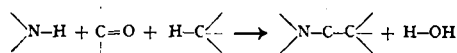
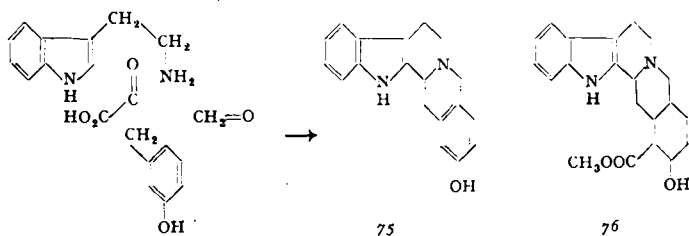


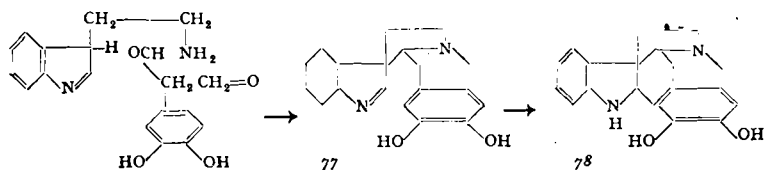
was auch im folgenden beachtet werden soll, nicht nur an die Aminosäuren selbst zu denken, sondern auch an ihre biologischen Abbau- und Aufbaustufen sowie ihre Dehydrierungsprodukte. Das wichtigste Syntheseprinzip unter physiologischen Bedingungen ist anscheinend die Kondensation von Amino- und Carbonyl-Gruppe (aus diesen beiden zunächst das α -Amino-carbinol) mit „nucleophilen“ Zentren:



Dieses Prinzip liegt auch der von G. Hahn⁷³⁾ untersuchten Vereinigung von Tryptamin, m-Oxy-phenyl-brenztraubensäure und Formaldehyd in wäßriger Lösung zu 75, dem Grundgerüst des Alkaloids Yohimbin (76), zugrunde. R. B. Woodward⁷⁴⁾ zeigte kürzlich in einer geistreichen Diskussion, daß man das Strychnin-Gerüst aus nahezu dem gleichen Satz von drei Bausteinen, die auf die Aminosäuren Tryptophan, 3,4-Dioxy-phenyl-alanin und Glycin zurückgehen, herleiten kann. Wenn man in die erste Aminocarbonol-Kondensation – dieser Reaktionstyp entspricht der Mannich-Kondensation – nicht die

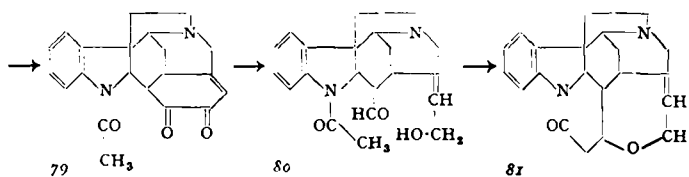


α -, sondern die β -Stellung des Indol-Kerns einbezieht, dann führt eine analoge Reaktionsfolge zu 77. Die Möglichkeit einer solchen β -Reaktivität des Indol-Kerns ist keine *ad hoc*-Konstruktion, da im Indol selbst der β -Position sogar die größere nucleophile Aktivität zukommt. Der Azomethin-Bindung $\text{N}=\text{CH}-$ in 77 ist nun äquivalent $\text{NH}_2\text{OCH}-$, damit auch das Aminocarbonol $\text{NH}-\text{CH}(\text{OH})-$, das noch einmal zur Kondensation gegen den aromatischen Kern zu 78 befähigt ist. Die zugehörige Ketoform –



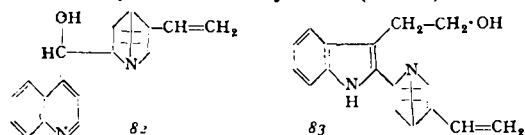
⁷³⁾ G. Hahn u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 2031 [1934]; 71, 2192 [1938]; Liebigs Ann. Chem. 520, 123 [1935].
⁷⁴⁾ Nature [London] 162, 155 [1948].

in 79 ist auch die biologisch mögliche N-Acetylierung schon vorgemessen – würde nun bei der Ringspaltung zwischen den Sauerstoff-Atomen genau die richtige Atomkette liefern, wie sie



für die Schließung des siebengliedrigen Äther-Rings erforderlich wäre. Die formal mögliche Zwischenstufe 80 ließ die Bildung des Strychnins (81) verständlich erscheinen.

