

Darstellung des 2-Jod-cyclohexanol-(1)-methyläthers: In die auf -80° gekühlte Lösung von 10 g Silberperchlorat in ca. 100 ccm Methylalkohol wurden 10 g Calciumcarbonat suspendiert und dann portionsweise 11 g Jod zugesetzt. Die schwach gelbliche Lösung (Methylhypojodit) wurde mit 6 ccm über Natrium destilliertem Cyclohexen versetzt, worauf die gelbliche Farbe sofort verschwand. Beim Warmwerden der Reaktionsmischung trat keine Jodabscheidung ein. Nach dem Abfiltrieren des Jodsilbers wurden ungefähr $\frac{2}{3}$ des Methylalkohols abdestilliert und der Rest mit Wasser versetzt, wobei sich ein Öl abschied, das mit Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Calciumchlorid getrocknet, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende, schwach gelblich gefärbte Öl der Vakuum-Destillation unterworfen. Sdp.₁₀ 98°, Sdp.₁₈ 102–104°. Ausbeute 90%.

0.4041 g Sbst.: 0.5212 g CO₂, 0.1860 g H₂O. — Jodgehalt, ermittelt durch Verseifen mit alkohol. KOH und Titrat. des Jod-Ions: 2.1499 g Sbst.: 88.74 ccm $n/10$ -AgNO₃-Lösg.

C₇H₁₅OJ. Ber. C 35.0, H 5.46, J 52.88. Gef. C 35.17, H 5.15, J 52.39.

82. Hans Kautsky: Energie-Umwandlungen an Grenzflächen, 5. Mitteil.: H. Kautsky und A. Hirsch: Phosphorescenz adsorberter fluoreszierender Farbstoffe und ihre Beziehung zu reversiblen und irreversiblen Struktur-Änderungen der Gele.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg; vorgetragen am 28. Mai 1931 auf der Tagung des Vereins Deutscher Chemiker in Wien.] .

(Eingegangen am 23. Januar 1932.)

Wir untersuchen gegenwärtig die Beeinflussung der Fluorescenz-Helligkeit des Chlorophylls in der lebenden Pflanze durch Änderung der physikalischen und chemischen Umgebungs-Bedingungen¹⁾. Als Vorarbeit dazu, schien es uns wichtig, das Luminescenz-Verhalten adsorberter, fluoreszierender Farbstoffe an Grenzflächen organischer Stoffe, insbesondere hochpolymerer Naturstoffe, wie Cellulose und Eiweiß, zu beobachten. Die bisher nur an anorganischen Grenzflächen (Silica-Gel, Aluminiumhydroxyd) gewonnenen Erfahrungen sind in den vorhergehenden Mitteilungen²⁾ veröffentlicht. Auch bei den organischen Adsorbaten gehen wir wieder von den einfachsten Versuchs-Bedingungen aus, indem wir die Farbstoff-Adsorbate vorerst völlig trocknen und evakuieren; unter diesen Umständen ist die Fluorescenz und die Phosphorescenz der organischen Adsorbate kaum abweichend von der Photoluminescenz der an Kieselsäure oder Aluminiumhydroxyd adsorbierten Farbstoffe. Eine bedeutsame Ausnahme macht indessen das Verhalten gegenüber Sauerstoff. Die außerordentliche Sauerstoff-Empfindlichkeit der Phosphorescenz und die geringere der Fluorescenz bei den Silica-Gel- und Aluminiumhydroxyd-Adsorbaten ist bei den trocknen organischen Farbstoff-Adsorbaten überhaupt nicht vorhanden.

Dadurch bietet sich eine bequeme Arbeitsweise die Phosphorescenz und Fluorescenz von gefärbten Cellulose- und Eiweiß-Präparaten, wie Papierstreifen, Wollstoffen, Seide usw., zu untersuchen. Es ist nicht nötig, die

¹⁾ Naturwiss. 19, 964 [1931].

²⁾ B. 64, 2053, 2677 [1931].

