

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 Nachweismöglichkeit, 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 Analysenergebnisse 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

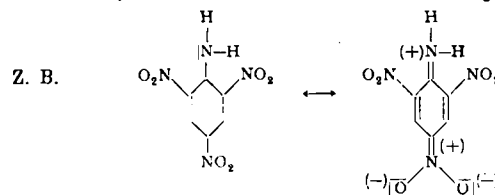
Durch Übersehen eines negativen Vorzeichens in der p_K -Angabe der Basenkonstante des Pikramids (I) und des Dimethyl-Pikramids (II) in einer amerikanischen Arbeit³⁾ sind leider in der oben genannten Arbeit²⁾ für I und II falsche Basenkonstanten angegeben worden⁴⁾, die im folgenden richtiggestellt werden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