In dieser Ringöffnung liegt natürlich der hypothetischste Punkt der ganzen Deduktion, da das Aufbrechen von Benzolkernen und Vereinigen der Fragmente jedes beliebige Gerüst formal aufzubauen gestattet. In Anbetracht der Einfachheit und biologischen Möglichkeit der Bausteine kann man sich jedoch des Gefühls nicht erwehren, daß hier mehr als ein amüsantes Vexierspiel vorliegt. Bemerkenswert ist immerhin, daß es sich nicht um eine Spekulation *post festum* handelt. Diese Gedankengänge haben nämlich Woodward schon vor mehreren Jahren von der Unrichtigkeit der Strychninformel 5 überzeugt und zur Suche nach einem Beweisstück für die Verknüpfung gemäß 81 veranlaßt, einem Beweisstück, das er im Strychnon (S. 532) fand.



Man ist geneigt, in den beiden Aminosäuren Tryptophan und 3,4-Dioxy-phenylalanin auch die Muttersubstanzen der China-Alkaloide zu vermuten. Die beiden Strukturformen derselben, das Cinchonin (82) und das Cinchonamin (83), wurden jüngst durch formale Reaktionsfolgen aus dem Hahnschen Kondensationstyp 75 abgeleitet⁷⁵⁾.

Es besitzt also ein hohes Maß an Wahrscheinlichkeit, daß die großen und ar'enreichen Gruppen der China-, Yohimbe- und Strychnosalkaloide aus dem gleichen b'scheidenen Satz von Aminosäuren hervorgehen. Die hier zutage tretende Beschränkung der Natur in den Mitteln und Bausteinen bei der Schaffung der organischen Stoffwelt ist es, die unsere Bewunderung immer wieder in höchstem Maße beansprucht!

Eingeg. am 24. April 1950. [A 280]

⁷⁵⁾ R. Goutarel, M. M. Janot, V. Prelog u. W. I. Taylor, Helv. chim. Acta 33, 150 [1950].

Über die Verwendung fluoreszierender Farbstoffe zur Untersuchung von Grenzflächen

Von Dr. F. BANDOW, Mannheim*)

Die Beobachtung der Fluoreszenzeigenschaften von Farbstoffen, die an Grenzflächen angelagert sind, gibt Aufschlüsse über die wirksamen Kräfte und über die Natur der Grenzflächen. Sauerstoff-Gegenwart und Befeuchtung haben großen Einfluß. Spezielle Aussagen ermöglicht die Untersuchung der Phosphoreszenz und der polarisierten Emission.

„Phasengrenzflächen stellen Gebiete dar, in denen die elementaren elektrischen Kraftfelder das Zustandekommen räumlicher Bereiche mit selbständigen stoffeigenen Merkmalen bewirken“. (J. Eggert). Die Kenntnis der Grenzflächenvorgänge und des Zustandes der Grenzflächen und ihrer aktiven Stellen ist für viele Zweige der Wissenschaft und Technik von größter Bedeutung, so die Erscheinungen der Oberflächenspannung, der Kapillarität, die Adsorption und Färberei, die Katalyse und die biologischen Grenzflächeneffekte. Sehr oft reicht eine chemische und physikalische Untersuchung des Gesamtmaterials nicht aus, um die maßgebenden Beziehungen aufzudecken. Man braucht feinere Methoden, von denen die heutige Forschung schon eine Reihe sehr verschiedenartiger zur Verfügung hat. Günstige