Substanzen sorgfältigst evakuiert, in Gläser eingeschlossen, zu belichten; sie können in freier Hand, nach gutem Vortrocknen durch Erwärmung, rasch vor die Lampe gebracht und ihre Photoluminescenz beobachtet werden. Ein wesentlicher Umstand ist die Hygroskopizität der Adsorbenzien. Im Verlaufe der gegenwärtigen Mitteilung wird gerade der Gehalt der Adsorbate an Wasser eine besondere Bedeutung gewinnen. Die gefärbten Stoffe, Papiere usw., dürfen also, wenn sie die zu schildernden Lumineszenzen zeigen sollen, nicht zu lange mit feuchter Luft in Berührung sein.

Die Herstellung der Adsorbate ist sehr einfach; im wesentlichen ist sie die dieselbe wie bei den Kieselsäure-Adsorbaten der 2. Mitteil. Farbstoff-Bäder bestimmter Konzentration werden vorbereitet, die Adsorbenzien darin eingetaucht, einige Zeit darin belassen, dann heraus genommen, gut in fließendem Wasser gewaschen und schließlich heiß getrocknet. Mit 500 ccm einer 0,1-millimolaren Farbstoff-Lösung kann man mehrere breite Papierstreifen anfärbten. Die in der 2. Mitteil. gebrauchten Farbstoffe finden auch hier Verwendung. Es sind meist basische Farbstoffe, wie Acridin-Farbstoffe, Rhodainine usw. Adsorbenzien waren Cellulose- und Eiweiß-Präparate, die vorwiegend basische Farbstoffe adsorbieren; Cellulose in Form von Papier, Watte, Cellophan, Baumwollgewebe, Kunstseide, Ramiefaser usw.; Eiweiß als Wolle, Seide, Eiklar, Gelatine u. a.

Zuvor beschreiben wir die Photoluminescenz der trocknen Adsorbate, und dann gehen wir auf das besondere Verhalten derselben gegenüber Sauerstoff und Wasser ein.

Die Luminescenz der trocknen Adsorbate.

Einen wesentlichen Unterschied in der Art der Luminescenz der Farbstoffe an den verschiedenen anorganischen und organischen Adsorbaten finden wir, wie schon erwähnt, nicht. Dieser Umstand zeigt, daß die Phosphorescenz nicht der Art der chemischen Bindung an die Oberfläche zuzuschreiben ist, sondern der weitgehenden energetischen und räumlichen Isolierung an den Grenzflächen. Eiweiß und Cellulose sind demnach, ebenso wie Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd, besondere Isolatoren gegenüber der Anregungs-Energie der Farbstoff-Moleküle.

Die Luminescenz ist an dem einen der organischen Adsorbenzien wohl stärker oder geringer als an einem anderen, der Grund dafür liegt aber hauptsächlich an der Formart der Adsorbenzien. Glatte Flächen, wie Cellophan, weiße geleimte Papiere u. a., sind im wesentlichen Vorteil gegenüber Fasern, rauen Papieren und Geweben, die das Licht mehr zerstreuen. Deshalb beschränken wir uns darauf, das Verhalten der Papier-Phosphore zu beschreiben, deren Leucht-erscheinungen auch ganz besonders zur Vorführung geeignet sind.

Von den sehr trocknen, gefärbten, glatten, starken, geleimten Zeichenpapieren, die zweckmäßig in einem Vakuum-Exsiccator aufbewahrt sind, nehmen wir das zum Versuch bestimmte heraus und bringen es vor die Beleuchtungs-Vorrichtung zur Beobachtung seiner Fluorescenz und Phosphorescenz. Wie bei den an Kieselsäure adsorbierten Farbstoffen phosphorescieren auch hier besonders hell und dauernd die Acridin-Farbstoffe, voran das Trypaflavin, dann Benzoflavin und Euchrysin, und ferner Rhodulinegelb u. a. Bei solchen Versuchen mit verschiedenen Adsorbenzien

sieht man, daß jedes Stück Gewebe, Papierstücke, Gelatine, Watte und ähnliche alltägliche Dinge durch einfaches Anfärben mit bestimmten Farbstoffen und Trocknen zu leuchtenden Phosphoren werden können. Die an Kieselsäure nicht phosphoreszierenden Farbstoffe, wie z. B. die hell fluoreszierenden Rhodamine, zeigen auch an den organischen Grenzflächen kein mit bloßem Auge wahrnehmbares Nachleuchten.

