

Luminescenzumwandlung durch Sauerstoff

Nachweis geringster Sauerstoffmengen

Von H. KAUTSKY und G. O. MÜLLER

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

(Z. Naturforsch. **2a**, 167–172 [1947]; eingegangen am 5. Dezember 1946)

Hermann Braune zum 60. Geburtstag gewidmet

Die langsam abklingende Phosphoreszenz von Farbstoffadsorbaten wird bei tiefer Temperatur schon durch verschwindend geringe Sauerstoffmengen augenblicklich, in der Farbe der gesetzmäßig immer kürzerwelligen Fluoreszenz, ausgeleuchtet. Diese rasche Farb- und Intensitätsänderung einer Phosphoreszenz kann als Indikator für den Nachweis geringster Sauerstoffspuren dienen.

I.

Bei der Wechselwirkung zwischen einem angeregten und einem unangeregten Molekül desselben emissionsfähigen Stoffes entstehen, unter Resonanzkopplung beider, Zwischenzustände geringerer Energie. Der primäre Anregungszustand ϵ_1 eines Moleküls ist kurzlebig ($\sim 10^{-8}$ s) und verursacht die normale Fluoreszenz $h\nu_{f1}$, der sekundäre Zwischenzustand ϵ_2 ist langlebig (bis zu Minuten) und Ursache der langsam abklingenden Phosphoreszenz $h\nu_{phos}$; $\epsilon_1 > \epsilon_2$ und dementsprechend $h\nu_{f1} > h\nu_{phos}$. Voraussetzung für die Fluoreszenz sind Bedingungen (wie große Verdünnung, Temperaturerhöhung u. a.), unter welchen möglichst ungestörte Einzelmoleküle eines lumineszenzfähigen Stoffes vorhanden sind, für die Phosphoreszenz dagegen Bedingungen, die eine Wechselwirkung der Moleküle begünstigen (wie Assoziation, höhere Konzentrationen, tiefe Temperatur u. a.). Phosphoreszenz großer Intensität und bis zu Minuten während der Abklingdauer beobachtet man nach intensiver Erregung in tiefgeköhlten, sauerstofffreien Adsorbaten geeigneter lumineszenzfähiger Stoffe, insbesondere Farbstoffe, in welchen die Moleküle bzw. deren Assoziante in Grenzflächen festgelegt sind. Beispielsweise in Adsorbaten von positiv geladenen Farbstoffen, wie Trypaflavin, Triphenylpyryliumchlorid usw., an Silicagel oder negativ geladenen Farbstoffen, wie Uranin, Umbelliferon u. a., an Aluminiumoxydgel oder umgeladenem Silicagel.

Durch Zuführen eines Energiebetrages E , wel-

cher der Bedingung $E \geq \epsilon_1 - \epsilon_2$ genügt, verwandelt sich, unter Aufhebung der Resonanzkopplung (diese ist natürlich von einer bereits vor der Anregung bestehenden Bindung zweier Moleküle durch Assoziation zu unterscheiden), die Farbe der längerwelligen Phosphoreszenz in die der kürzerwelligen Fluoreszenz $\epsilon_2 + E \rightarrow \epsilon_1 \rightarrow h\nu_{f1}$. Dazu genügt in manchen Fällen, wenn $\epsilon_1 - \epsilon_2$ klein ist, die Energie thermischer Stöße bei Zimmertemperatur, in anderen Fällen ist Erwärmen auf 100 und 200° nötig, und manchmal reicht auch das noch nicht aus. Diese thermische Farbumwandlung der Phosphoreszenz ist besonders schön an angefärbten trockenen Papierstreifen zu beobachten. Man taucht sie in flüssige Luft und erregt sie zur Phosphoreszenz. Phosphoreszierend in ein heißes Paraffinbad getaucht, leuchten sie prachtvoll in der Farbe ihrer Fluoreszenz auf (Tab. 1).