Arbeitsbedingungen bieten diejenigen organischen Farbstoffe, deren Farbe, also deren Absorptions- (und Reflexions)-Spektrum von ihrem Molekularzustand abhängt, von der Ionen- oder Salz- oder Komplexbildung. Sie sind Anzeiger, „Indikatoren“, für den Zustand der Grenzfläche, an der sie angelagert sind. Bei starken Farbstoffen braucht man wenig Prüfsubstanz; die Gefahr, daß bei der Untersuchung das zu prüfende Objekt verändert wird, ist geringer, und der erforderliche experimentelle Aufwand ist nicht groß. Wenn man zu fluoreszierenden Farbstoffen übergeht, tritt gerade dieser Vorteil noch stärker hervor, man kommt mit noch weniger Prüfsubstanz aus, z. B. mit $1/100$ der für normale Farbmessungen nötigen Menge. Ferner ermöglicht – und das ist besonders wichtig! – die eigentümliche Beeinflussbarkeit des Fluoreszenzspektrums und ganz besonders

*) Max-Joseph-Str. 7

des Fluoreszenzvermögens an sich neuartige Aussagen. Dazu treten schließlich spezielle Lumineszenzeffekte, zu deren Erfassung selbstverständlich besondere experimentelle Verfahren erforderlich sind. Diese Forschungen sind noch keineswegs abgeschlossen. Vermutlich werden sie wichtige neue Ergebnisse bringen. In den folgenden Abschnitten sei über einige Resultate und Probleme in gedrängter Übersicht berichtet, im übrigen auf die eingehendere und mit Zitaten versehene Monographie des Verfassers verwiesen¹⁾.

Fluoreszenzspektren und Fluoreszenzvermögen

Das Spektrum der Fluoreszenz ist weitgehend unabhängig von der Erregungsart und von der erregenden Frequenz, es wird durch das emittierende System bestimmt. Bei Erregung durch Licht gilt als energetisch selbstverständliche Voraussetzung, daß eine passende Lichtabsorption vorhanden ist. Deshalb handelt es sich bei Molekeln mit starker sichtbarer Fluoreszenz hauptsächlich um farbige Stoffe (wenigstens ist Absorption im Glasultraviolett erforderlich). Im allgemeinen kommt eine Sammlung der Energie von mehreren absorbierten Lichtquanten zur Emission von einem Fluoreszenzlichtquant nicht vor. Bei den Molekeln besteht eine enge Beziehung zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum, die Spektren sind angenähert spiegelbildlich einander zugeordnet (*Hellstroem, Lewschin*²⁾). Die molekular- und quantentheoretische Deutung führt auch zu einem einfachen Verständnis der vor jetzt fast 100 Jahren entdeckten Regel von *Stokes*, die *Einstein* als eine der Grundlagen für die Aufstellung der Lichtquantentheorie benutzte. Besonders günstige Untersuchungsbedingungen bieten diejenigen Stoffe, bei denen die Aufspaltung der Grundfrequenz des Elektronenübergangs durch die überlagerten kleineren Quantenschwingungen der Atomkerne auch in dichter Phase (in Lösung, fest, adsorbiert) nicht verwaschen ist, sondern zu getrennten Banden führt, deren Abstände im allgemeinen 300–1500 cm^{-1} betragen³⁾. Für adsorbierte Stoffe gelten grundsätzlich die gleichen Beziehungen wie für gelöste, die Ausmessung der Absorptionsspektren kann aber schwierig oder unmöglich sein, wenn Absorption und Streuung im Grundmaterial zu stark stören.

Im allgemeinen wird die bei der Absorption aufgenommene Energie nicht wieder als Licht, als Fluoreszenz oder Phosphoreszenz abgegeben, sondern über Zwischenvorgänge in Wärme verwandelt⁴⁾. Die Molekel muß in einem vor Energieaustausch mit ihrer Umgebung einigermaßen geschützten Zustand sein, damit sie die Energie wieder im ganzen als Lichtquant von ähnlicher Größe wie das aufgenommene Quant abgeben kann. Hier ist ein starker Einfluß der Anlagerung an eine Oberfläche zu erwähnen: Die Fixierung der Molekel begünstigt das Fluoreszenzvermögen (die „Quantenausbeute der Erregung“), es ist am Adsorber durchschnittlich größer als in Lösungen. Bei manchen Farbstoffen ist Fluoreszenz überhaupt nur im adsorbierten Zustand beobachtbar. Auch für die Chemilumineszenz liegen gleichartige Erfahrungen vor; ich erinnere an die Pyrogallol-Reaktion mit Zusatz von $\text{Al}(\text{OH})_3$ (*P. Lenard, M. Wolf*) und an die Biolumineszenzvorgänge.

