondern erst dann, wenn solche Lösungen einer thermischen, photochemischen oder katalytischen Behandlung unterworfen werden. Nach *Pauling* und *Zechmeister* wird dieser Absorptionsbande ein Streumoment zugeschrieben, bei welchem die Elektronen von der Mitte der Molekel aus gleichzeitig nach den beiden Enden bzw. umgekehrt von den Enden aus nach der Mitte zu konzentriert sind (Fig. 1 b). Bei einer geradlinigen Kette (all-trans-Konfiguration) wie in den obenstehenden Formeln für  $\beta$ -Carotin und für Lycopin und allgemein bei allen isomeren Formen der Molekeln, bei welchen ein Symmetriezentrum auftritt, besitzt die der Figur 1 b entsprechende Ladungsverteilung kein resultierendes Dipolmoment, sondern nur ein Quadrupolmoment. Die Intensität dieser Absorptionsbande wird dann praktisch genommen gleich Null (Beispiel: Kurve 1, Fig. 5 a von  $\beta$ -Carotin). Wie wir bereits erwähnten und wie zuerst von *Zechmeister* und Mitarbeitern festgestellt wurde, tritt die Absorptionsbande bei  $3800 \text{ \AA}$  bei der Lösung, beispielsweise von Lycopin, welche den cis-peak zunächst nicht gibt, dann auf, wenn dieselbe einer passenden Behandlung unterworfen wird (Beispiel: mehrstündiges Erwärmen auf  $80^\circ$  oder Bestrahlen mit sichtbarem Licht oder Jodkatalyse).

Nach *Pauling* und *Zechmeister* ist das durch eine solche Behandlung hervorgebrachte Auftreten der bei  $3800 \text{ \AA}$  gelegenen Absorptionsbande dadurch zu erklären, dass an einer oder an mehreren der im Carotinoid vorhandenen Doppelbindungen ein Übergang aus der trans- in eine cis-Konfiguration eintritt. Eine solche Konstellationsänderung hat zur Folge, dass das Molekelgerüst nicht mehr eine gerade Zickzackkette wie in Formeln I und II, sondern eine geknickte

Kette darstellt. Falls die Umstellung von cis auf trans beispielsweise an einer einzigen in der Molekel mittelständigen C—C-Bindung des Lycopins erfolgt, erhält das Molekelgerüst die in Formel III gezeigte V-Gestalt. Wenn die Bindung, an welcher die Umstellung aus der trans- in die cis-Konfiguration erfolgt, nicht in der Mitte der Molekel liegt, oder wenn die Umstellung gleichzeitig an mehreren Stellen in der Molekel erfolgt, erhält man andere Formen des Molekelgerüsts mit der gemeinsamen Eigenschaft, dass eine Abweichung von der geradlinigen Gestalt von Formel I und II zustande kommt. Bringen wir an so geformten Molekeln, insbesondere etwa an einer Molekel,



Formel III.

welche die in Formel III angedeutete Gestalt besitzt, eine Ladungsverteilung, wie sie in Figur 1a und 1b angedeutet ist, hervor, so erkennt man, dass die langwelligste Absorptionsbande (Hauptbande) mit der Streumomentverteilung Figur 1a weiterhin ein resultierendes Streumoment besitzt, welches mit der Längsachse der Molekel (Verbindungsgerade zwischen den Fadenenden) zusammenfällt, dass aber beim geknickten Faden (Formel III) auch für die Momentverteilung Figur 1b (Bande bei 3800 Å) ein endliches resultierendes elektrisches Moment hervorgeht, welches senkrecht zur Molekelachse (zur Verbindungsgeraden zwischen den Fadenenden) gerichtet ist. Das Auftreten eines endlichen resultierenden Streumomentes für die geknickte Molekelform erklärt, nach *Zechmeister & Pauling*, dass mit dem Auftreten von cis-Konfigurationen eine endliche Intensität der bei 3800 Å liegenden Absorptionsbande auftritt. Auf Grund der damit gegebenen modellmässigen Deutung ist diese Bande von den genannten Autoren als cis-peak bezeichnet worden.

Eine dritte bei etwa 2900 Å gelegene Absorptionsbande tritt wiederum bei allen Carotinoiden auf, sowohl bei denen mit gestreckter als auch bei denen mit geknickter Molekelform (siehe z. B. Kurve 1, Fig. 5a, sowie Fig. 12). Nach den Ansätzen von *Pauling & Zechmeister* schreiben wir dieser Bande eine Streumomentverteilung, welche durch Figur 1c angedeutet ist, zu.

Die vorstehenden Aussagen über das den zwei bzw. drei langwelligsten Absorptionsbanden der Carotinoide zuzuordnende Streumoment werden bestätigt und in gewissem Sinne präzisiert durch quantitative Modellbetrachtungen, welche es gestatten, die Lage dieser Banden quantitativ zu berechnen. Wenn das System von  $n$  in Konjugation befindlichen Doppelbindungen als System von  $n$  linear angeordneten, miteinander gekoppelten Resonatoren betrachtet wird, erhält man nach *W. Kuhn*<sup>1)</sup> für die Wellenlänge des Absorptionsmaximums eines Polyens

$$\lambda = \frac{1,57 \cdot 10^3}{\sqrt{1 - 0,922 \cos \frac{s\pi}{n+1}}} \text{ \AA E}, \quad (1)$$

wobei für die langwelligste Absorptionsbande  $s = 1$ , für die nächste  $s = 2$ , für die dritte  $s = 3$  zu setzen ist.

Nach einer von *Hans Kuhn*<sup>2)</sup> durchgeführten Betrachtung kann man die Lage der Absorptionsbanden dadurch bestimmen, dass man das aus  $n$  konjugierten Doppelbindungen bestehende System als ein aus  $2n$ -Elektronen bestehendes eindimensionales Elektronengas betrachtet, dessen Länge mit der Länge  $L$  der Polyenkette übereinstimmt. Es gilt dann für die Wellenlänge des langwelligsten Absorptionsmaximums (entsprechend  $s = 1$  in Formel 1):

$$\lambda_1 = \frac{1,23 \cdot 10^4}{18,8 \frac{1}{2n+1} + V \left(1 - \frac{1}{2n}\right)}. \quad (2)$$

Der Parameter  $V$  ist dabei ein Mass für die schwachen, infolge des Wechsels von Einfach- und Doppelbindungen der Kette entlang entstehenden Modulationen des Potentials.

Es zeigt sich, dass die Ausdrücke (1) und (2) für erhebliche Werte von  $n$  und bei passender Wahl von  $V$  miteinander praktisch genommen identisch werden.

Die im Falle  $n = 12$  aus Formel (1) für die Lage der 3 ersten Absorptionsbanden berechneten Wellenlängen sind  $\lambda_1 = 4800 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 3700 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_3 = 2860 \text{ \AA}$ . Sie stimmen gut mit den Wellenlängen der gemäss Figur 12 an Lycopin beobachteten Absorptionsmaxima überein.

Die Verteilung des den Banden entsprechenden Streumomentes ist bei der von *W. Kuhn*, l. c., durchgeführten Betrachtung proportional der Amplitude, mit der die entlang der Molekelachse angeordneten Resonatoren an den Normalschwingungen teilnehmen (Formel 20 der genannten Arbeit). Sie ist für die ersten 3 Normalschwingungen durch Figur 2a—c wiedergegeben. Die einer bestimmten Phase der Schwingung entsprechende Ladungsverteilung ist an jeder

<sup>1)</sup> *W. Kuhn*, *Helv.* **31**, 1780 (1948).

<sup>2)</sup> *H. Kuhn*, *Z. El. Ch.* **53**, 165 (1949).

Stelle proportional dem in der Fadenrichtung genommenen Differentialquotienten des pro Längeneinheit des Fadens vorhandenen elektrischen Momentes. Sie ist also aus den Kurven der Figur 2 durch

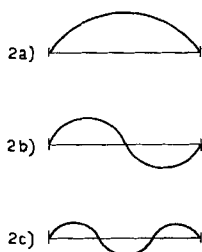


Fig. 2a, b und c.

Verteilung des Streumomentes in der Molekel bei Betätigung der drei langwelligsten Absorptionsbanden von Carotinoiden (*W. Kuhn*). Ordinate: Beitrag einer einzelnen C-C-Bindung zum Streumoment in willkürlichen Einheiten. Die Abszisse fällt mit der Längsachse der Molekel zusammen.

- 2a: Langwelligste Absorptionsbande ( $\lambda \approx 5000 \text{ \AA}$ ).  
 2b: cis-peak ( $\lambda \approx 3800 \text{ \AA}$ ).  
 2c: Nächstfolgende Absorptionsbande ( $\lambda \approx 2900 \text{ \AA}$ ).

Differentiation zu erhalten und für die 3 ersten Absorptionsbanden durch Figur 3a—c dargestellt. Man sieht, wie die in Figur 3 ange-deutete Ladungsverteilung, welche an jeder Stelle während einer halben Schwingungsperiode einmal das Vorzeichen wechselt, tatsächlich

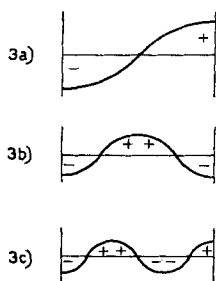


Fig. 3a, b und c.

Momentane Ladungsverteilung in der Molekel bei Betätigung der drei langwelligsten Absorptionsbanden von Carotinoiden (*W. Kuhn*). Präzisierung der in Fig. 1a b und c angedeuteten Beschreibung. Ordinate: Ladungsmenge pro C-Atom in willkürlichen Einheiten. Die Abszisse fällt mit der Längsachse der Molekel zusammen.

- 3a: Langwelligste Absorptionsbande.  
 3b: cis-peak.  
 3c: Nächstfolgende Absorptionsbande ( $\lambda \approx 2900 \text{ \AA}$ ).

mit der von *Pauling & Zechmeister* angenommenen, durch Figur 1a—c wiedergegebenen Verteilung qualitativ übereinstimmt und eine Präzisierung derselben darstellt.

Es ist damit gezeigt, dass diese Betrachtungen ebenfalls die von *Pauling & Zechmeister* angenommene Beschaffenheit des Streumomentes in den Absorptionsbanden der Carotinoide ergeben, wobei die bereits hervorgehobene Feststellung betont sei, dass das Streumoment im Bereiche des sogenannten cis-peak (Bande bei 3800 Å) im wesentlichen senkrecht zum Streumoment in der Hauptabsorptionsbande (Bande bei ca. 5000 Å) gerichtet ist.

Wir haben darauf hingewiesen, dass es, um diese Behauptung zu prüfen, notwendig ist, Absorptionsmessungen durchzuführen an einem Medium, in welchem die Carotinoidmolekel in molekularer Verteilung orientiert vorliegen und dass wir ein solches Medium durch Bestrahlung einer festen Lösung von Carotinoiden in Polystyrol hergestellt haben. An einer solchen Gesamtheit orientierter Molekel müsste ein Dichroismus beobachtet werden, welcher im Bereiche des cis-peak entgegengesetztes Vorzeichen wie im Bereiche der Hauptabsorptionsbande besitzt.

## 2. Erzeugung und Messung des Photodichroismus an festen Lösungen von Carotinoiden in Polystyrol.

### a) Herstellung fester Lösungen von Carotinoiden in Polystyrol.

Um eine feste Lösung eines Carotinoids in Polystyrol herzustellen, wurden einige Zehntel Milligramm des zu untersuchenden Carotinoids in 2–3 cm<sup>3</sup> einer 1-proz. Lösung von Polystyrol in Benzol aufgelöst. Die Lösung wurde auf eine Platte aus doppelbrechungsfreiem Quarzglas ausgegossen, wobei ein etwa 1 mm dicker, auf die Quarzplatte gelegter Messingring ein Abfließen der Lösung verhinderte und eine homogene Verteilung der Lösung innerhalb eines kreisförmigen Gebietes auf der Platte ermöglichte. Die Platte mit Lösung wurde in einen mit CO<sub>2</sub> gefüllten Exsikkator gebracht, in welchem das CO<sub>2</sub> von Zeit zu Zeit erneuert wurde, so dass das Benzol langsam innerhalb einiger Tage verdampfte. In dieser Weise gelang es, klare, ebene, mit dem Carotinoid gleichmässig angefärbte Polystyrolfolien zu erhalten.