Hervorheben möchten wir das Verhalten der Papier-Phosphore bei sehr tiefen Temperaturen, nicht etwa weil es wesensverschieden von dem der Kieselsäure-Phosphore ist; die Erscheinungen an den glatten Papieren sind aber so eindrucksvoll, daß sie rein deshalb erwähnenswert sind. Die bei Zimmer-Temperatur beobachteten, kurzwelligeren Banden verschwinden beim Abkühlen mit flüssiger Luft: die entsprechenden Anregungs-Zustände werden beständig. Dafür treten bei tiefen Temperaturen langwellige Banden in Erscheinung, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu beobachten sind.

Drei Beispiele: Trypaflavin-Papiere phosphorescieren bei gewöhnlicher Temperatur blaugrün, nach Eintauchen in flüssige Luft intensiv gelb; Benzoflavin-Papiere leuchten normalerweise grün, in der Kälte orange; am schönsten ist aber der Übergang der gelb-grünen Phosphorescenz des Euchrysins von Zimmer-Temperatur zum lang anhaltenden blutroten Leuchten bei -190° .

Das Einfrieren der kurzwelligeren Phosphorescenzbande ist bei dünnen Papieren und Cellophan-Häuten leicht zu demonstrieren. Man taucht zu diesem Zweck einen mit Euchrysin gefärbten Papierstreifen in flüssige Luft, bringt ihn rasch aus dem Dewar-Gefäß in den hellen Lichtstrahl der Lampe und blendet gleich wieder ab: das Papier leuchtet tief rot. Taucht man diesen leuchtenden Streifen rasch in ein vorbereitetes, mit Paraffinöl gefülltes Becherglas, so verändert sich die rote Farbe der Phosphorescenz überraschend nach gelbgrün. An einem Euchrysin-Cellophan-Streifen, dessen rote Luminescenz unter flüssiger Luft eben völlig ausgeleuchtet ist, gelingt es manchmal, durch rasches Anwärmen des nicht mehr phosphoreszierenden Streifens, noch ein kurzes, gelbgrünes Leuchten hervorzurufen.

Der Einfluß des Sauerstoffs.

Die Phosphorescenz absolut trockner, im Hochvakuum längere Zeit erhitzter Papier-Phosphore ist nicht sauerstoff-empfindlich; sie wird es aber mit zunehmendem Feuchtigkeits-Gehalt der Papiere. Deshalb untersuchten wir erst einmal die Wirkung von reinem Wasserdampf auf die Phosphorescenz eines vollkommen trocknen, evakuierten Farbstoff-Papiers, wie etwa Trypaflavin-Papier. Zunehmende Aufnahme von Wasserdampf durch die Adsorbate vermindert ganz allmählich die Phosphorescenz-Dauer, größere Wasser-Mengen wirken völlig auslöschen. Der Einfluß des Sauerstoffs auf die Phosphorescenz kann also nur bei Papiere mit geringem Wasser-Gehalt, die noch gut phosphorescieren, verfolgt werden. Die Phosphorescenz-Dauer solcher Papiere wird durch Luft von Atmosphärendruck, bedeutender noch durch reinen Sauerstoff, herabgesetzt. Diese Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff ist demnach nicht vergleichbar mit der der Kieselsäure-Adsorbate, deren Phosphorescenz schon unter 0.01 mm Sauerstoff-Druck völlig getilgt ist. Es fiel uns auf, daß der Einfluß des Sauerstoffs auf die Helligkeit und Dauer der Phosphorescenz der Leuchtpapiere abhängig von der Belichtungszeit bei gleicher Intensität ist. Je kürzer die Vorsstrahlung wirkt, desto deutlicher ist die Phosphorescenz-Schwächung durch

den Sauerstoff. Erst nach längerer, intensiver Bestrahlung wird eine maximale Phosphoreszenz-Dauer und -Intensität erreicht, die unter günstigen Bedingungen ähnlich der der sauerstoff-freien Adsorbate ist. Zur Aufklärung dieser Lumineszenz-Induktion die nur in Gegenwart von Sauerstoff auftritt, dehnten wir unsere Versuche in besonderer Weise noch weiter aus:

Ein kreisrunder Lichtfleck wird auf einem luft-trocknen Farbpapier durch Bestrahlung erzeugt und ein Sektor dieses Lichtkreises abgedeckt. Nach einiger Zeit der Bestrahlung verdunkelt man zur Beobachtung der Phosphoreszenz und entfernt gleichzeitig die Abdeckung. Der belichtete Teil leuchtet, z. B. im Falle des Trypaflavins, einige Sekunden hellgrün nach; der abgedeckte, daher unbestrahlte Teil bleibt begreiflicherweise dunkel. Folgt unmittelbar wieder eine nur ganz kurze Belichtung derselben Stelle, jetzt aber ohne Abdeckung des Sektors, so sehen wir im Dunkeln zu unserm Erstaunen, daß, während der im Anfang belichtete Teil wieder hell phosphoresciert, der Sektor immer noch dunkel erscheint, trotzdem er während der zweiten Belichtung nicht abgedeckt war. Wiederholt man mehrere Male die kurze Belichtung ohne abzudecken, so nimmt die Helligkeit des Sektors nach jeder Belichtung immer mehr zu, bis sie schließlich gleich der des unabgedeckten gewesenen, vorbelichteten Teiles des Kreises ist. Nach längerem Aufbewahren im Dunkeln geht das Papier-Farbstoff-Adsorbat wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurück, so daß eine Wiederholung des gesamten, eben beschriebenen Versuchs erst nach Zwischenschaltung längerer Dunkelperioden erneut ausführbar ist.

Die Lumineszenz-Induktion kann man nur an Papieren geringen Feuchtigkeitsgrades in Gegenwart von Sauerstoff feststellen; am besten in Luft. Die Induktionszeit hängt stark von der Sauerstoff-Konzentration und dem Feuchtigkeitsgehalt ab. Sie läßt sich nicht bei sehr geringen Sauerstoff-Drucken beobachten, aber auch reiner Sauerstoff von Atmosphärendruck ist nicht günstig, da hierbei die Angleichung der erst nur geringen Phosphoreszenz der vorher abgedeckten Stelle an die Phosphoreszenz des nicht abgedeckten gewesenen, länger belichteten Teiles zu rasch erfolgt.

Ein Verständnis für diese ganzen Beobachtungen gewinnen wir, wenn wir die hochpolymeren Stoffe, Cellulose und Eiweiß, als reversibel quellbare Gele und gleichzeitig als oxydierbare organische Verbindungen betrachten. Untersuchen wir erst einmal welche Grenzflächen unserer Papiere für die Adsorption des Farbstoffes aus der wäßrigen Lösung in Frage kommen. Nach der Röntgen-Analyse von trocknen und befeuchteten Cellulose-Präparaten³⁾ besteht die Cellulose aus kleinen Krystalliten, die in reinem Wasser selbst nicht quellen; die geringe Quellung kann danach vielmehr nur durch eine Einlagerung von Wasser zwischen die Krystallite erfolgen. Diese Auffassung führt dazu, für die Adsorption der Farbstoff-Moleküle nur die äußeren Grenzflächen der Krystallite in Betracht zu ziehen. Farbstoff-Adsorbate dieser Art müssen im Wasser im gequollenen Zustand den Wasser-Molekülen und dem gelösten Sauerstoff Zutritt zu den adsorbierten Farbstoff-Molekülen gewähren. Das Fehlen jeglicher Phosphoreszenz erklärt sich ohne weiteres daraus.

Das Verhalten der vollkommen getrockneten Adsorbate belehrt uns darüber, daß dieselben Grenzflächen, an denen die Farbstoff-Moleküle aus wäßriger Lösung adsorbiert werden, im völlig entquollenen Zustand verschwunden oder zumindest unzugänglich sein müssen. Das folgt zwingend aus der Tatsache, daß die Phosphoreszenz der adsorbierten Farbstoff-Moleküle in den trocknen Gelen durch Sauerstoff überhaupt nicht beeinträchtigt wird. Durch Wasser-Entziehung verschwindet also die früher zugängliche Grenz-

³⁾ J. R. Katz, Physikal. Ztschr. 1924, 324.

fläche des Gels. Die Farbstoff-Adsorbate verwandeln sich in gewöhnliche Phosphore mit Phosphorescenz-Zentren, die einer äußeren direkten Einwirkung entzogen sind.