Adsorptionsuntersuchungen, Sauerstoff- und Befeuchtungseffekt

Der Einfluß der Adsorption auf den Spektralbereich der Absorption und der Emission und auf die Struktur der Spektren ist im allgemeinen gering. Häufig wird eine kleine Rotverschiebung beobachtet, 100–200 cm^{-1} , z. B. beim Vergleich von Chlorophyll (rote Fluoreszenz) im lebenden Blatt und in Lösungen. Das bedeutet eine Änderung der Quantenenergie um nur $1/100$ und entspricht der Anlagerung eines großen Substituenten. Die genaue Untersuchung der Rotverschiebung erfordert eine ziemlich große spektrale Auflösung und eine feine Auswertung der Aufnahmen. Temperaturerniedrigung gibt schärfere Spektralstrukturen. Für mehrere Farbstoffe ist durch

eingehende Messungen sichergestellt, daß an festen Grenzflächen dieselben Spektren auftreten wie in Lösungen, also ist auch eine analoge Molekularstruktur bzw. Elektronenkonfiguration anzunehmen. Die Indikatorfarbstoffe, deren Absorption und Emission von den Umgebungsbedingungen abhängt und Aufschluß über die Umgebungsbedingungen gibt (Wasserstoff-Ionenkonzentration), sind auch als Indikatoren für den Zustand der adsorbierenden Oberflächen verwendbar (saurer oder basischer Charakter, Polarität, Ladung der aktiven Stellen). Bei okularer Beobachtung sind diejenigen Farbstoffe am günstigsten, bei denen eine starke Änderung des gesamten Spektralbereichs, also ein augenfälliger Farbumschlag eintritt. Für die Spektralanalyse sind diejenigen Farbstoffe am günstigsten, die strukturreiche und in den verschiedenen Zuständen verschiedene Spektren aufweisen. Hierher gehören die in vielen Laboratorien untersuchten Porphyrine (und andere Pyrrol-Farbstoffe)⁵⁾, die auch der Verfasser bei seinen Arbeiten zu diesem Thema hauptsächlich verwendet hat⁶⁾. Selbstverständlich liegen hier noch viele Forschungsaufgaben vor. Als störende Nebeneffekte müssen vor allem etwaige chemische Veränderungen beachtet werden. Eine spezifische Wirkung der Adsorption ist die Begünstigung der Bildung von Komplexen (auch von ganz großen, hochpolymeren im Sinne von *Scheibe*), deren Spektrum primär oder durch Nebenwirkungen (sek. Absorption von Fluoreszenzlicht) verändert sein kann, und deren Fluoreszenzvermögen häufig stark vermindert ist. Auch am festen Adsorber ist eine „Selbstauslöschung“ zu beobachten, d. h. eine Abnahme des spezifischen Fluoreszenzvermögens mit wachsender Konzentration.

Für Adsorptionsuntersuchungen und für die zahlreichen praktischen Anwendungen (Trennung und Reinigung besonders von hochempfindlichen Stoffen; Biochemie) stehen zahlreiche verschiedene Präparate zur Verfügung. Anorganische Adsorber sind z. B. die Aktivkohle, Silikagel und Silicate (Tone, Fuller-Erden), weiße Metalloxyde, organische: Papier, Zucker, Stärke usw. Wenn man einen solchen Adsorber z. B. mit Porphyrinen auf sein Adsorptionsvermögen und auf die Beschaffenheit der wirksamen Grenzflächen in Abhängigkeit von der Vorbehandlung untersuchen will, wird der Farbstoff in möglichst indifferenter Lösung zugegeben und dann das an dem festen Stoff auftretende Spektrum aufgenommen. Es liegt in diesem Falle im roten und rotgelben Bereich (erregbar durch Blau); er ist spektrophotographisch nicht besonders leicht zu erfassen, es besteht aber der Vorteil, daß hier mit einer störenden Eigenfluoreszenz des Grundmaterials weniger zu rechnen ist. Das Spektrum des Adsorbats wird von dem Adsorber bestimmt, dessen Oberflächenbeschaffenheit durch aggressive Flüssigkeiten natürlich verändert werden kann.