Die aus Experimenten abgeleitete Vorstellung der metastabilen Energie-Zwischenzustände resonanzgekoppelter Moleküle bildet eine gemeinsame Grundlage für die verschiedenartigsten Vorgänge, welche durch lumineszenzfähige Moleküle hervorgerufen werden: für die Phosphoreszenz, die Konzentrations-Selbstlöschung und für die hohe Ausbeute bei der Sensibilisierung vieler photochemischer Reaktionen¹.

Uns interessiert hier vor allem die Beeinflussung der Farbstoffphosphoreszenz durch Sauer-

¹ H. Kautsky u. H. Merkel, Naturwiss. **27**, 195 [1939]; H. Kautsky, Biochem. Z. **291**, 272 [1936].



Ver- bindung	Farbe der Phospho- rescenz — 180°	Farbe der Fluorescenz 20°	Farbe der thermisch umgewandelten Phosphorescenz
Trypaflavin	orange	grün	grün
Euchrysin	rot	gelbgrün	gelbgrün
Benzoflavin	orange	grün	grün
Auramin	orange	gelbgrün	gelbgrün
Acridingelb	gelbgrün	grün	grün
Thioflavin T	rot	grün	grün
Triphenyl- pyrylium- chlorid	gelbgrün	blau	blau
Anthranyl- säure	blaugrün	blauviolett	blauviolett

Tab. 1. Thermische Phosphoreszenzumwandlungen in Papierphosphoren. Zur Adsorption verwendete Farbstoffkonzentrationen $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l.

stoff. Die Phosphorescenz-Emission der in den Grenzflächen des Adsorbens befindlichen metastabilen Anregungszustände wird durch Sauerstoff gelöscht und der Sauerstoff dabei aktiviert (wahrscheinlich $^1\Sigma O_2$ oder $^1\Delta O_2$). Die Empfindlichkeit dieser Löschung in bezug auf den Sauerstoffdruck ist infolge der Langlebigkeit der Anregungszustände sehr groß. Sie wurde deshalb zu einem Sauerstoffnachweis ausgearbeitet². Unter geeigneten Bedingungen wird z. B. die Phosphorescenz eines Trypaflavin-Silicagel-Adsorbates ($5 \cdot 10^{-6}$ Mol in 2 g Silicagel) bei einem Sauerstoffdruck von 0,0005 mm Hg deutlich vermindert, bei 0,003 mm vollständig gelöscht.

Die Sauerstoffempfindlichkeit der Phosphoreszenzchemiluminescenz und auch der Bioluminescenz (Leuchtbakterien) liegt in derselben Größenordnung wie die der Phosphoreszenztilgung. Ihr Anwendungsbereich ist aber auf Systeme beschränkt, in welchen Phosphordampf oder Wasserdampf nicht stören.

In einem gewissen Druckbereich ist eine annähernd quantitative Auswertung der Lumineszenzlöschung zur Konzentrationsbestimmung von Sauerstoff möglich. Es gibt Farbstoffe, wie gerade das Trypaflavin, welche im Licht nicht nur den Sauerstoff aktivieren, sondern sekundär durch den aktivierten Sauerstoff eine Autophotoxydation erleiden. Im Licht wird Sauerstoff verbraucht. Solange Sauerstoff vorhanden ist, bleibt die Phosphorescenz gelöscht oder geschwächt. Sobald aber

² H. Kautsky u. A. Hirsch, Z. anorg. allg. Chem. **222**, 126 [1935].

zugegebene O ₂ -Menge in mm ³	Versuchs- temperatur in °C	Regenerations- zeit in sec	Regenerations- zeit, reduz. auf 0,1 mm ³ , in sec
0,12	20	25	21
0,12	20	16	14
0,25	20	45	18
0,73	20	145	20
0,73	20	145	20
0,73	20	135	18,5
0,73	20	150	20,5
0,25	20	60	24
0,25	20	45	18
0,25	20	55	22
0,25	20	55	22
0,25	20	55	22
0,61	20	140	23
0,73	20	100	14
0,73	20	145	20
0,73	20	150	20,5
0,73	20	135	18,5
1,92	20	360	19
1,92	20	350	18
0,25	— 80	50	20
0,25	— 80	45	18
0,25	— 80	55	22
0,50	— 80	150	30
0,61	— 80	110	18
0,73	— 80	160	22
0,73	— 80	145	20
0,73	— 80	150	20,5
0,73	— 80	150	20,5
0,96	— 80	195	20