Zwischen diesem Extrem der völlig getrockneten und dem anderen, der völlig nassen Adsorbate stehen die Adsorbate mit geringem Feuchtigkeits-Gehalt, die wegen ihrer eigenartigen Induktions-Erscheinungen unser Interesse besonders beanspruchten. Sie können nur sehr unbedeutend gequollen sein. Die Geschwindigkeit des Vordringens des Sauerstoffs der Luft in die kleinsten Zwischenräume, die durch das gewaltsame Eindringen geringer Mengen Quellungswassers entstanden sind, ist sehr mäßig. In Dunkelzeiten wird ein Gleichgewichtszustand erreicht zwischen den in dem Gel befindlichen, sehr kleinen Sauerstoff-Mengen und der Atmosphäre. Belichten wir, so wird dieser Gleichgewichtszustand in der Weise gestört, daß der im Gel befindliche Sauerstoff durch Energie-Übernahme von den angeregten Farbstoff-Molekülen aktiviert⁴⁾ und durch Oxydation der organischen Gel-Wände verbraucht wird. Hier kommt eben als neuer Faktor die photodynamische Oxydation der organischen Gele durch den aktivierte Sauerstoff hinzu. Als wesentlichstes Moment erscheint jetzt die Geschwindigkeit der Nachdiffusion des auf die Phosphorescenz auslöschend wirkenden Sauerstoffs. Ist diese gering, dann wird bei starker, längerer Bestrahlung ein so weitgehender Verbrauch des in den Poren vorhandenen Sauerstoffs eintreten, daß das Präparat so phosphoresciert, als wäre überhaupt kein Sauerstoff in der Umgebung vorhanden. Dieser Zustand hängt aber ersichtlich von der Bestrahlungs-Dauer ab. Erst in längeren Dunkelzeiten, die zur Einstellung des Sauerstoff-Gleichgewichtes zwischen dem Gel-Innern und der Atmosphäre genügen, wird der Zustand erreicht, bei dem nach einer kurzen Belichtung wieder eine starke Phosphorescenz-Tilgung in Sauerstoff-Gegenwart wahrgenommen werden kann. Die Abhängigkeit der Erscheinung von der Geschwindigkeit des Eindringens von Sauerstoff in das gequollene Gel erklärt den Umstand, daß ein ganz bestimmter, nur geringer Quellungsbereich zu ihrem Hervorrufen nötig ist.

Von diesen Aufschlüssen führt ein Weg an eine praktische Frage heran: Das Ausbleichen und die Zerstörung gefärbter Gewebe durch Belichten. Es ist bekannt, daß in feuchten Geweben das Ausbleichen der färbenden Bestandteile rascher erfolgt als in trocknen, und ferner, daß oxydierende Stoffe Schädigungen der Gewebe hervorrufen. Nach unseren Beobachtungen ist bei nicht ganz trocknen Geweben, die mit fluoreszierenden Farbstoffen angefärbt sind, eine oxydative Schädigung durch aktivierte Sauerstoff schon bei Tageslicht und Luft zu erwarten.

Hinsichtlich der Photoluminescenz adsorbiert Farbstoffe sind wir von den Beobachtungen an anorganischen Gelen zu denen an organischen vorgedrungen. Bezüglich der Aufklärung des Gel-Baues und der Veränderungen der Gele mit Hilfe der Phosphorescenz beschreiten wir den umgekehrten Weg und sehen zu, was wir bei Anwendung der an den reversibel quellenden Gelen eben gewonnenen Einsicht auf die anorganischen, nicht quellenden Gele der Kieselsäure und des Aluminiumhydroxyds gewinnen können. Diese Gele binden Farbstoffe vorerst durch Adsorption an ihre Grenzflächen. Bei alten, vorerhitzten Gelen, deren Struktur beim Aufbewahren keine Änderung mehr erleidet, bleiben die adsorbierten Farbstoff-Moleküle äußern Einflüssen, wie

⁴⁾ H. Kautsky u. H. de Bruijn, Naturwiss. 19, 1043 [1931].