Das Fluoreszenzvermögen, das besonders empfindlich von den Gesamtbedingungen abhängt, wird nun sehr stark durch zwei Einflüsse bestimmt, die außerordentlich interessant sind:

1) Die Gegenwart von Sauerstoff drückt das Fluoreszenzvermögen („Fluoreszenzlöschung“), indem die Sauerstoffmolekeln den angeregten Farbstoffmolekeln Energie entziehen; sie werden dabei selbst angeregt und zu besonderen Wirkungen befähigt, z. B. zur Oxydation, die dann eine photochemische und sensibilisierte ist (*Kautsky* und Mitarb.). Umgekehrt ausgedrückt: Das Fluoreszenzvermögen dieser Präparate steigt bei Ausführung in Vacuum oder Edelgasatmosphäre stark. Ausmaß, Druckabhängigkeit, Präparationsabhängigkeit oder auch Fehlen des Sauerstoff-Effektes kann Aufschlüsse über die Beschaffenheit des Adsorbers geben, z. B. über die Dichte, die Porenweite.

2) Befeuchtung des farbstoffbeladenen Adsorbers mit nicht-eluierenden Flüssigkeiten gibt oft eine starke Änderung der Fluoreszenzhelligkeit. Die Wirkung hängt von der Natur der Adsorber, der Farbstoffe und der Flüssigkeiten und von der Konzentration der Farbstoffe ab. Beide Effekte können sehr stark sein und sind dann leicht quantitativ zu verfolgen, aber nicht leicht zu deuten, weil verschiedene Bedingungen zusammenwirken. Der quantitative Anteil des Sauerstoff-Effektes am Befeuchtungseffekt ist noch nicht bekannt. Auch spektrale Einflüsse treten auf.

Für den Befeuchtungseffekt sei ein Zahlenbeispiel aus eigenen Untersuchungen gegeben: An stark mit Porphyrin beladenem Aluminiumoxyd (2 mg/g) gibt Benzol, das den Farbstoff nicht ablöst, eine Erhöhung der photometrisch gemessenen Fluoreszenzintensität auf das Zehnfache gegenüber dem lufttrockenen Präparat, wenn reichlich Benzol zugegeben

¹⁾ Lumineszenz, Ergebnisse u. Anwendungen in Physik, Chemie und Biologie. Wissenschaftl. Verlagsges. Stuttgart 1950. S. diese Ztschr. S. 544

²⁾ Ein gut untersuchtes Beispiel ist das Anthracen: *Kortüm, Finckh, Z. physik. Chem. (B) 52, 274 [1942]* u. *Bandow, ebenda [1950]*.

³⁾ Die Wellenzahlen sind den Frequenzen und den Energiequanten proportional, den Wellenlängen umgekehrt proportional.

⁴⁾ Vgl. dazu u. a. die Arbeiten von *Förster, Naturwiss. 33, 166 [1946]*, *Ann. Physik 2, 55 [1948]*, *Z. Elektrochemie 53, 93 [1949]*.

⁵⁾ Systematische Untersuchungsreihen über Struktur und Fluoreszenz liegen z. B. von *A. Stern* und Mitarb. vor (*Z. physik. Chem. A*). Für die biologischen Fragen nenne ich hier nur *Dhéré*.