Tab. 2. Regenerationszeit eines Trypaflavin-Silicagel-Adsorbats in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration.

der Sauerstoff verbraucht bzw. der Sauerstoffdruck auf etwa 0,0001 mm gesunken ist, erreicht die Phosphorescenz wieder ihre normale Intensität und Abklingungsdauer. Sie ist wieder vollständig regeneriert. Die Regenerationszeit ist ein Maß für die anfangs vorhandene Sauerstoffkonzentration (vorausgesetzt, daß die erregende Lichtintensität konstant und der Farbstoff nicht durch viele Messungen bereits zu weitgehend oxydiert ist). Wie aus Tab. 2 hervorgeht, ist die Regenerationszeit proportional der Sauerstoffkonzentration und unabhängig von der Temperatur. Die Schwankungen der Regenerationszeiten dürften im wesentlichen den Schwankungen der Beleuchtungsintensität der Bogenlampe zuzuschreiben sein.

In Tab. 3 sind Regenerationszeiten für Adsorbate verschiedener Farbstoffe angegeben. Direkt vergleichbar sind die Werte nicht, weil die Licht-

adsorption durch die angeführten Farbstoffadsorbate verschieden ist. Die Nichtregenerierbarkeit der Phosphoreszenz des Triphenylpyryliumadsorbates beruht aber nicht darauf, daß es das eingestrahlte Licht nicht adsorbiert. Man kann vielmehr nachweisen, daß auch bei der Löschung der Phosphoreszenz des Triphenylpyryliumadsorbates durch Sauerstoff der Sauerstoff analog wie durch andere belichtete Farbstoffe aktiviert wird. Bei zusätzlicher Adsorption von Sauerstoffacceptoren wie Thiosinamin oder Schwefelwasserstoff wird Sauerstoff im Licht verbraucht. Zugabe von $2 \cdot 10^{-4}$ Mol Schwefelwasserstoff zu 2 g Triphenylpyrylium-Silicagel-Adsorbat bei -80° bewirkt im Licht den Verbrauch von 0,12 cmm Sauerstoff in 60–65 sec, d. h. die Regenerationszeit erreicht jetzt (unter den Bedingungen der Tab. 2) die gleiche Größenordnung wie die eines Trypaflavin-Silicagel-Adsorbates.

Verbindung	Konzentration in Mol	Regenerationszeit in sec
Trypaflavin	$5 \cdot 10^{-6}$	25
Rhodamin S	$3,5 \cdot 10^{-5}$	160
Rhodamin B	$3,5 \cdot 10^{-5}$	160
Anthranilsäure	$5 \cdot 10^{-5}$	240
Triphenylpyryliumchlorid	$5 \cdot 10^{-6}$	bis 600 nicht regeneriert

Tab. 3. Regenerationszeiten für 2 g Farbstoffadsorbat und 0,12 mm³ O₂.

II.

Im folgenden beschreiben wir eine neuartige Lumineszenzerscheinung, die in unmittelbarem Zusammenhang mit der eben beschriebenen Lumineszenzlöschung steht. Sie wurde zu einem Sauerstoffnachweis ausgearbeitet, der um zwei Größenordnungen empfindlicher als der durch Phosphoreszenzlöschung ist.

Bei dem neuen Sauerstoffnachweis gehen wir ebenfalls von der Einwirkung molekularen Sauerstoffes auf die Phosphoreszenz von Farbstoffadsorbaten aus. Als Sauerstoffindikator dient in diesem Falle aber nicht die Auslöschung der Phosphoreszenz, sondern das Auftreten einer sehr eindrucksvollen Lumineszenzerscheinung, die bei den meisten bisher untersuchten Farbstoffphosphoreszenzen bei tiefen Temperaturen zu beobachten ist.