Wasser- und Sauerstoff-Molekülen, dauernd frei zugänglich. Das ergibt sich aus der außerordentlichen Empfindlichkeit der Leucht-erscheinungen in diesen Gelen gegenüber Sauerstoff und auch Wasser. Solche Adsorbate phosphorescieren niemals sichtbar, wenn sie, z. B. in Wasser verteilt, dem Lichte ausgesetzt werden. Wir beobachten jetzt im Gegensatz dazu das Verhalten von eben frisch erzeugten Kieselsäure- und Aluminiumhydroxyd-Gelen, die mit fluorescierenden Farbstoffen, wie etwa Trypaflavin, adsorptiv angefärbt sind. Die gallertigen Massen oder fein aufgeschwemmten Gel-Teilchen zeigen auch nach intensiver Vorbelichtung keine Farbstoff-Phosphorescenz. Sie tun dies aber, wenn auch in geringem Maße, wenn sie 1 oder 2 Stdn. älter geworden sind. Zunehmendes Altern steigert die Phosphorescenz-Fähigkeit in Gegenwart von Wasser und Luft, ganz besonders aber, wenn das Altern durch Erhitzen beschleunigt wird. In wäßrigen, feinen Aufschwemmungen solcher künstlich gealterter Gele beobachtet man beim Schütteln nach kurzer Licht-Einwirkung oft ein eindrucksvolles Spiel von Wolken phosphorescierender Teilchen.

Wir schließen aus diesen Beobachtungen, daß das Altern mit einem Zusammenbruch der Gel-Struktur derart verknüpft ist, daß die vorher an offenen Grenzflächen adsorbierten Farbstoff-Moleküle nunmehr allseitig eingeschlossen werden. Es entstehen Kieselsäure- und Aluminiumhydroxyd-Phosphore, ähnlich den Borsäure-Phosphoren, in welchen die Farbstoff-Moleküle von der Außenwelt abgeschlossen sind. Die Oberflächen-Verkleinerung, die mit dem Altern eintritt, bewirkt hier nicht nur den bekannten Adsorptions-Rückgang⁵⁾ der angelagerten Farbstoff-Moleküle, sondern auch, vielleicht nur zu einem geringen Teil, ein Einhüllen und Abschließen derselben durch die Kondensation der Gel-Bausteine⁶⁾.

Die hier mitgeteilten Tatsachen zeigen, daß die Beobachtung der Phosphorescenz von Gelen, die gewisse fluorescierende Farbstoffe adsorbiert enthalten, geeignet ist, weitere Aufschlüsse über den Bau und das Verhalten der Gele zu vermitteln.

Wie weit uns die hier wiedergegebenen Beobachtungen an organischen Gelen bei der Untersuchung der Kohlensäure-Assimilation von Nutzen sein können, wird erst eine im Gang befindliche Arbeit, über den Einfluß des Sauerstoffs auf die Fluorescenz des Chlorophylls in der Pflanze, ergeben. Im Assimilations-Apparat haben wir auch ein System vor uns, in welchem ein fluorescierender Farbstoff an gel-artige Substanzen gebunden ist, die dem Sauerstoff einen gewissen Zutritt gewähren.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, mit deren Mitteln vorliegende Arbeit durchgeführt wurde, sind wir zu außerordentlichem Dank verpflichtet. Auch der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg und der I.-G. Farbenindustrie, Ludwigshafen und Oppau, danken wir für ihre wertvolle Unterstützung.

⁵⁾ H. Freundlich, Capillarchemie, 4. Aufl., Bd. II, S. 170.

⁶⁾ Noack hat in einer äußerst interessanten Arbeit, welche die Frage des Zustandes des Chlorophylls in der lebenden Pflanze betrifft, die Fluorescenz-Fähigkeit von Adsorbaten dieser Farbstoffe an anorganischen und organischen Gelen festgestellt.

In einer späteren Veröffentlichung werden H. Kautsky u. F. Davidshöfer vom Standpunkt dieser und ihrer Untersuchungen über Chlorophyll-Adsorbate, auf die Arbeit Noacks ausführlicher eingehen.