Die Konzentration, in der das Carotinoid in der getrockneten Folie vorliegt, ergibt sich, wenn 0,2 mg Substanz auf 2 cm<sup>3</sup> einer 1-proz. Lösung von Polystyrol verwendet wurde, zu  $2 \cdot 10^{-4}$  g Carotinoid auf  $2 \cdot 10^{-2}$  g Polystyrol, d. h. zu ungefähr 1%.

Es zeigte sich, dass die Carotinoide im festen Polystyrol gut vor Luftsauerstoff geschützt waren, so dass die Bestrahlung und die optischen Messungen in Gegenwart von Luft durchgeführt werden konnten.

### b) Prinzip der orientierten Ausbleichung.

Es ist einleuchtend, dass die Richtungsverteilung der Molekelachsen in einer so hergestellten Folie, insbesondere in der durch die Folie gebildeten Ebene, isotrop ist. Andererseits ist zu erwarten, dass jede Molekel ihre beim Eintrocknen der Folie zufällig eingenommene Achsenrichtung behält, indem das feste Einbettungsmedium (Polystyrol) keine erhebliche Richtungsänderung der Molekelachse zulässt. Wir stellen jetzt die Platte so auf, dass die von der Folie gebildete Ebene mit der x-z-Ebene eines rechtwinkligen Koordinatensystems zusammenfällt und lassen aus der y-Richtung einen linear polarisierten Lichtstrahl, dessen elektrischer Vektor in der x-Rich-



tung schwingt, auf die Folie auftreffen. Falls dieses Licht von den in der Folie befindlichen farbigen Molekeln absorbiert wird und falls diese Molekeln als Folge der Absorption eines Lichtquants photochemisch umgesetzt, z. B. in farblose Produkte umgewandelt werden und falls das Streumoment der Absorptionsbande zum Molekelgerüst orientiert ist, so werden bei der Bestrahlung diejenigen Molekeln, bei denen das Streumoment der Absorptionsbande in der x-Richtung liegt, bevorzugt ausgebleicht. Um einen kurzen Ausdruck zu haben, wollen wir bei einer Molekel, deren Gerüst festgehalten wird, diejenige Richtung, in welcher der elektrische Vektor des einfallenden Lichtes schwingen muss, damit bei einer ins Auge gefassten Wellenlänge maximale Absorption eintritt, als den orientierenden Vektor für die betrachtete Wellenlänge bezeichnen. Somit würden wir erwarten, dass bei dem geschilderten Versuch diejenigen Molekel, bei denen der für die Wellenlänge des einfallenden Lichtes geltende orientierende Vektor in der x-Richtung liegt, bevorzugt ausgebleicht werden, während die übrigen Molekeln, insbesondere diejenigen, bei denen der orientierende Vektor in der z-Richtung liegt, erhalten bleiben. Demzufolge erwarten wir, dass die Folie optisch anisotrop wird. Lassen wir auf die bestrahlte Folie einen Lichtstrahl einfallen, dessen Wellenlänge dieselbe ist wie die für die Bestrahlung verwendete Wellenlänge, so wird er stärker absorbiert werden, wenn der elektrische Vektor in der z-Richtung, schwächer dagegen, wenn er in der x-Richtung schwingt. Dasselbe muss für alle solche Wellenlängen zutreffen, für welche der orientierende Vektor (Vorzugsrichtung des Streumomentes) in der untersuchten farbigen Molekel dieselbe oder nahezu dieselbe Richtung besitzt wie der orientierende Vektor, den die Substanz für das den Dichroismus erzeugende Licht gehabt hatte. Wir bemerken in diesem Zusammenhang, dass solche Versuche (Bestrahlung einer Folie mit in der x-Richtung schwingendem Licht und Untersuchung des entstehenden Dichroismus) keinen Aufschluss über die Orientierung des Streumomentes relativ zum Molekelgerüst geben können, da immer die Molekeln ausgebleicht werden, bei denen der orientierende Vektor parallel zur x-Richtung liegt, unabhängig davon, wie dieser Vektor zum Molekelgerüst liegt. In empfindlicher Weise erhalten wir dagegen Aufschluss darüber, ob der orientierende Vektor der Molekel in Spektralbereichen, welche von der Wellenlänge des zur Erzeugung des Dichroismus verwendeten Lichtes mehr oder weniger entfernt liegen, dieselbe Orientierung besitzt oder nicht.

Im speziellen Fall, dass wir ein Carotinoid mit einer der Hauptbande entsprechenden Wellenlänge bestrahlen, würden wir, wenn der orientierende Vektor der Hauptbande mit der Längsachse der Molekel zusammenfällt, erwarten, dass in der bestrahlten Folie vorzugsweise Molekel vorhanden sind, deren Längsachsen parallel zur z-Richtung

orientiert sind, und dass ein Dichroismus in dem Sinne auftritt, dass im Bereiche der Hauptbande Licht, dessen elektrischer Vektor parallel zur z-Richtung schwingt, vorzugsweise absorbiert wird, während gleichzeitig im Bereiche des cis-peak Licht, dessen elektrischer Vektor parallel zur x-Richtung schwingt, bevorzugt absorbiert wird. Wir würden bei der mit linear polarisiertem Licht bestrahlten Folie einen Wechsel im Vorzeichen des zu beobachtenden Dichroismus beim Übergang von der Hauptbande zum Spektralgebiete des cis-peak erwarten; dies auf Grund der Vorstellung, dass der orientierende Vektor im Bereich des cis-peak ungefähr senkrecht zu dem im Bereich der Hauptbande gerichtet ist.

Als Masszahl für den absoluten Betrag des durch eine Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht erzeugten Dichroismus benützen wir den Unterschied

$$D = E_x - E_z \quad (4)$$

der Extinktion, welche an der bestrahlten Folie bei einer gegebenen Wellenlänge beobachtet wird. Dabei ist

$$J_x = J_0 10^{-E_x} \quad (4a)$$

wenn  $J_0$  und  $J_x$  die Intensitäten des auf die Folie auftreffenden bzw. des aus der Folie austretenden Lichtes in dem Falle bedeutet, dass der elektrische Vektor des für die Absorptionsmessung verwendeten Lichtes in der x-Richtung, d. h. in derselben Richtung schwingt, welche bei der Erzeugung des Dichroismus durch Bestrahlung verwendet worden war. Entsprechend ist  $E_z$  die Extinktion für einen Strahl, dessen elektrischer Vektor in der z-Richtung schwingt.

Wenn  $k_x$  und  $k_y$  der molekulare Absorptionskoeffizient der in der Folie gelösten Substanz ist, so gilt offenbar, wenn  $C$  die Konzentration der Substanz in Mol pro Liter,  $d$  die Schichtdicke der Folie in cm bedeutet, definitionsmäßig:

$$E_x = k_x \cdot C d; \quad E_z = k_z \cdot C d. \quad (5)$$

Als relativen Dichroismus bezeichnen wir den Quotienten aus dem absoluten Dichroismus (4) und den mittleren Extinktionskoeffizienten  $E = 1/2 (E_x + E_z)$  des Mediums. Es ist also

$$\frac{D}{E} = \frac{E_x - E_z}{E_x + E_z} \cdot 2 = \frac{k_x - k_z}{k_x + k_z} \cdot 2. \quad (6)$$

Nach den weiter oben angegebenen Überlegungen müssen wir erwarten, dass der absolute (und auch der relative) Dichroismus für diejenige Wellenlänge, mit welcher die photochemische Erzeugung des Dichroismus vorgenommen wird, stets negativ ist. Weiter ist einzusehen, dass der relative Dichroismus für Spektralbereiche, innerhalb deren der orientierende Vektor (Lokalisierung und Orientierung des den Spektralbereichen zuzuordnenden Streuomentes in der Molekel) unverändert bleibt, konstant bleiben muss und dass somit

eine beim Übergang von einer Wellenlänge zu einer andern beobachtete Änderung des relativen Dichroismus auf eine Veränderung der Orientierung und Lokalisierung des Streumomentes hinweist. Es sei sogleich bemerkt, dass die Voraussage, wonach bei der für die Erzeugung des Dichroismus verwendeten Wellenlänge ein negativer Photochemismus auftreten soll, bei allen nachstehenden Versuchen bestätigt wurde.

Experimentell ist die Erzeugung eines Dichroismus durch Bestrahlung von in festen Medien gelösten Farbstoffen mit linear polarisiertem Licht von *F. Weigert*<sup>1)</sup> im Jahre 1919 entdeckt worden, wobei als Versuchsobjekt insbesondere mit Farbstoffen ausgefärbte Gelatinefolien verwendet wurden. Der Effekt ist von *Weigert*<sup>2)</sup> und von andern Autoren<sup>3)</sup> an einer grossen Zahl organischer Farbstoffe gemessen und insbesondere von *Nikitine*<sup>4)</sup>, *Ungar*<sup>5)</sup> und andern<sup>6)</sup> theoretisch behandelt worden. Auch bei diesen Versuchen von *Weigert* und andern Autoren wurde, wenn für die Erzeugung und Messung des Dichroismus Licht derselben Wellenlänge verwendet wurde, stets ein negativer Dichroismus gefunden und in der vorstehend beschriebenen Weise gedeutet. Eine Umkehr im Vorzeichen des Dichroismus beim Übergang zu Wellenlängen, welche von der bei der Erzeugung des Dichroismus verwendeten Wellenlänge stark verschieden sind, wurde gelegentlich beobachtet, allerdings an komplizierten Versuchssubstanzen, bei welchen eine theoretische Auswertung oder eine theoretische Voraussage auf Schwierigkeiten stösst. *F. Weigert* hat für die Deutung eines Teils der von ihm beobachteten Wellenlängenabhängigkeit des beobachteten Photodichroismus die Existenz von aus einer grösseren Anzahl von Molekeln des farbigen Stoffes gebildeten Assoziaten angenommen. Wir haben, um von einer Assoziation herrührende Effekte auszuschliessen, Wert darauf gelegt, die Konzentration an Carotinoiden in den von uns verwendeten Folien nicht höher als ungefähr 1—2% zu machen.

#### c. Bestrahlungs-Apparatur.

Als Lichtquelle für die Bestrahlung wurde in den meisten Fällen eine Hochdruck-Quecksilberlampe (75 Watt, 300 Dlm), in andern Versuchen eine Glühlampe zu 1000 Watt verwendet.

<sup>1)</sup> *F. Weigert*, Verh. der D. Physikal. Ges. **21**, 486 (1919); Z. f. Physik. **2**, 1 (1920).

<sup>2)</sup> Z. physikal. Ch. B **4**, 258 (1929); **7**, 25 (1930); **10**, 241 (1930); Z. f. Physik **5**, 423 (1921).

<sup>3)</sup> *Zocher & Jakoby*, Kolloidch. Beih. **24**, 408 (1927); *Zocher & Coper*, Z. physikal. Ch. A **132**, 295 (1928); **132**, 303 (1928); **139**, 263 (1928); *Zocher*, Z. physikal. Ch. A **141**, 217 (1929); *T. Kondo*, Z. f. wiss. Photogr. **31**, 153, 187 (1932); *W. Kemula*, Z. physikal. Ch. B **23**, 305 (1933).

<sup>4)</sup> *S. Nikitine*, Thèse, Ann. phys. **15**, 276 (1941); *Nikitine*, C. r. **204**, 973 (1937); **206**, 1219 (1938); **207**, 331 (1938); **208**, 805, 463 (1938).

<sup>5)</sup> *G. Ungar*, Z. physikal. Ch. B **4**, 427 (1938); C. r. **208**, 337 (1939).

<sup>6)</sup> *G. N. Lewis & J. Bigeleisen*, Am. Soc. **65**, 520 (1943).