Verbindung und Konzentration	Farbe der Phosphoreszenz bei -180°	Farbe der Fluoreszenz und des Ausleuchtens durch O ₂ bei -180°
Rhodamin B SiG $2,5 \cdot 10^{-5}$	rot	orange
Rhodamin 6 G SiG $2,5 \cdot 10^{-5}$	rot	gelb
Rhodamin S SiG $2,5 \cdot 10^{-5}$	orangerot	gelb
Uranin AlG $2,5 \cdot 10^{-5}$	orange	gelbgrün
Phosphin SiG $2,5 \cdot 10^{-5}$	orange	gelbgrün
Euchrysin SiG $2,5 \cdot 10^{-5}$	orangerot	gelbgrün
Trypaflavin SiG $2,5 \cdot 10^{-5}$	orange	grün
Benzoflavin SiG $2,5 \cdot 10^{-5}$	orange	grün
Oxypyrentrisulfosäure AlG $2 \cdot 10^{-4}$	gelbgrün	blaugrün
Triphenylpyryliumchlorid SiG $5 \cdot 10^{-6}$	gelbgrün	blau
Umbelliferonessigsäure AlG $2,5 \cdot 10^{-5}$	gelbgrün	blau

Tab. 4. Phosphoreszenzumwandlungen durch Sauerstoff. Die Adsorbate werden hergestellt aus 100 ccm Lösung, enthaltend die angegebenen Konzentrationen in Mol pro 10 g Silicagel (SiG) oder Aluminogel (AlG). Die Farbe des Ausleuchtens durch O₂ bei -180° gleicht der Farbe der Fluoreszenz.

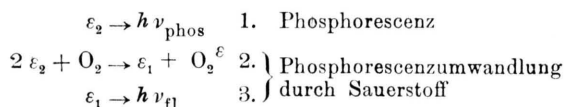
Ein Beispiel soll die Angaben in Tab. 4 erläutern.

Ein Trypaflavin-Silicagel-Adsorbat (der 7. Farbstoff der Tabelle) wird sorgfältigst evakuiert, mit flüssiger Luft oder festem Kohlendioxyd gekühlt und mit großer Lichtintensität (Bogenlampe mit Kupfersulfatfilter) zur Phosphoreszenz erregt. Die Phosphoreszenz (Spalte 2) ist orangefarbig, sehr hell und klingt in etwa 40–50 sec ab. Läßt man gleich nach voller Erregung etwas Sauerstoff zu dem Adsorbat hinzutreten, dann blitzt dieses überraschend hell in der grünen Farbe der Fluoreszenz des Trypaflavins auf (Spalte 3). Die Erscheinung erinnert an den bereits geschilderten Lumineszenzfarbwechsel bei plötzlicher Erwärmung eines vorher bei tiefer Temperatur phosphoreszierenden Adsorbates (Tab. 1). Die Phosphoreszenzumwandlung durch Sauerstoff ist vom Druck dieses Gases weitgehend unabhängig und beruht auf einer spezifischen Wirkung des Sauerstoffes. Andere Gase wie Stickstoff, Kohlendioxyd oder Schwefelwasserstoff beeinflussen die Phosphoreszenz nicht.

Bemerkenswert ist die extreme Sauerstoffempfindlichkeit dieser Erscheinung. Man beobachtet sie noch, wenn in einem Raume von 50 cm³ zu 2 g eines stark phosphoreszierenden Adsorbates, enthaltend $5 \cdot 10^{-6}$ Mol Farbstoff, bei -180° nur

etwa $1 \cdot 10^{-11}$ Mole Sauerstoff hinzugefügt werden. Das entspräche, unter Außerachtlassung der Adsorption des Gases am Gel, einem Druck von etwa $5 \cdot 10^{-6}$ mm Sauerstoff im Gasraum. Bei Sauerstoffdrucken unterhalb 10^{-4} mm überlagert sich unter den gegebenen Versuchsbedingungen die Phosphoreszenzumwandlung durch Sauerstoff der abklingenden Phosphoreszenz. Das kommt durch ein rasches, kürzerwelliges Aufleuchten im Augenblick des Sauerstoffzutritts zum Ausdruck. Nach diesem Aufleuchten klingt die ursprüngliche Phosphoreszenz in entsprechend geringerer Intensität weiter ab. Tab. 6 enthält Angaben über diese Erscheinung in ihrer Abhängigkeit von der zugefügten Sauerstoffmenge. Die dazugehörigen Versuchsbedingungen sind bei der noch folgenden Beschreibung der Versuche angegeben.