⁶⁾ *Bes. Z. physik. Chem. (B) 34, 323 [1936]; 39, 155 [1938]; 42, 72 [1939]*.

wird, und auf etwa das Vierzigfache bei schwacher, optimaler Benzolzugabe (das Maximum liegt bei etwa 0,2 g Benzol/g Aluminiumoxyd von mittlerer Korngröße bei diesen Versuchsbedingungen). Dabei werden die Spektren der Porphyrin-Komplexe in eine andere Spektralform umgewandelt. — Solche Beobachtungen sind für die vielfach erprobte Fluoreszenzchromatographie⁷⁾ wichtig. Stärke und Farbe der Fluoreszenz können auch hier vom Befeuchtungszustand abhängen und lassen sich dann durch Variation der zugegebenen Flüssigkeit verändern, auch ohne daß eine weitere „Entwicklung“ beabsichtigt ist. Gewissermaßen eine Umkehrung dieses Verfahrens ist die „negative Fluoreszenzchromatographie“⁸⁾: Die gesuchten Stoffe vermindern die Fluoreszenz, welche dem Adsorber durch organische oder anorganische Luminophore beigebracht wird, bei Erregung durch UV-Licht entstehen dunkle Zonen.

„Adsorptionsindikatoren“ (Fajans, Kolthoff) eignen sich zu Titrationen. Wenn z. B. ein Silberchlorid-Niederschlag durch Umladung instand gesetzt wird, eine in Lösung vorliegende Ionensorte eines fluoreszierenden Stoffes (Fluorescein) anzulagern, sinkt die in der Lösung erregbare Fluoreszenzintensität stark ab. Die Feststellung dieses Umschlagpunktes gibt also Auskunft über die Änderung der aktiven Stellen der Grenzflächen. — Die Bestimmung der Gleichgewichtsverteilung zwischen einer Lösung und einem suspendierten festen Körper kann durch fluoreszenzphotometrische Bestimmung der in der Lösung anfangs und nachher vorhandenen Farbstoffkonzentration erfolgen. Aus der Differenz wird die vom Adsorber aufgenommene Menge errechnet (die Farbstoffkonzentration am Adsorber selbst ist in direkter Weise nur mit großer Unsicherheit meßbar!). Ein Vorteil gegenüber der kolorimetrischen Bestimmung beruht wieder auf der besonders großen Nachweispmpfindlichkeit, die auch ein Vordringen zu besonders kleinen Konzentrationen ermöglicht. Die Verteilungszahlen bringen die bekanntlich außerordentlich selektiven Beziehungen zwischen den Grenzflächen und den anzulagernden Stoffen (und den Flüssigkeiten) zum Ausdruck. Die Fluoreszenzphotometrie bedeutet in diesem Zusammenhang nur ein sekundäres Hilfsmittel. Sie ist auch für den Adsorptionsvorgang an Aktivkohle anwendbar, an der direkte Farbuntersuchungen nicht möglich sind.

Weitere Methoden und Anwendungen

Die Fülle der Lumineszenzerscheinungen ist groß (und wird bei Hinzunahme der anorganischen Luminophore mit ihrem zum Teil abweichenden Verhalten noch größer). Ich erwähne hier nur, ohne weiter darauf einzugehen, daß die Untersuchung des Nachleuchtens nach Schluß der Erregung neuerdings wichtige wissenschaftliche Ergebnisse geliefert hat (Jablonski, Pringsheim und Vogels, Kautsky und Merkel, G. N. Lewis und Mitarb., Schüler und Woeldike), und daß die Untersuchung der von Weigert entdeckten polarisierten Fluoreszenz (durch Pringsheim u. a.) und der Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Schwingungsrichtung von polarisiertem erregendem Licht für Strukturuntersuchungen große Bedeutung hat, gerade im Hinblick auf das hier gestellte Thema. Dazu tritt ein die verschiedenen Methoden übergreifendes sehr wichtiges und vielseitiges Arbeitsfeld, die Fluoreszenzmikroskopie⁹⁾: Alle

⁷⁾ Zitate in meinem Buch und bei L. Zechmeister, L. v. Cholnoky, Die chromatographische Adsorptionsmethode, 2. Aufl., Wien 1938. — H. H. Strain, Chromatographic Adsorption Analysis, New York [1942].