Für die Durchführung von Bestrahlungen mit monochromatischem Licht wurden in einer Anzahl von Versuchen ein Quarzmonochromator, in andern dagegen Lichtfilter, über welche genauere Angaben weiter unten gemacht werden, verwendet. Der aus der Lichtquelle kommende Strahl wurde mit Hilfe eines *Sénarmont*-Prismas in zwei linear polarisierte, senkrecht zueinander schwingende Strahlen zerlegt, in solcher Weise, dass an der zu bestrahlenden Folie nebeneinander zwei Bilder der Lichtquelle, das eine mit horizontal, das andere mit vertikal schwingendem Licht, erzeugt wurden. Die Bestrahlung wurde solange fortgesetzt, bis der absolute Dichroismus annähernd seinen maximalen Betrag erreicht hatte, ein Zeitpunkt, der durch Vorversuche ermittelt werden konnte. In diesem Zeitpunkt war stets eine merkliche Ausbleichung der bestrahlten Folie festzustellen.

#### d. Messung des Dichroismus.

Der absolute Dichroismus wurde nach einem von *Weigert* angegebenen Prinzip<sup>1)</sup> mit Hilfe eines Halbschatten-Polarimeters gemessen. Zu diesem Zwecke wird die bestrahlte Folie in solcher Weise in den Strahlengang eines Polarimeters gebracht, dass die Schwingungsrichtung des die Folie durchsetzenden Lichtstrahles einen Winkel von  $45^\circ$  mit der x-Richtung (Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors des Lichtes während der vorangegangenen, den Dichroismus hervorbringenden Bestrahlung) bildet (Fig. 4a).

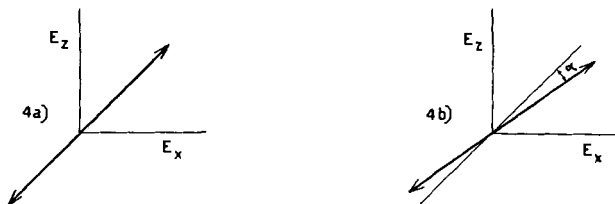


Fig. 4a, b.

Wenn ein unter  $45^\circ$  zur x- und z-Richtung schwingender Lichtstrahl (Fig. 4a) ein Medium durchsetzt, in welchem die z-Komponente stärker als die x-Komponente absorbiert wird, so ist der aus dem Medium austretende Strahl (Fig. 4b) gegenüber dem ursprünglichen Strahl um einen Winkel  $\alpha$  gedreht.

Ist das Medium dichroitisch, so dass beispielsweise  $E_z > E_x$  ist, so sieht man, dass die z-Komponente des Lichtstrahles beim Durchgang durch das Medium stärker als die x-Komponente geschwächt wird, und dass die Superposition der z- und x-Komponenten zu einem resultierenden Strahl beim Austritt des Lichtes aus der Substanz das Bild Fig. 4b, einen gegen die ursprüngliche Polarisationsrichtung um einen Winkel  $\alpha$  gedrehten, linear polarisierten Strahl ergibt. Wie leicht gezeigt werden kann, berechnet sich der absolute Dichroismus  $D$  (Definition Gl. 4) aus der beobachteten Drehung  $\alpha$  mit Hilfe der Beziehung<sup>2)</sup>:

$$D = E_x - E_z = 2 \log \operatorname{tg} \left( \frac{\pi}{4} + \alpha \right). \quad (7)$$

Die Abhängigkeit des absoluten Dichroismus bzw. die Abhängigkeit des Drehungswinkels  $\alpha$  von der Wellenlänge wurde sowohl im Sichtbaren wie im Ultraviolett photographisch unter Benützung eines Halbschatten-Polarimeters<sup>3)</sup> gemessen; für zusätzliche visuelle Messungen im Sichtbaren wurde ein Quarz-Monochromator zur Isolierung der Quecksilberlinien verwendet. Die gemessenen Werte des Drehwinkels  $\alpha$  betrugen grössenordnungsmässig  $1^\circ$ , was nach Gl. (7) einem absoluten Dichroismus  $D$  von ungefähr 0,030 entspricht. Die Fehlergrenze bei der photographischen Messung von  $\alpha$  betrug ungefähr  $0,05^\circ$ , also etwa 5% von dem zur Beobachtung gelangenden Drehungsbetrage.

<sup>1)</sup> F. *Weigert*, Optische Methoden der Chemie, 485ff, Leipzig 1927.

<sup>2)</sup> Siehe z. B. W. *Kuhn* & G. *Erdős*, Koll. Z. **70**, 243 (1935).

<sup>3)</sup> B. **62**, 1277 (1929).

Die Folien werden bei der Bestrahlung in Wirklichkeit nicht nur dichroitisch, sondern auch schwach doppelbrechend, was zur Folge hat, dass die aus dem Medium austretenden, in der z- und x-Richtung schwingenden Komponenten in Fig. 4b nicht nur etwas verschiedene Intensität, sondern auch etwas verschiedene Phase besitzen; der austretende Strahl ist elliptisch polarisiert. Solange die Doppelbrechung klein ist, hat dies keine Verschiebung des zur Beobachtung gelangenden Winkels  $\alpha$ , sondern in erster Näherung nur eine kleine Herabsetzung der Messgenauigkeit zur Folge, ein Umstand, auf den besonders bei der Messung im kurzwelligen Ultraviolett geachtet werden muss.

#### e) Extinktion E der Folien vor und nach der Bestrahlung.

Die Messung der Extinktion der mit Carotinoiden angefärbten Folien wurde in üblicher Weise mit Hilfe eines rotierenden Sektors und eines Quarzspektrographen durchgeführt, wobei an Stelle einer Vergleichslösung im Strahlengang des nicht durch den Sektor geschwächten Lichtstrahls eine von Carotinoid freie Polystyrolfolie benützt wurde. Extinktionen, die grösser als 2 oder kleiner als 0,3 waren, konnten nach dieser Methode nicht genau bestimmt werden.

Um die Extinktion der Folie nach der Bestrahlung zu bestimmen, wurde eine Vergleichsmessung der Extinktion an einer Stelle, an welcher die Folie bestrahlt worden war, mit der Extinktion einer unbestrahlt gebliebenen Stelle derselben Folie durchgeführt. Die Folie wurde dabei in  $45^\circ$ -Stellung im Polarimeter belassen, der Analysator aber parallel zum Polarisator (auf grösste Helligkeit) gestellt. Mit einer Belichtungszeit  $t_1$  wird eine Aufnahme gemacht, bei welcher der Lichtstrahl an einer Stelle durchtritt, an welcher die Folie bestrahlt worden war und unmittelbar darauf auf dieselbe Photoplatte eine Aufnahme mit der Belichtungszeit  $t_2$  in solcher Weise, dass der Lichtstrahl eine nicht vorher bestrahlte Stelle der Folie durchsetzt. Ist  $J_0$  die Intensität des Lichtstrahls bei einer bestimmten Wellenlänge vor dem Eintritt in das Medium,  $J_1$  bzw.  $J_2$  die Intensität beim Austritt an der unbestrahlten bzw. bestrahlten Stelle der Folie, so ist die Schwärzung, wenn  $p$  den *Schwarzschild'schen Faktor* (0,9–1,0) bedeutet, für die beiden Aufnahmen gleich

$$s_1 = J_1 t_1^p = J_0 t_1^p 10^{-E_{\text{unb.}}} \quad \text{bzw.} \quad s_2 = J_2 t_2^p = J_0 t_2^p 10^{-E_{\text{bestr.}}}$$

Gleichheit der Schwärzungen für eine betrachtete Wellenlänge tritt infolgedessen ein, wenn  $s_1 = s_2$  oder

$$t_1^p 10^{-E_{\text{unb.}}} = t_2^p 10^{-E_{\text{bestr.}}}$$

oder

$$E_{\text{unb.}} - E_{\text{bestr.}} = p \log \frac{t_1}{t_2} \quad (8)$$

Indem man den Belichtungszeiten  $t_1$  und  $t_2$  nacheinander verschiedene Werte erteilt und in den entsprechenden Aufnahmen die Wellenlängen feststellt, bei welchen gleiche Schwärzungen der photographischen Platte beobachtet werden, kann  $E_{\text{unb.}} - E_{\text{bestr.}}$  als Funktion der Wellenlänge gefunden und darauf, nachdem die Kurve für  $E_{\text{unb.}}$  durch die Messungen mit dem rotierenden Sektor bestimmt worden war, auch  $E_{\text{bestr.}}$  angegeben werden. Die Grösse für  $E_{\text{bestr.}}$  wird neben  $E_x - E_z$  benötigt, um den relativen Dichroismus (Definition Gleichung 6) anzugeben.

### 3. Experimentelle Ergebnisse.

#### a) Versuche mit $\beta$ -Carotin ohne cis-peak.

Verwendet wurde eine mit  $\beta$ -Carotin angefärbte Polystyrolfolie von  $7 \cdot 10^{-4}$  cm Dicke. Bei dem im Ultravioletten bei 2750–2800 Å gelegenen Absorptionsmaximum war  $kCd = E = 0,75$ . Der für diese Wellenlänge bestimmte molekulare Absorptionskoeffizient ist gleich  $3 \cdot 10^4$ , so dass  $Cd = 2,5 \cdot 10^{-5}$  Mol/l·cm und die Konzentration  $C$  an  $\beta$ -Carotin in Polystyrol  $3,6 \cdot 10^{-2}$  Mol/l oder ungefähr 2% betrug. Die Extinktion  $E$  dieser Folie (Ordinate links) sowie der molekulare Absorptionskoeffizient  $k$  (Ordinate rechts) ist in Figur 5a, Kurve 1, in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Abszisse) wiedergegeben.

Die ausgezogenen Teile dieser Kurve ( $\lambda = 2400 - 4000 \text{ \AA}$  und  $5200 - 5600 \text{ \AA}$ ) sind an der vorliegenden Folie experimentell gemessen; im Bereiche der Hauptabsorptionsbande ( $\lambda = 4000 - 5200 \text{ \AA}$ ), in welcher E bis zu 3,3 ansteigt, ist der Verlauf auf Grund von Messungen, die an anderen Folien mit kleineren Cd-Werten ausgeführt worden sind, gestrichelt eingetragen. Ein cis-peak, welcher sich bei etwa  $3600 \text{ \AA}$  befinden würde, ist bei dieser Substanz nicht oder nur andeutungsweise vorhanden.

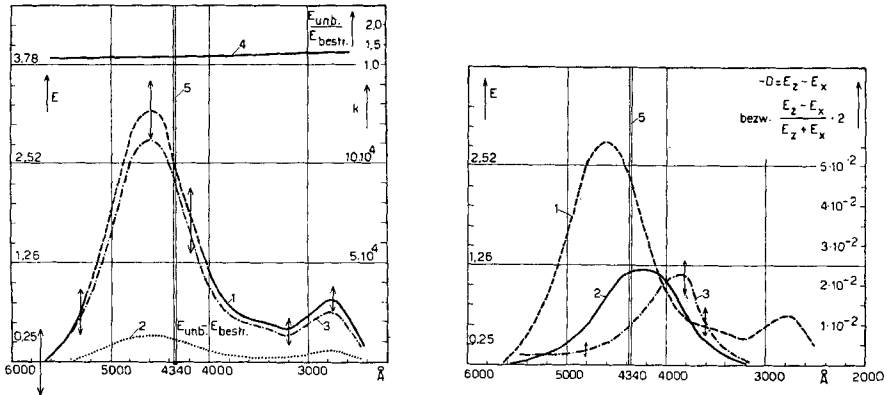


Fig. 5a, b.

$\beta$ -Carotin ohne „cis-peak“; Bestrahlung mit  $\lambda = 4340 \text{ \AA}$ . Die mit 5 bezeichnete vertikale Doppellinie gibt die Wellenlänge des für die Bestrahlung verwendeten Lichtes an.

5a:

Kurve 1: Extinktion  $E_{\text{unbestr.}}$  (Ordinate links) sowie molekularer Absorptionskoeffizient  $k$  (Ordinate rechts) in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Abszisse). Kurve 2 (punktiert):  $E_{\text{unbestr.}} - E_{\text{bestr.}}$ , d. h. die durch die Bestrahlung hervorgerufene Abnahme der Extinktion. Kurve 3 (strichpunktiert): Extinktion der bestrahlten Folie (Ordinate links). Kurve 4:  $E_{\text{unbestr.}}/E_{\text{bestr.}}$  (Ordinate rechts oben).

5b:

Kurve 1 (gestrichelt): Extinktion  $E_{\text{bestr.}}$  der bestrahlten Folie (Ordinate links), entspricht Kurve 3 von Fig. 5a. Kurve 2 (ausgezogen): Absolutwert des beobachteten Dichroismus; Ordinate rechts. Kurve 3 (strichpunktiert): Beobachteter relativer Dichroismus, Ordinate rechts.

$\alpha$ ) Bestrahlung mit monochromatischem Licht der Wellenlänge  $4340 \text{ \AA}$ . Die beschriebene Folie wurde unter Benützung eines Monochromators mit polarisiertem monochromatischem Licht der Wellenlänge  $4340 \text{ \AA}$  (Hg-Linie) während 600 Stunden bestrahlt. Die genannte Wellenlänge ist in den Figuren 5a und 5b als senkrechte Doppellinie eingetragen.

Als punktierte Linie (Kurve 2) ist in Figur 5a die nach der Bestrahlung beobachtete Differenz  $E_{\text{unb.}} - E_{\text{bestr.}}$ , als Kurve 3 (strichpunktiert) die Extinktion  $E_{\text{bestr.}}$  und ferner zuoberst in der Figur als Kurve 4 der Quotient  $E_{\text{unb.}}/E_{\text{bestr.}}$  eingetragen. Man beobachtet, dass Kurve 4 nahezu parallel zur Abszissenachse verläuft, dass also  $E_{\text{unb.}}/E_{\text{bestr.}}$  einen von der Wellenlänge nahezu unabhängigen Betrag besitzt.

In Kurve 1 von Figur 5b ist (gestrichelt) nochmals  $E_{\text{bestr.}}$  (Ordinate links) in Abhängigkeit von der Wellenlänge wiedergegeben. Als Kurve 2 (ausgezogen, Ordinate rechts) ist der absolute Dichroismus (Definition Gleichung (4)) und als Kurve 3 (strichpunktiert) der relative Dichroismus (Definition Gleichung (6)) eingetragen.

Wir stellen fest, dass der absolute Dichroismus (Kurve 2 von Fig. 5b) im Gegensatz zu  $E_{\text{unb.}} - E_{\text{bestr.}}$  (Kurve 2 von Fig. 5a) keineswegs der Absorption (Kurve 1) der Substanz proportional ist. Der Dichroismus  $D$  besitzt ein Maximum ( $D = 2,5 \cdot 10^{-2}$ ) bei etwa

4200 Å, also bei einer Wellenlänge, die mit der zur Erzeugung des Dichroismus verwendeten (4360 Å) beinahe übereinstimmt. Beiderseits von diesem Maximum fällt  $E_z - E_x$  in ungefähr symmetrischer Weise ab. Das Maximum des relativen Dichroismus mit einem Zahlenwert  $2,3 \cdot 10^{-2}$  liegt bei 3850 Å bei einer Wellenlänge, die weit von der des Erregungslichtes (4360 Å), weit vom Maximum der Absorptionsbande (4600 Å) und erheblich vom Maximum des absoluten Dichroismus (4200 Å) nach dem Gebiet kurzer Wellen verschoben ist. Es ist, worauf schon hier hingewiesen werden soll, keine Rede davon, dass der relative Dichroismus im Gebiet der Hauptbande konstant bleiben würde und es muss nach dem in § 1 Gesagten gefolgert werden, dass die Verteilung und Orientierung des Streumomentes für die verschiedenen der Hauptbande angehörenden Wellenlängen nicht identisch sind, im Gegensatz zu Erwartungen, welche man auf Grund der theoretischen Betrachtungen haben konnte.

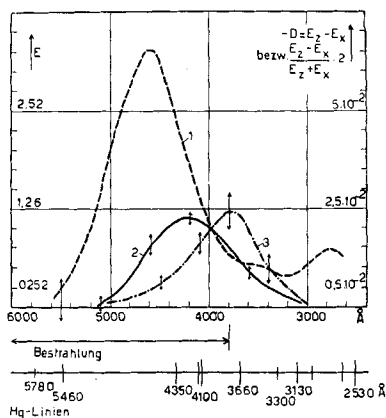
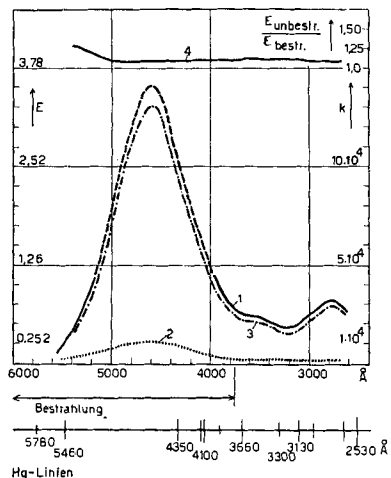


Fig. 6a, b.

$\beta$ -Carotin ohne „cis-peak“; Bestrahlung mit sichtbarem Teil des Spektrums einer Quecksilberlampe; UV-Filter. Der für die Bestrahlung verwendete Spektralbereich ist durch einen unterhalb der Figur angebrachten Doppelpfeil kenntlich gemacht; ebenso ist die Lage der Hauptlinien der Quecksilberlampe unterhalb der Figur angedeutet.

6a.

6b.

Kurve 1: Extinktion  $E_{unbestr.}$  (Ordinate links) sowie molekularer Absorptionskoeffizient  $k$  (Ordinate rechts) in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Abszisse). Kurve 2 (punktirt):  $E_{unbestr.} - E_{bestr.}$ , d. h. die durch die Bestrahlung hervorbrachte Abnahme der Extinktion. Kurve 3 (strichpunktirt): Extinktion der bestrahlten Folie (Ordinate links). Kurve 4:  $E_{unbestr.}/E_{bestr.}$  (Ordinate rechts oben).

Kurve 1: Extinktion  $E_{bestr.}$  (Ordinate links) entsprechend Kurve 3 von Fig. 6a. Kurve 2 (ausgezogen): Absolutwert des beobachteten Dichroismus; Ordinate rechts. Kurve 3 (strichpunktirt): Beobachteter relativer Dichroismus.

$\beta$ ) Bestrahlung mit kontinuierlichem sichtbarem Licht. Dieselbe Folie wurde an Stellen, welche bei der ersten Bestrahlung im Dunkeln gehalten wurden, mit polarisiertem Hg-Licht (Philora-Quecksilberlampe), aus welchem das Ultraviolette unterhalb 3800 Å mit Hilfe eines Lichtfilters (1 cm einer 1-proz. Lösung von Chininsulfat in Wasser) entfernt worden war, während 14 Stunden bestrahlt. In ähnlicher Weise wie unter  $\alpha$ ) sind die Ergebnisse dieser Bestrahlung in Figur 6a und 6b eingetragen. Das

Maximum des absoluten Dichroismus mit  $D_{\max} = 2,3 \cdot 10^{-2}$  liegt bei 4200 Å, das des relativen Dichroismus mit  $2,5 \cdot 10^{-2}$  bei 3800 Å. Der Verlauf sämtlicher Kurven ist recht ähnlich dem Verlauf, wie er bei der monochromatischen Bestrahlung mit  $\lambda = 4340$  Å unter  $\alpha$ ) beschrieben wurde.

#### b) Versuche mit Neo- $\beta$ -Carotin U (mit cis-peak).

Für die Versuche mit Neo- $\beta$ -Carotin U wurde ein Präparat vom Schmelzpunkt 115–118° (unkorr.) verwendet, welches uns von Herrn Prof. P. Karrer, Zürich, zur Verfügung gestellt wurde. Die mit dem Präparat gefärbte Polystyrolfolie hatte eine Dicke von  $8 \cdot 10^{-4}$  cm. Die Absorption der Folie vor der Bestrahlung ist aus Figur 7a, Kurve 1,

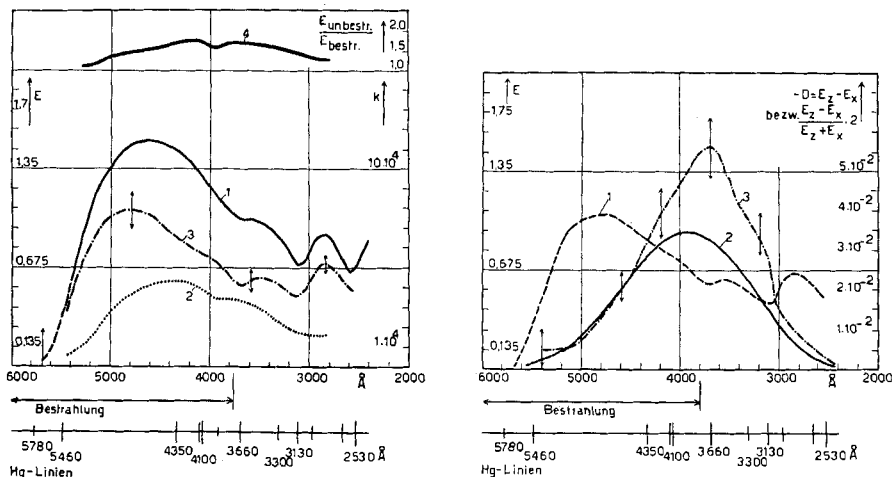


Fig. 7a, b.

Neo- $\beta$ -Carotin U (mit cis-peak); Bestrahlung mit sichtbarem Teil des Spektrums einer Quecksilberlampe; UV-Filter. Der für die Bestrahlung verwendete Spektralbereich ist durch einen unterhalb der Figur angebrachten Doppelpfeil kenntlich gemacht. Ebenso ist die Lage der Hauptlinien der Quecksilberlampe unterhalb der Figur angedeutet.

#### 7a.

Kurve 1: Extinktion  $E_{\text{unbest.}}$  der Folie (Ordinate links) sowie molekularer Absorptionskoeffizient  $k$  (Ordinate rechts) in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Abszisse). Kurve 2 (punktirt):  $E_{\text{unbest.}} - E_{\text{best.}}$ , d. h. die durch die Bestrahlung hervorbrachte Abnahme der Extinktion. Kurve 3 (strichpunktirt): Extinktion der bestrahlten Folie (Ordinate links). Kurve 4:  $E_{\text{unbest.}}/E_{\text{best.}}$  (Ordinate rechts oben).

#### 7b.

Kurve 1: Extinktion  $E_{\text{best.}}$  (Ordinate links) entsprechend Kurve 3 von Fig. 7a. Kurve 2 (ausgezogen): Absolutwert des beobachteten Dichroismus (Ordinate rechts). Kurve 3 (strichpunktirt): Beobachteter relativer Dichroismus.

zu entnehmen (Ordinate links), ebenso (dieselbe Kurve) der molekulare Absorptionskoeffizient (Ordinate rechts). Aus der Intensität der im UV. beobachteten Absorption  $E$  und dem dort gemessenen  $k$  ergibt sich (in ähnlicher Weise wie bei der mit  $\beta$ -Carotin angefärbten, unter a) besprochenen Folie)  $Cd = 1,35 \cdot 10^{-5}$  Mol/l·cm,  $C = 1,6 \cdot 10^{-2}$  Mol/l entsprechend 0,8% Neo- $\beta$ -Carotin U in Polystyrol.

Bestrahlung mit kontinuierlichem Licht. Eine Bestrahlung dieser Folie wurde während 10 Stunden unter den in diesem § unter a), Abschnitt  $\beta$ ) beschriebenen Bedingungen (Hg-Lampe, Chininsulfat-Filter) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in ähn-



licher Weise wie in den Figuren 5a und 5b bzw. 6a und 6b, in den Figuren 6a und 7b dargestellt. Man beobachtet, dass die Ausbleichung, trotzdem die Bestrahlungsbedingungen dieselben wie bei den Figuren 7a, b waren, bedeutend stärker ist als bei  $\beta$ -Carotin und dass das Maximum des absoluten Dichroismus ( $D_{\max} = 3,5 \cdot 10^{-2}$ ) bei etwa 3900 bis 4000 Å liegt, also bei kürzeren Wellenlängen als im Falle des  $\beta$ -Carotins (4200 Å). Das Maximum des relativen Dichroismus beträgt  $6 \cdot 10^{-2}$  und liegt bei 3700 Å.

c) Versuche mit Lycopin ohne cis-peak.