⁸⁾ Sease, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2242 [1947]. — Brockmann, Volpers, Naturwiss. 33, 58 [1946]; Chem. Ber. 82, 85 [1949]. — Pollard, McOmie, Eibeth, Nature [London] 163, 292 [1949]; Holiday, Johnson, ebenda, S. 216. — Vgl. auch Th. Wieland, diese Ztschr. 60, 313 [1948].

⁹⁾ Vgl. Hattinger: Fluoreszenzmikroskopie, Leipzig, 1938. — Strügger: Fluoreszenzmikroskopie und Mikrobiologie, Hannover, 1948. — Beiträge zur Fluoreszenzmikroskopie, 1. Sonderband d. Ztschr. „Mikroskopie“, Wien, 1949. — Bei dieser Gelegenheit nenne ich zwei ausländische Monographien über Lumineszenz, die viele Hinweise zum Thema dieses Aufsatzes enthalten: M. Curie: Fluorescence et Phosphorescence, Paris, 1946; Pringsheim, Vogel: Luminescence of Liquids and Solids, New York, 1946.

Lumineszenzerscheinungen lassen sich auch im mikroskopischen Bereich untersuchen und anwenden. Gerade hierbei tritt die Überlegenheit der Lumineszenzmethode in geeigneten Fällen besonders deutlich hervor. — Auch für ganz andersartige Anwendungen von fluoreszierenden Stoffen sind die Adsorptionsbedingungen, also die Grenzflächenverhältnisse wichtig. Ich nenne hier die Fluoreszenzaufheller („Blankophore“), deren Emission die gelbliche Färbung eines Gewebes zu weiß ergänzt (Krais)¹⁰⁾.

Zum Abschluß weise ich auf die beigelegte Tabelle hin, in der versucht ist, in Stichworten alle zum Thema gehörigen Einzelfragen übersichtlich zusammenzustellen.

Methoden zur Untersuchung von Grenzflächen mit lumineszierenden Farbstoffen.	
1) Fluoreszenzphotometrie von Lösungen als Hilfsmittel.	Adsorptionsindikatoren; Verteilungszahlen; Adsorptionsgleichgewichte; Elution; Adsorption an dunkel gefärbten Adsorbenten (Kohle).
2) Unters. d. Lumineszenzeigenschaften d. Farbstoffe unmittelbar an d. Grenzfläche.	Natur der Grenzfläche bzw. der aktiven Stellen; Einfluß des Adsorptionsvorgangs; Komplexbildung; Sauerstoff- und Befeuchtungseinfluß. Selbstauslöschung am Adsorber; Komplexbildung; Auslöschung durch Sauerstoffmolekeln; Befeuchtungseffekte, z. T. durch Mitadsorption anderer Molekeln.
a) Mitleuchten während der Erregung. Spektralstruktur, Rotverschiebung	gleichartige Anwendg. wie bei normaler Chromatographie; „Entwicklung“ der Fl.-fähigkeit von angelagerten Stoffen (oder ihrer Auslöschung) durch chem. Reaktion mit Flüssigkeiten od. Gasen
Fluoreszenzphotometrie	Einteilung und Einzelfragen wie bei a) (Experimentell größerer Aufwand erforderlich!)
pos. u. neg. Fluoreszenzchromatographie	Struktur (Anisotropie) lumineszierender Molekeln u. des Adsorbens; geordnete Anlagerung.
b) Nachleuchten nach Schluß d. Erregung	Energieübertragung u. Energiewandlung u. ihre Störung; Einfluß d. Verdichtung an Grenzflächen; Energieaustausch mit dem Grundmaterial.
c) Abhängigkeit der Fluoreszenzhelligkeit von d. Orientierung; polarisierte Emission	
d) Sensibilisierung u. Chemilumineszenz (auch Biolumineszenz).	

Eingeg. am 4. September 1950. [A 302].

¹⁰⁾ Petersen, diese Ztschr. 61, 17 [1949]. — Kooy, Chem. Weekbl. 46, 2 [1950].