Auch das für diese und für die unter d) beschriebenen Versuche verwendete Präparat von Lycopin wurde uns von Herrn Prof. P. Karrer, Zürich, zur Verfügung gestellt; Smp. 168–168,5°. Die Substanz erwies sich als in festem Polystyrol bedeutend weniger löslich als  $\beta$ -Carotin und Neo- $\beta$ -Carotin U. Bei Verwendung der unter a) und b) angewendeten Konzentrationen kristallisierte ein Teil der Substanz während und nach dem Abdunsten des Benzols wieder aus, was sich durch eine Trübung der Folien bemerkbar machte. Um eine Kristallisation von Teilen der Versuchssubstanz zu vermeiden, war es hier notwendig, eine kleinere Konzentration der farbigen Substanz zu wählen und die

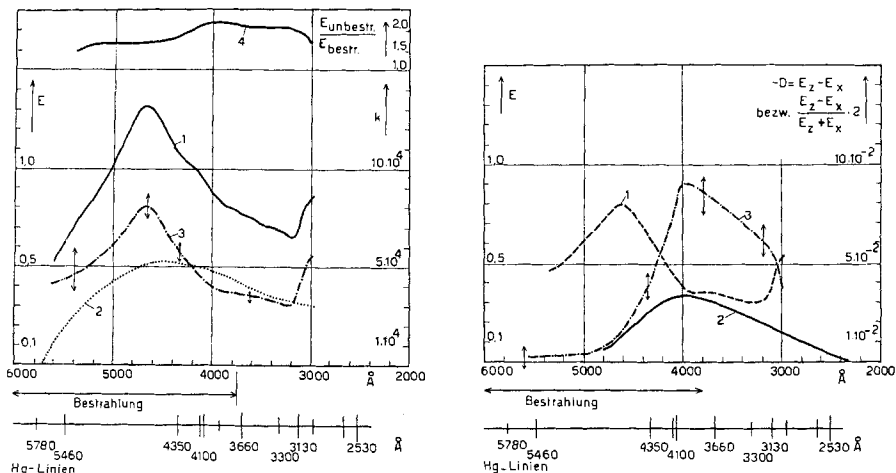


Fig. 8a, b.

Lycopin ohne „cis-peak“. Bestrahlung mit sichtbarem Licht (Hg-Lampe mit UV.-Filter). Der für die Bestrahlung verwendete Spektralbereich ist durch einen Doppelpfeil unterhalb der Figur angegeben; ebenso ist die Lage der Hauptlinien der Quecksilberlampe unterhalb der Figur angedeutet.

8a.

Kurve 1: Extinktion der Folie vor der Bestrahlung (Ordinate links) sowie molekularer Absorptionskoeffizient (Ordinate rechts) in Abhängigkeit von der Wellenlänge (als Abszisse). Kurve 2 (punktiert): Beobachtete Differenz  $E_{\text{unbest.}} - E_{\text{best.}}$ , d. h. die durch die Bestrahlung bewirkte Abnahme der Extinktion (Ordinate links). Kurve 3 (strichpunktiert): Beobachtete Extinktion nach der Bestrahlung (Ordinate links). Kurve 4:  $E_{\text{unbest.}}/E_{\text{best.}}$  (Ordinate oben rechts).

8b.

Kurve 1 (gestrichelt): Beobachtete Extinktion der Folie nach der Bestrahlung (Ordinate links) (entspricht Kurve 3 von Fig. 8a). Kurve 2 (ausgezogen): Beobachteter Verlauf des absoluten Dichroismus ( $E_z - E_x$ ) (Ordinate rechts). Kurve 3 (strichpunktiert): Relativer Dichroismus.

Folien entsprechend dicker zu machen, was bei der Herstellung besondere Sorgfalt erforderte. Die Dicke der verwendeten Folie war  $d = 5 \cdot 10^{-3}$  cm;  $C \cdot d$  war auf Grund der vor der Bestrahlung beobachteten Extinktion (Kurve 1, Figur 8a, Ordinate links) und des molekularen Absorptionskoeffizienten der Substanz (Kurve 1, Fig. 8a, Ordinate rechts) gleich  $10^{-5}$ , somit  $C = 0,2 \cdot 10^{-2}$  Mol/l entsprechend 0,10% Lycopin in Polystyrol.

Bestrahlung mit weissem Licht. Eine Bestrahlung dieser Folie wurde während 11 Stunden unter den in diesem Paragraphen unter a), Abschnitt  $\beta$ ), beschriebenen Bedingungen (Hg-Lampe, Chininsulfat-Filter) durchgeführt. Die Ergebnisse sind aus Figur 8a und 8b ersichtlich. Das Maximum des absoluten Dichroismus (Figur 8b, Kurve 2) mit  $D_{\max} = 3,3 \cdot 10^{-2}$  lag bei 3900–4000 Å, genau wie bei Neo- $\beta$ -Carotin U, das des relativen Dichroismus (Figur 8b, Kurve 3) mit einem Maximalwert von  $9 \cdot 10^{-2}$  bei 3950 Å.

#### d) Versuche mit Lycopin mit cis-peak.

Um Grösse und Vorzeichen des Photodichroismus im Gebiete der Hauptabsorptionsbande mit dem im Bereiche des cis-peak vergleichen zu können, war es von Interesse, Versuche mit einer Folie zu haben, an der der cis-peak stark in Erscheinung tritt. Orientierende Versuche zeigten, in Übereinstimmung mit den Angaben von *Zechmeister* und Mitarbeitern (l. c.), dass durch Kochen einer benzolischen Lösung von Lycopin am Rückfluss ein besonders hoher cis-peak erhalten werden konnte; es wird angenommen, dass die in dieser Weise behandelte Lösung die cis- und trans-Isomeren im Gleichgewicht enthält<sup>1)</sup>. Auf die Tatsache, dass diese Isomerisierung in Benzollösung, aber nicht in fester Polystyrol-Lösung erfolgt, kommen wir weiter unten zurück.

Um Folien mit hohem cis-peak zu erhalten, wurde eine Gleichgewichtsmischung der Isomeren durch Sieden einer benzolischen Lösung von Lycopin am Rückfluss in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre hergestellt, mit einer konzentrierten Lösung von Polystyrol in Benzol versetzt und in der in § 2, Abschnitt a), beschriebenen Weise weiter behandelt.

Kurve 1, Figur 9a, zeigt die Extinktion einer so erhaltenen Folie (Ordinate links), während der molekulare Absorptionskoeffizient der Gleichgewichtsmischung in Polystyrol derselben Kurve mit Ordinate rechts zu entnehmen ist. Vergleiche auch Figur 12. Zufolge der an der Folie beobachteten Absorption ist  $Cd = 3 \cdot 10^{-5}$  Mol/l cm.

$\alpha$ ) Bestrahlung mit weissem Licht. Diese Folie wurde während 34 Stunden mit Hg-Licht, aus welchem das Ultraviolette in der in § 3a, Abschnitt  $\beta$ ), beschriebenen Weise mit Hilfe eines Filters entfernt worden war, bestrahlt. Die Ergebnisse sind in Figur 9a und 9b wiedergegeben. Das Maximum des absoluten Dichroismus mit  $D_{\max} = 4,7 \cdot 10^{-2}$  liegt bei 3800 Å. Diese Kurve (Kurve 2, Fig. 9b) ist gegenüber der entsprechenden Kurve von Figur 8b trotz gleicher Bestrahlungsbedingungen merklich gegen das UV. verschoben. Auch die den relativen Dichroismus wiedergebende Kurve (Kurve 3, Fig. 9b) ist gegenüber der entsprechenden Kurve von Figur 8b stark verändert. Wir stellen einen sehr starken negativen Dichroismus im Bereiche des cis-peak und einen starken Abfall, aber ohne Vorzeichenumkehr beim Übergang nach der im Sichtbaren liegenden Hauptbande und nach der im UV. liegenden dritten Absorptionsbande fest.

$\beta$ ) Bestrahlung mit monochromatischem, der Wellenlänge des cis-peak entsprechendem Licht. Stellen derselben Folie, welche im vorangehenden Versuch vor der Strahlung geschützt waren, wurden während 64 Stunden mit Hg-Licht bestrahlt, unter Verwendung eines UV.-Lichtfilters, dessen Durchlässigkeitsgrenzen in den Figuren 10a und 10b durch senkrechte Linien und Schraffierung des durchgelassenen Spektralbereichs angedeutet sind. Die Kurve  $E_{\text{bestr.}}/E_{\text{unbestr.}}$  (Kurve 4 in Fig. 10a oben) zeigt,

<sup>1)</sup> In weiteren Versuchen konnte durch Auskristallisation der trans-Isomeren eine relative Anreicherung der cis-Isomeren in der Substanz und damit ein noch höherer cis-peak erhalten werden; doch war es nicht möglich, diese Substanz in eine Polystyrolfolie überzuführen. Es zeigte sich nämlich, dass die cis-Bande fast vollständig verloren ging, wenn die Isomeren zur Auskristallisation gebracht wurden oder wenn die Mutterlauge, selbst unter sehr vorsichtigen Bedingungen, bei 0° im Vakuum eingedampft wurde.

dass die Folie sowohl im Gebiet der Hauptbande als auch im Gebiet der cis-Bande merklich, im Gebiet der cis-Bande allerdings etwas stärker als im Gebiet der Hauptbande, ausgebleicht wurde.

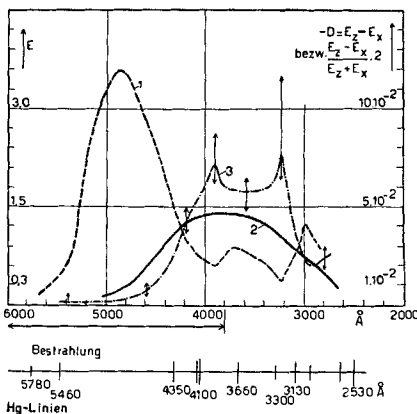
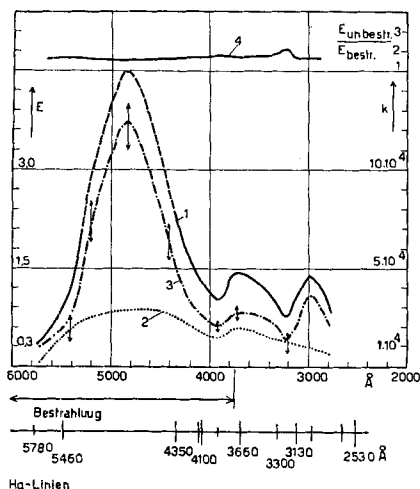


Fig. 9a, b.

Lycopin mit „cis-peak“. Bestrahlung mit sichtbarem Licht (Hg-Lampe mit UV.-Filter). Der für die Bestrahlung verwendete Spektralbereich ist durch einen Doppelpfeil unterhalb der Figur angedeutet; ebenso ist die Lage der Hauptlinien der Quecksilberlampe unterhalb der Figur eingetragen.

## 9a.

Kurve 1: Extinktion der Folie vor der Bestrahlung (Ordinate links) sowie molekularer Absorptionskoeffizient der Gleichgewichtsmischung in Polystyrol (Ordinate rechts) in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Abszisse). Kurve 2 (punktiert): Differenz  $E_{\text{unbestr.}} - E_{\text{bestr.}}$ , d. h. die durch die Bestrahlung bewirkte Änderung der Extinktion (Ordinate links). Kurve 3 (strichpunktiert): Beobachtete Extinktion nach der Bestrahlung (Ordinate links). Kurve 4:  $E_{\text{unbestr.}}/E_{\text{bestr.}}$  (Ordinate oben rechts).

## 9b.

Kurve 1 (gestrichelt): Beobachtete Extinktion der Folie nach der Bestrahlung (Ordinate links) (entspricht Kurve 3 (Fig. 9a)). Kurve 2 (ausgezogen): Absoluter Dichroismus  $E_z - E_x$  (Ordinate rechts). Kurve 3 (strichpunktiert): Relativer Dichroismus.

Das Maximum des absoluten Dichroismus (Kurve 2 von Fig. 10b) liegt bei  $\lambda = 3600 \text{ Å}$ : es ist um  $100 \text{ Å}$  gegenüber dem Absorptionsmaximum des cis-peak ( $3700 \text{ Å}$ ) nach dem Kurzwelligen verschoben. Im Bereich der Hauptbande (im Sichtbaren) sinkt sowohl der absolute als auch der relative Dichroismus rasch auf Null ab. Eine Umkehrung im Vorzeichen des Dichroismus wird nirgends beobachtet.

Bestrahlung mit grünem Licht. Sie ergab weder einen messbaren Dichroismus noch eine messbare Ausbleichung.

δ) Bestrahlung mit gelbem Licht. Zwei weitere, während der vorigen Versuche im Dunkeln gehaltene Stellen derselben Folie wurden mit einer Philora-Quecksilberlampe als Lichtquelle und unter Zwischenschaltung einer  $1 \text{ cm}$  langen Schicht einer  $10^{-3}$  molaren  $\text{K}_2\text{CO}_4$ -Lösung mit (polarisiertem) gelbem Licht während  $441$  Stunden bestrahlt. Der von diesem Lichtfilter durchgelassene Spektralbereich ist neben den

weiteren bei dieser Bestrahlung bewirkten Versuchsergebnissen in den Figuren 11a und 11b eingetragen. Das Maximum des absoluten Dichroismus liegt mit  $D_{\max} = 3,7 \cdot 10^{-2}$  bei 4100 – 4200 Å, also ungefähr am kurzwelligen Ende des vom Lichtfilter durchgelassenen Spektralbereichs; der relative Dichroismus besitzt sein Maximum ( $3,9 \cdot 10^{-2}$ ) bei 3940 Å.

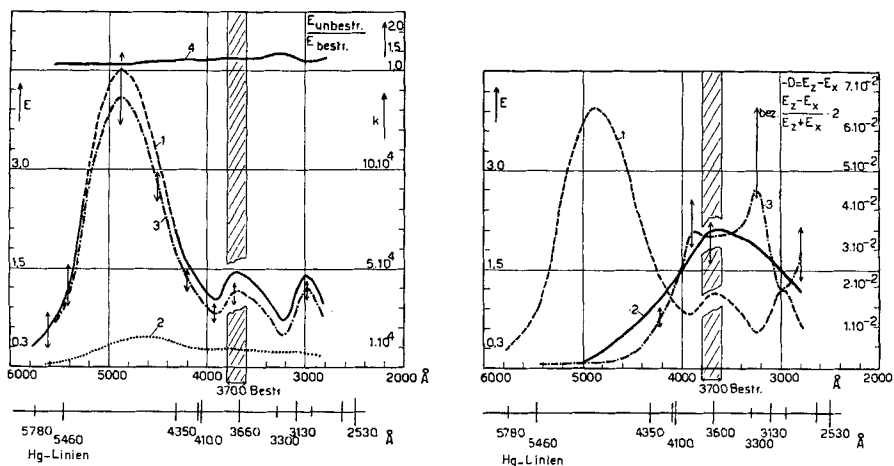


Fig. 10a, b.

Lycopin mit „cis-peak“. Monochromatische Bestrahlung,  $\lambda = 3700$  Å. Der für die Bestrahlung verwendete Spektralbereich ist durch Schraffierung des vom Filter durchgelassenen Spektralgebietes angedeutet. Ebenso ist die Lage der Hauptlinien der Quecksilberlampe unterhalb der Figur eingetragen.

10a.

Kurve 1: Extinktion der Folie vor der Bestrahlung (Ordinate links) sowie molekularer Absorptionskoeffizient  $k$  der Gleichgewichtsmischung in Polystyrol (Ordinate rechts) in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Abszisse). Kurve 2 (punktirt): Differenz  $E_{\text{unbest.}} - E_{\text{best.}}$ , d. h. die durch die Bestrahlung bewirkte Änderung der Extinktion (Ordinate links). Kurve 3 (strichpunktirt): Beobachtete Extinktion nach der Bestrahlung (Ordinate links). Kurve 4:  $E_{\text{unbest.}}/E_{\text{best.}}$  (Ordinate oben rechts).

10b.

Kurve 1 (gestrichelt): Extinktion der Folie nach der Bestrahlung (Ordinate links); identisch mit Kurve 3 von Fig. 10a. Kurve 2 (ausgezogen): Absoluter Dichroismus. Kurve 3 (strichpunktirt): Relativer Dichroismus.

Nach Figur 11b findet bei etwa 3000 Å ein Wechsel im Vorzeichen des Dichroismus statt, indem unterhalb dieser Wellenlänge ein schwach positiver Dichroismus beobachtet wurde. Um vor einer Täuschung durch Messfehler sicher zu sein, wurde die Bestrahlung fortgesetzt, mit dem Ergebnis, dass nach einer Bestrahlungsdauer von insgesamt 730 Stunden ein deutlicher positiver Dichroismus unterhalb 3000 Å festgestellt wurde. Wir vermuten, dass der in diesem Spektralbereich auftretende positive Dichroismus durch das Zerfallsprodukt, welches sich bei der photochemischen Zersetzung des Lycopins bildet, hervorgerufen wird. Wenn die Längsachsen der bei der Bestrahlung vorzugsweise umgesetzten Lycopinmolekeln in der x-Richtung orientiert sind, wenn ferner bei der Bestrahlung kürzere Polyenmolekeln entstehen, deren langwelligste Absorptionsbande unterhalb 3500 Å liegt und wenn bei der photochemischen Umsetzung das Molekelgerüst, welches im festen Polystyrol eingebettet ist, liegen bleibt, ist die Längsachse der Molekel-

bruchstücke und damit das Streumoment der unterhalb 3000 Å liegenden langwelligsten Absorptionsbande der Bruchstücke ebenfalls in der x-Richtung orientiert. In solchem Falle ist tatsächlich zu erwarten, dass in diesem Spektralgebiet  $E_x > E_z$  wird.

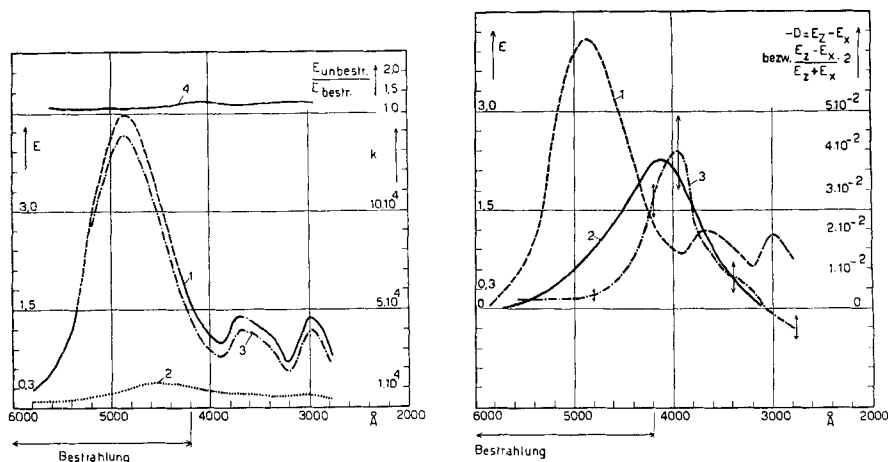


Fig. 11a, b.

Lycopin mit „cis-peak“. Bestrahlung während 441 Stunden mit gelbem Licht (Hg-Lampe mit  $K_2CrO_4$ -Filter). Der für die Bestrahlung verwendete Spektralbereich ist durch einen Doppelpfeil unterhalb der Figur angedeutet.

11a.

Kurve 1: Extinktion der Folie vor der Bestrahlung (Ordinate links) sowie molekularer Absorptionskoeffizient  $k$  der Gleichgewichtsmischung in Polystyrol (Ordinate rechts) in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Abszisse). Kurve 2 (punktiert): Differenz  $E_{unbest.} - E_{best.}$ , d. h. die durch die Bestrahlung bewirkte Änderung der Extinktion (Ordinate links). Kurve 3 (strichpunktiert): Beobachtete Extinktion nach der Bestrahlung (Ordinate links). Kurve 4:  $E_{unbest.}/E_{best.}$  (Ordinate oben rechts).

11b.

Kurve 1 (gestrichelt): Extinktion der Folie nach der Bestrahlung (Ordinate links); identisch mit Kurve 3 von Fig. 11a. Kurve 2 (ausgezogen): Absoluter Dichroismus. Kurve 3 (strichpunktiert): Relativer Dichroismus.

#### 4. Haltbarkeit des Photodichroismus; obere Grenze der Diffusionskonstanten von Carotinmolekeln in festem Polystyrol.

Es ist sicher, dass der an den Folien durch eine Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht hervorbrachte Photodichroismus wesentlich mit darauf zurückzuführen ist, dass das Molekelgerüst der Carotinoide im lösungsmittelfreien Polystyrol festliegt. Tatsächlich ist es unmöglich, dass der Dichroismus bestehen bliebe, wenn die Molekelachse Drehbewegungen im Einbettungsmedium ausführen könnte. Nun ist es bekannt, dass beispielsweise Benzol in festem Polystyrol rasch aufgenommen wird, eine Tatsache, die nur dadurch zu erklären

ist, dass Benzolmolekel in festem Polystyrol mit erheblicher Geschwindigkeit diffundieren. Es ist daher eine quantitative Frage, wie rasch Carotinmolekel, deren Molgewicht etwa 7mal grösser als das des Benzols ist, im festen Polystyrol diffundieren oder rotieren.

Die letztere Frage können wir offenbar dadurch beantworten, dass wir die Zeit feststellen, innerhalb deren ein an der Folie erzeugter Photodichroismus verschwindet. Die bestrahlte Folie wurde daher während Wochen und Monaten aufbewahrt und deren optisches Verhalten in passenden Zeitabständen festgestellt. Es zeigte sich, dass bei Zimmertemperatur an der Luft allmählich eine Ausbleichung, wahrscheinlich durch Oxydation des Carotinoids, erfolgt, allerdings viel langsamer als beispielsweise beim Stehen einer benzolischen Carotinoidlösung. In der Erwägung, dass bei der teilweisen Oxydation des Carotinoids durch Luftsauerstoff der Orientierungsgrad der durch den Sauerstoff nicht angegriffenen Molekeln unverändert bleibt, erhalten wir eine durch die oxydative Ausbleichung nicht gestörte Bestimmung der Rotationsbeweglichkeit der Carotinmolekel im Polystyrol, wenn wir anstatt des absoluten den relativen Dichroismus feststellen.

An der im vorigen unter a),  $\alpha$ ) beschriebenen Versuchsfolie (mit  $\beta$ -Carotin ohne cis-peak, monochromatische Bestrahlung mit  $\lambda = 4340 \text{ \AA}$ ) wurde für die Wellenlänge  $\lambda = 4340 \text{ \AA}$  nach Verlauf von 100 Tagen ein Abfall der Extinktion auf ein Drittel des ursprünglichen Wertes (von 3,3 auf 1,1) und gleichzeitig ein Abfall des Dichroismus auf den 1/2,3ten Teil (von  $2,32 \cdot 10^{-2}$  auf  $1,02 \cdot 10^{-2}$ ) festgestellt. Bei der mit weissem Licht bestrahlten Stelle derselben Folie fiel der Dichroismus von  $2,53 \cdot 10^{-2}$  auf  $1,16 \cdot 10^{-2}$ , also ebenfalls auf den 1/2,3ten Teil des anfänglichen Wertes ab. An derselben Folie wurde auch später, nachdem sie 6 Monate lang unter  $\text{CO}_2$  aufbewahrt worden war, ein unveränderter relativer Dichroismus gefunden.

Bei der unter b) beschriebenen, mit Neo- $\beta$ -Carotin U angefärbten Folie nahm bei Aufbewahrung unter  $\text{CO}_2$  innerhalb von 64 Tagen sowohl die Extinktion als auch der absolute Dichroismus je auf den 1/1,7ten Teil des ursprünglichen Wertes ab, die Extinktion von 1,55 auf 0,9, der absolute Dichroismus von  $2,52 \cdot 10^{-2}$  auf  $1,56 \cdot 10^{-2}$ . Der relative Dichroismus blieb somit konstant.

Bei der unter c) beschriebenen, mit Lycopin angefärbten Folie nahm bei Aufbewahrung bei Zimmertemperatur während 65 Tagen die Extinktion für  $\lambda = 4500 \text{ \AA}$  von 1,33 auf 0,85, also auf den 1/1,4ten Teil des ursprünglichen Wertes, der Dichroismus gleichzeitig von  $1,89 \cdot 10^{-2}$  auf  $1,26 \cdot 10^{-2}$ , also ebenfalls auf den 1/1,4ten Teil des Anfangswertes ab.