Berichtigung

Im Beitrag „Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Aluminiums“ von O. Glemser und L. Thelen (diese Zeitschrift 62, 269 [1950]) muß es bei der Berechnung der Analyseergebnisse heißen:

1) Saure Verbindungen: $(c-a) \cdot 1,699 = \text{mg Al}_2\text{O}_3$; $(c-a) \cdot 0,899 = \text{mg Al}$.
2) Bas. Verbindungen: $(c+b) \cdot 1,699 = \text{mg Al}_2\text{O}_3$; $(c+b) \cdot 0,899 = \text{mg Al}$.
Die freie Säure in Prozent H_2SO_4 ist auf $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ bezogen; bei den Beleganalysen enthalten 20 ml der Lösung 105,2 mg Al_2O_3 .

Zuschriften

Beispiel einer Basizitätsänderung durch sterische Behinderung mesomerer Effekte

(Erläutert an neu berechneten Stuart-Atomkalotten¹⁾)

Berichtigung und Ergänzung zu einer gleichnamigen Arbeit²⁾

Von Prof. Dr. G. BRIEGLEB, Chem. Institut der Universität Würzburg

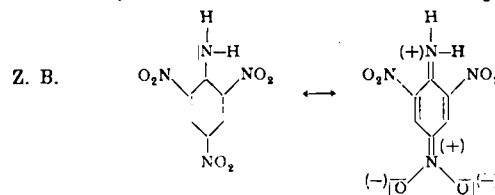
Durch Übersehen eines negativen Vorzeichens in der p_K -Angabe der Basenkonstante des Pikramids (I) und des Dimethyl-Pikramids (II) in einer amerikanischen Arbeit³⁾ sind leider in der oben genannten Arbeit²⁾ für I und II falsche Basenkonstanten angegeben worden⁴⁾, die im folgenden richtiggestellt werden sollen.

Die Basenkonstante von I ist $K_B = 5,16 \cdot 10^{-24}$, also gegenüber Anilin sehr stark erniedrigt. (Anilin (III): $K_B = 3,9 \cdot 10^{-10}$).

Es überlagern sich in I zwei Effekte:

a) Der bei III im Vergleich zu Alkylaminen maßgebende Effekt, näm-

lich daß im Anilinium-Kation die Mesomerie solcher mesomerer Formen unterdrückt ist, an denen ein π -Elektron des N beteiligt ist.



b) Die Wirkung der NO_2 -Gruppen — vorwiegend mit Coulombschen Kräften (Feldeffekt) —, die auch für die Basizitätsänderung beim Übergang von III zu o-, m- u. p-Nitranilin maßgebend ist ($K_B = 7,4 \cdot 10^{-16}$, $4 \cdot 10^{-12}$ u. $1,3 \cdot 10^{-13}$)⁵⁾.

Bei II entfällt infolge der behinderten Rotation der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe der dem Anilin analoge Effekt a) nämlich, daß in der freien Base von I elektromere Effekte auftreten, dagegen im Basen-Kation nicht. Daher muß die Basizität von II im Vergleich zu I etwa in dem Maße zunehmen, wie die Basizität von III im Vergleich zu den Alkylaminen abgenommen hat, d. h. also um etwa 5 Zehnerpotenzen, was in der Tat der Fall ist: K_B von II ist $2 \cdot 10^{-19}$ ³⁾.

Die oben vorgenommene Richtigstellung der Absolutwerte der Basizitätskonstanten von I und II ändert somit nichts an dem relativen

¹⁾ G. Briegleb: Fortschr. chem. Forschg., herausgeg. von F. G. Fischer, K. Schäfer u. W. Kohlschütter, Springer-Verl. 1950, Bd. 1, Heft. 4.

²⁾ G. Briegleb, diese Ztschr. 62, 262 [1950]. In den versandten Sonderdrucken dieser Arbeit wurden die Basenkonstanten I und II bereits korrigiert.

³⁾ L. P. Hammett u. M. A. Paul, J. Amer. Chem. Soc. 56, 827 [1934].

⁴⁾ Ich möchte Dr. S. Hünig (Marburg) sehr herzlich dafür danken, daß er mich auf dieses Versehen freundlichst aufmerksam machte.