In allen diesen Fällen blieb somit der relative Dichroismus innerhalb der Fehlergrenze unverändert. Wir legen daher der folgenden Abschätzung die Feststellung zugrunde, dass innerhalb von 6 Monaten eine Abnahme des relativen Dichroismus um höchstens 10% stattgefunden haben kann. Unter der weiteren Annahme dass der Abfall des relativen Dichroismus nach dem Gesetz einer monomolekularen Reaktion exponentiell mit einer Geschwindigkeitskonstante  $k_g$  erfolgt, so gilt für den relativen Dichroismus  $D_{\text{rel}}$  zur Zeit  $t$

$$D_{\text{rel}} = D_{\text{rel}, 0} e^{-k_g t}$$

und hieraus auf Grund der soeben gemachten Zahlenangaben

$$k_g \cdot 180 < 0,1$$

und

$$k_g \leq \frac{0,1}{180} \text{ d}^{-1} \quad \text{oder} \quad k_g \leq 6,5 \cdot 10^{-9} \text{ sec}^{-1}. \quad (9)$$

Falls wir die Abnahme des Dichroismus durch eine Richtungsänderung der Längsachse der Carotinoidmolekeln deuten, so ist, wenn  $D_{\text{rot}}$  die Rotationsdiffusionskonstante der Molekel um eine zur Längsachse senkrechte Drehachse bedeutet

$$k_g = D_{\text{rot}} \quad (10)$$

und die Zeit  $\tau_{\text{rot}}$ , innerhalb deren die Molekel durch *Brown'sche* Bewegung eine Rotation um einen Winkel  $\Delta = 1/\sqrt{2}$  (gleich  $1/\sqrt{2} \cdot 360/2\pi = 80^\circ$ ) ausführt, gleich

$$\tau_{\text{rot}} = \frac{\Delta^2}{2 D_{\text{rot}}} = \frac{1}{D_{\text{rot}}}. \quad (11)$$

Bei Beachtung von (9) und (10) wird  $\tau_{\text{rot}}$  für eine Carotinoidmolekel in festem Polystyrol:

$$\tau_{\text{rot}} \geq 1,5 \cdot 10^8 \text{ sec} = 3 \text{ a}. \quad (12)$$

Es dauert also mindestens drei Jahre, bis sich eine in festem Polystyrol eingebettete Carotinoidmolekel mit ihrer Längsachse um ungefähr  $90^\circ$  gedreht hat.

Wir können diese Angabe zu einer Abschätzung der möglichen Translationsdiffusionskonstante  $D_{\text{trans}}$  einer Carotinoidmolekel im festen Polystyrol verwenden: Wenn  $L$  die Länge der Molekel in der all-trans-Konfiguration (Formel II) bedeutet, so ist mit einer Drehung der Längsachse der Molekel um ungefähr  $90^\circ$  eine Verschiebung der Fadenenden um eine Strecke von der ungefähren Grösse  $L/2$  verbunden; die hierfür benötigte Zeit war durch (12) gegeben. Nehmen wir an, dass die Zeit, welche der Faden benötigt, um eine Strecke der Grösse  $L/2$  durch Translation in einer bestimmten Richtung zurückzulegen, von etwa derselben Grösse, also ungefähr gleich  $\tau_{\text{rot}}$  ist, und berücksichtigen wir, dass die für die Zurücklegung einer Strecke  $x$  durch Translation benötigte Zeit  $\tau$  mit der Translationsdiffusionskonstante  $D_{\text{trans}}$  durch die Beziehung

$$\tau = \frac{x^2}{2 D_{\text{trans}}} \quad (13)$$

verknüpft ist, so ergibt sich durch Einsetzen von  $x = L/2$  und  $\tau = \tau_{\text{rot}}$

$$D_{\text{trans}} = \frac{x^2}{2 \tau} = \frac{L^2}{8 \tau_{\text{rot}}} = \frac{L^2}{8} D_{\text{rot}} = \frac{L^2}{8} k_g$$

und durch Einsetzen des für Carotinoide gültigen Wertes  $L = 3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ , sowie des Zahlenwertes aus (9)

$$D_{\text{trans}} \leq 7,3 \cdot 10^{-23}, \quad \text{für Carotinoide in Polystyrol bei } 20^\circ \text{ C}. \quad (14)$$

Wir betonen, dass diese Kleinheit der Rotations- und Translationsdiffusionskonstanten der Carotinoide in Polystyrol nicht ganz

selbstverständlich ist. Nach Beobachtungen von *H. Fehr*<sup>1)</sup> gilt bei derselben Temperatur im selben Polystyrol für p-Nitrosodimethylanilin.

$$\left. \begin{array}{l} D_{\text{trans}} \simeq 4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \\ D_{\text{rot}} \simeq 0,3 \text{ sec}^{-1} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{für p-Nitrosodimethylanilin} \\ \text{in Polystyrol bei } 20^\circ \text{ C} \end{array}$$

Nach diesen Beobachtungen bewirkt eine Steigerung des Molekulargewichts der diffundierenden Substanz von  $M = 150$  (p-Nitrosodimethylanilin) auf 536 (Carotin) eine Erniedrigung der Translationsdiffusionskonstante um etwa 7 Zehner-Potenzen. Wir können auch sagen, dass das Einbettungsmedium Polystyrol der Translation von Molekeln einen mit steigendem Molgewicht des zu transportierenden Stoffes sehr stark ansteigenden viskosen Widerstand entgegensetzt. Wir bemerken, dass das Einbettungsmedium Polystyrol in dieser Beziehung nicht allein steht. Ähnliche Effekte sind auch bei Messungen der Diffusionskonstante in Kautschuk beobachtet worden<sup>2)3)4)</sup>. Es ist der ungefähr exponentielle Anstieg des Translationswiderstandes mit dem Molgewicht des zu transportierenden Stoffes eine allgemeine und charakteristische Eigenschaft hochpolymerer Medien, welche ihrerseits mit dem besonderen mechanisch-elastischen Verhalten dieser Stoffe bzw. mit deren Relaxationszeitspektrum auf das engste zusammenhängt<sup>5)</sup>.

### 5. Abhängigkeit des Absorptionsspektrums der Carotinoide vom Einbettungsmedium.

In Fig 12 ist das Absorptionsspektrum von Lycopin mit cis-peak (Gleichgewichtsmischung der Isomeren, wie sie beim Sieden einer benzolischen Lycopinlösung erhalten wird), in Hexan einerseits, in Polystyrol anderseits wiedergegeben. Man erkennt, dass die Hauptabsorptionsbande bei der Lösung in Hexan in 3 Einzelbanden aufgeteilt ist und dass diese Unterteilung beim Übergang zur Lösung in festem Polystyrol verschwindet. Ausserdem findet beim Übergang vom Hexan zum Polystyrol eine Verschiebung der Hauptbande um etwa 200 Å und eine etwas kleinere Verschiebung des cis-peak nach dem Langwelligen statt. Die Verschiebung nach dem Langwelligen findet ungefähr in demselben Umfang bereits beim Übergang von Hexan zu Benzol statt; dagegen bleibt die Unterteilung der Hauptbande in benzolischer Lösung erhalten; sie verschwindet erst, wenn festes Polystyrol als Einbettungsmedium gewählt wird. Das Verschwinden einer Unterteilung der Hauptbande beim Übergang zum festen Einbettungsmedium dürfte bedeuten, dass die Valenz- und Knickschwingungen in der Carotinoidmolekel, welche zur Unterteilung der Hauptbande Anlass geben, im festen Medium nicht mehr eine Angelegenheit der Carotinoidmolekel allein darstellen, sondern durch die starken Bindungen der Molekelteile an das Einbettungsmedium in

<sup>1)</sup> *H. Fehr*, Diss. Basel 1950.

<sup>2)</sup> *W. Kuhn, H. Suhr & K. Ryffel*, *Helv. phys. acta* **14**, 497 (1941).

<sup>3)</sup> *J. Haegel*, *Helv.* **27**, 1669 (1944).

<sup>4)</sup> *F. Grün*, *Exper.* **3**, 490 (1947).

<sup>5)</sup> *W. Kuhn*, *Makromolek. Ch.* **6**, 224 (1951).



einer von Ort zu Ort veränderlichen Weise beeinflusst werden. Das Verschwinden der Unterteilung der Hauptbande wäre demnach ein Effekt, der mit der Druckverbreiterung von Spektrallinien in einem Dampf durch Fremdgase verglichen werden kann. Es ist indessen wahrscheinlich, dass die durch die Wechselwirkung mit dem festen Einbettungsmedium bewirkte Verbreiterung der Banden nicht grösser ist als eben ausreichend, um die in Hexan- oder Benzollösung zu beobachtende Unterteilung der Hauptbande zu verwischen.

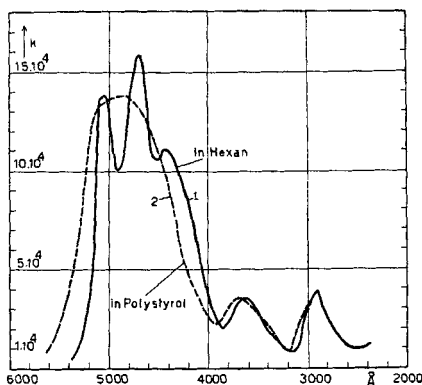


Fig. 12.

Absorptionsspektrum von Lycopin (Gleichgewichtsmischung der cis-trans-Isomeren),  
Kurve 1 in Hexan, Kurve 2 in Polystyrol.

Darauf deutet einerseits die Tatsache, dass die Hauptbande im ganzen beim Übergang vom Hexan zum festen Polystyrol keine merkliche Verbreiterung erfährt und anderseits das Ergebnis der im folgenden Abschnitt zu besprechenden Messung der Quantenausbeute bei Bestrahlung eines Carotinoids mit Licht von verschiedenen, in die Hauptbande fallenden Wellenlängen. Wir werden nämlich sehr grosse Unterschiede der Quantenausbeute innerhalb der Hauptbande feststellen und diese Unterschiede würden fehlen, wenn jede im Spektrum der Molekel auftretende Linie eine Art Druckverbreiterung, die so gross wie die Breite der Hauptbande ist, erfahren würde.

## 6. Quantenausbeute.

Mit Carotinoiden angefärbte Polystyrolfolien werden, wenn sie dem Licht einer Quecksilberlampe ausgesetzt werden, bei genügend langer Bestrahlung völlig ausgebleicht. Es liegen Anzeichen dafür vor, dass als Zersetzungsprodukte Polyene, welche eine kleinere Zahl konjugierter Doppelbindungen besitzen und erst unterhalb 3000 Å absorbieren, als Reaktionsprodukte auftreten (vgl. das im Anschluss an Fig. 11b Gesagte). Nach Formel (1) liegt die langwelligste Absorptionsbande eines Polyens, welches 4 konjugierte Doppelbindungen enthält, bei  $\lambda = 3100 \text{ Å}$ .

Um eine genauere Aussage über die photochemische Empfindlichkeit von in festem Polystyrol gelöstem Lycopin gegen Licht verschiedener Wellenlänge zu bekommen, wurde in einigen Versuchen ausser der Ausbleichung die von der Substanz aufgenommene Lichtenergie mit Hilfe einer Thermosäule gemessen. Bei Verwendung einer 1000-Watt-Glühlampe als Lichtquelle und Einschaltung einer 1 cm langen Schicht einer  $10^{-2}$  molaren Lösung von  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  als Lichtfilter betrug die auf die Folie auftreffende Lichtenergie  $3,9 \cdot 10^7 \text{ Erg cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ ; hiervon wurden 10 %, also  $3,9 \cdot 10^6 \text{ Erg cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$  absorbiert. Im Laufe von 1000 Stunden wurde ein eben messbarer Dichroismus (mit Maximum  $D_{\text{max}} = 0,5 \cdot 10^{-2}$  bei 4300 Å) beobachtet; dementsprechend war die Ausbleichung kaum messbar. Die von dieser Bestrahlung bewirkten Effekte rühren von dem vom Filter noch durchgelassenen geringen Anteil an blauem Licht her (die Durchlässigkeit des Filters für  $\lambda = 4300 \text{ Å}$  beträgt ungefähr  $10^{-3}$ ). Bei Verwendung derselben Lampe und einer 3 cm dicken Schicht einer  $10^{-1}$  molaren Lösung von  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  wurde bei 1000 Std. dauernder Bestrahlung keine Spur eines Dichroismus und keine Spur einer Ausbleichung festgestellt. Dieser letztere Filter absorbiert alles Licht, dessen Wellenlänge kürzer als 4700 Å ist. Man beachtet, dass das Maximum der Hauptbande bei 4800 Å liegt und dass somit Licht, welches dem Maximum der Hauptbande entspricht, für die Hervorrufung einer Ausbleichung und eines Photodichroismus ganz unwirksam ist.

Bei der angegebenen Versuchsdauer von 1000 Std. wurden in dem Versuch mit 1 cm  $10^{-2}$ -molarer  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung als Filter insgesamt  $1,4 \cdot 10^{13} \text{ Erg cm}^{-2}$  absorbiert. Die durch die Strahlung hervorgerufene Erniedrigung der Extinktion betrug höchstens 5 %. Nach den unter d) gemachten Angaben war bei dieser Folie  $C \cdot d = 3 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l} \cdot \text{cm}$  oder  $3 \cdot 10^{-8} \text{ Mol cm}^{-2}$ , was  $1,8 \cdot 10^{16}$  Einzelmolekeln pro  $\text{cm}^2$  entspricht. Wenn hiervon 5 %, also  $9 \cdot 10^{14}$  Molekeln umgesetzt wurden, so berechnet sich die für die Umsetzung einer Molekel in der Folie absorbierte Lichtenergie zu  $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ Erg}$ . Für  $\lambda = 5000 \text{ Å}$  beträgt die Energie eines Lichtquants  $h\nu = 6,57 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{-10} / 5 \cdot 10^{-5} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ Erg}$ . Man stellt somit fest, dass die Zahl der Lichtquanten, welche für die Umsetzung einer Carotinmolekel benötigt werden, bei dem Versuch mit  $10^{-2}$ -molarer  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung als Filter, durchschnittlich gleich ist  $1,5 \cdot 10^{-2} / 4 \cdot 10^{-12} = 3,7 \cdot 10^9$  Lichtquanten pro Molekel. Beim entsprechenden Versuch mit 0,1-n.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung als Filter, bei welchem das dem Absorptionsmaximum der Hauptbande entsprechende Licht praktisch ungeschwächt durchgelassen wird, ist die Quantenausbeute mindestens um einen Faktor 10 oder 30 geringer, also von der Grössenordnung  $10^{-11}$  umgesetzte Molekeln pro Lichtquant.

Bei Bestrahlung derselben Folie mit Hg-Licht, aus welchem das Ultraviolette durch eine 1 cm dicke Schicht einer 1-proz. Chininsulfatlösung in Wasser absorbiert worden war, war die auf die Folie auf-

treffende Intensität  $1,4 \cdot 10^6$  Erg  $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$ ; 24% hiervon, also  $3,3 \cdot 10^5$  Erg  $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$  wurden absorbiert. Bei einer Bestrahlungsdauer von 34 h wurde eine Abnahme der Extinktion um 18% beobachtet, was einer Umsetzung von  $1,8 \cdot 10^{16} \cdot 0,18$  Molekeln entspricht und einem Energieverbrauch von  $1,2 \cdot 10^{-5}$  Erg/Molekel, entsprechend  $3 \cdot 10^6$  Lichtquanten/Molekel.

Wir stellen fest, dass die Quantenausbeute bei diesem Versuch (1% Chininsulfat als Filter, Absorption aller Wellenlängen unterhalb 3800 Å) etwa 1000mal grösser ist als die beim Versuch mit  $10^{-2}$ -molarer  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung (Absorption aller Wellenlängen unterhalb 4300 Å). Diese Messungen zeigen in eindeutiger Weise, dass die photochemische Empfindlichkeit im Gebiete des Maximums der Hauptabsorptionsbande mindestens um einen Faktor  $10^3$ , wahrscheinlich aber um einen Faktor  $10^6$  oder mehr, kleiner als im kurzwelligen Gebiete ist, dass also die Molekel praktisch genommen nur gegen Licht, dessen Wellenlänge dem kurzwelligen Teil der Hauptbande, sowie dem cis-peak entspricht, empfindlich ist. Die Tatsache, dass indessen nicht der cis-peak allein für die photochemische Empfindlichkeit verantwortlich gemacht werden kann, geht daraus hervor, dass auch  $\beta$ -Carotin, welches überhaupt keinen cis-peak besitzt, mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 4340 Å ausgebleicht und dichroitisch gemacht werden kann.

Die Feststellung, dass die Lichtempfindlichkeit der Carotinoide innerhalb der Hauptbande nicht konstant ist, sondern nach dem Ultraviolett hin rasch zunimmt, muss wahrscheinlich als Erklärung für die Tatsache angesehen werden, dass das absolute Maximum des Dichroismus bei Wellenlängen liegt, die etwas kürzer sind als die Wellenlängen des für die Hervorrufung des Dichroismus verwendeten Lichtes: durch die Wellenlänge  $\lambda_1$  werden vorzugsweise diejenigen Molekeln ausgebleicht, deren eigentliches Absorptionsmaximum bei  $\lambda_2$ , etwas unterhalb  $\lambda_1$  liegt und welche die Wellenlänge  $\lambda_1$  deswegen absorbieren, weil das langwellige Ende der bei  $\lambda_2$  liegenden Bande infolge endlicher Breite auch bei  $\lambda_1$  noch eine merkliche Absorption liefert, jedoch verbunden mit der für  $\lambda_2$  charakteristischen höheren Quantenempfindlichkeit.

Wir haben erwähnt, dass nach den Untersuchungen von Zechmeister und Mitarbeitern bei Bestrahlung von Carotinidlösungen in Benzol oder Hexan mit sichtbarem Licht eine Überführung der all-trans-Molekel in Molekel mit teilweisen cis-Konfigurationen bewirkt werden kann. Genauere Messungen über die Anzahl von Lichtquanten, welche für die Erzielung einer einzelnen Konfigurationsänderung absorbiert werden müssen, sind uns nicht bekannt; doch zeigt schon ein oberflächlicher Vergleich der Versuchsbedingungen, dass die Anzahl der Lichtquanten, welche von einer Carotinoidmolekel absorbiert werden müssen, damit eine einzelne cis-trans-Umwandlung zustande

kommt, viel kleiner ist als die Zahl der für die Ausbleichung im Mittel benötigten Lichtquanten.

Bei der durch Licht der Wellenlänge  $\lambda = 3130$  bewirkten Umwandlung von trans-Stilben in cis-Stilben in Hexanlösung ist die Quantenausbeute nahezu gleich <sup>1)</sup>. Es ist wahrscheinlich, dass die cis-trans-Umwandlung bei den Carotinoiden auch bereits durch Licht bewirkt werden kann, dessen Wellenlänge ungefähr dem Maximum der Hauptbande entspricht, eine Wellenlänge, bei der eine photochemische Ausbleichung überhaupt nicht mehr stattfindet.

An den Lösungen von Carotinoiden in festem Polystyrol haben wir eine solche cis-trans-Umwandlung bei kleiner Wellenlänge feststellen können. Die Erklärung hierfür beruht offensichtlich darauf, dass mit der cis-trans-Umwandlung eine erhebliche räumliche Verlagerung von Teilen des Molekelgerüsts verbunden ist und dass eine solche Verlagerung im festen Polystyrol als Einbettungsmedium nicht erfolgen kann. Es ist interessant, dass somit eine photochemische Reaktion, die an sich mit guter Quantenausbeute verlaufen würde, dadurch verhindert wird, dass die Molekelteile durch das Einbettungsmedium in ihrer gegenseitigen Lage festgehalten werden, und es ist ebenso interessant, dass die Festhaltung der Molekelteile im Einbettungsmedium gleichzeitig eine andere photochemische Reaktion, nämlich die Ausbleichung, nicht verhindert und dass auch die Ausbleichung durch Sauerstoffeinwirkung im festen Medium mit merklicher Geschwindigkeit vor sich geht. Offenbar sind grosse Unterschiede vorhanden in der momentanen Lageänderung von Molekelgerüstteilen, welche bei der cis-trans-Umwandlung einerseits, der photochemischen Ausbleichung und der Oxydation durch Sauerstoff andererseits erforderlich sind.

Wie bei Auseinandersetzung der Problemstellung beschrieben wurde, sind die Versuche in der Absicht durchgeführt worden, Aufschluss über die Orientierung des Streumoments in der Molekel für die Hauptbande der Carotinoide einerseits, im „cis-peak“ andererseits zu erhalten. Die Versuche zeigen mit aller Deutlichkeit, dass die auf Grund theoretischer Vorstellung gehegte Erwartung, der durch Bestrahlung einer Folie erzeugte Dichroismus würde beim Übergang von der Hauptbande zum „cis-peak“ sein Vorzeichen wechseln, in keinem Falle bestätigt wurde (siehe die Fig. 5—11). Es hat dies zur Folge, dass die Diskussion hinsichtlich der Beschaffenheit des Streumoments zu Aussagen führen wird, welche, wenigstens teilweise, in der ursprünglichen Fragestellung nicht vorgesehen waren. Diese Folgerungen sollen in dem nachstehenden zweiten Teil der Arbeit gezogen werden.

<sup>1)</sup> A. Smakula, Z. physikal. Ch. (B) **25**, 90 (1934).

## Zusammenfassung.

Um die Orientierung des Streumomentes, welches verschiedenen Teilen des Absorptionsspektrums von Carotinoiden zukommt, relativ zum Molekelgerüst zu vergleichen, werden Carotinoide, welche in Folien von festem Polystyrol molekular verteilt sind, mit linear polarisiertem Licht verschiedener Wellenlänge bestrahlt, und es wird der durch die Bestrahlung hervorgerufene Photodichroismus im gesamten Sichtbaren und im nahen Ultraviolett in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessen.

Als Versuchssubstanz werden  $\beta$ -Carotin, Neo- $\beta$ -Carotin U, Lycopin und eine durch Erwärmung einer Lycopinlösung in Benzol erhaltene Gleichgewichtsmischung von (nach *Zechmeister*) entstehenden cis- und trans-Isomeren des Lycopins verwendet.

Zur Erzeugung des Photodichroismus wurde monochromatisches Licht verschiedener Wellenlänge, sowie mit Hilfe von Lichtfiltern gewonnenes, einzelne Spektralbereiche enthaltendes Licht verwendet. Durch die Bestrahlung werden diejenigen Molekeln, bei welchen das für die Farbe des Erregungslichtes vorhandene Streumoment parallel oder annähernd parallel zur Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors des Erregungslichtes liegt, bevorzugt ausgebleicht.

Die photochemische Empfindlichkeit ist je nach der Wellenlänge des verwendeten Lichtes sehr verschieden. Die Anzahl von Lichtquanten, welche benötigt werden, um eine Carotinoidmolekel auszubleichen, beträgt für die Wellenlänge  $\lambda = 5000 \text{ \AA}$  wahrscheinlich mehr als  $10^{12}$ , für  $\lambda = 4340$  ungefähr  $10^9$  und für  $\lambda = 3900 \text{ \AA}$  etwa  $10^6$ .

Der durch die Ausbleichung bevorzugt orientierter Carotinmolekeln hervorgebrachte Dichroismus bleibt bei Raumtemperatur während vielen Monaten unverändert. Die Zeit, welche eine in festem Polystyrol eingebettete Carotinmolekel benötigt, um im Einbettungsmedium eine Drehung um  $90^\circ$  auszuführen, beträgt hiernach mindestens 3 Jahre.

Die Abhängigkeit des absoluten und relativen, durch die Bestrahlung erzeugten Dichroismus von der Wellenlänge unterscheidet sich in wichtigen Punkten von dem Verlaufe, der auf Grund theoretischer Vorstellungen über das Schwingungsbild der Carotinoid-Absorptionsbanden erwartet wurde. Die Diskussion dieser Ergebnisse ist Gegenstand des nachstehenden II. Teils der Arbeit.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel.

---