Auf die Experimente und Überlegungen zur Aufklärung der Lumineszenzumwandlung durch Sauerstoff hier im einzelnen einzugehen, würde zu weit führen. Die ersten Deutungsversuche sind in einer vorläufigen Mitteilung³ niedergelegt. Eine ausführliche Mitteilung darüber haben wir bisher noch nicht veröffentlicht. Ohne eine genaue Energiebilanz aufstellen zu wollen, deuten wir die Lumineszenzumwandlung kurz zusammengefaßt etwa folgendermaßen:



Anregungszustände sind mit ε , emittierte Quanten mit $h\nu$ bezeichnet.

Die Ergebnisse führen dazu, den durch Sauerstoff hervorgerufenen Lumineszenzeffekt als zweiquantigen Vorgang aufzufassen, im Gegensatz zu der analogen, durch Temperaturerhöhung bewirkten Erscheinung, die in bezug auf die metastabilen ε_2 -Anregungszustände nur einquantig ist.

Dieser Unterschied kommt besonders in der Abhängigkeit beider Vorgänge von der Lichtintensität und von der Farbstoffkonzentration zum Ausdruck. Mit sinkender Lichtintensität vermindert sich die Dichte der ε_2 -Zustände, mit sinkender Farbstoffkonzentration verringert sich die Möglichkeit eines Energieaustausches zwischen den adsorbierten Farbstoffmolekülen. Während bei geringer erregender Lichtintensität oder, was

(nach Versuchen) auf dasselbe herauskommt, nach sehr weitgehendem Abklingen der Phosphoreszenz der einquantige Temperatureffekt immer noch deutlich in Erscheinung tritt, ist der Sauerstoffeffekt an eine starke Belichtungsintensität gebunden und nur zu beobachten, wenn der Sauerstoff sehr bald nach voller Erregung zu dem phosphoreszierenden Adsorbat gelangt.

Sauerstoffdruck in mm Hg	Blitz noch sichtbar nach sec Abklingungszeit	Blitz nicht mehr sichtbar nach sec Abklingungszeit
7	10	12
1	10	12
0,1	10	12
$6 \cdot 10^{-2}$	9	11
$2 \cdot 10^{-2}$	7	9
$7 \cdot 10^{-3}$	5	7

Tab. 5. 2 g Trypaflavin-Silicagel-Adsorbat mit $5 \cdot 10^{-6}$ Mol Farbstoff und einer Abklingungsdauer von 25 sec.

Der Tab. 5 kann man die Abklingungszeit entnehmen, bei welcher das fluoreszenzgleiche Aufblitzen bei Zugabe von verschiedenen Sauerstoffmengen noch bzw. nicht mehr sichtbar ist.

Das Auftreten des Temperatureffektes ist nach den Versuchen unabhängig von der Dichte der ε_2 -Zustände; der Sauerstoffeffekt setzt eine gewisse größere Dichte dieser Zustände voraus.

Ganz analoge Verhältnisse finden wir bezüglich des Einflusses der Farbstoffkonzentration. Bei einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-7}$ Mol Trypaflavin in 2 g Silicagel ist die Umwandlung der orangefarbenen Phosphoreszenz in das grüne Aufleuchten durch Sauerstoff sehr gut zu sehen. Vermindert man die Konzentration auf den 5. Teil, so daß 2 g Adsorbat nur noch $2 \cdot 10^{-8}$ Mol Farbstoff enthalten, so ist zwar das Abklingen der Phosphoreszenz noch 10 sec mit unausgeruhtem Auge zu verfolgen, Sauerstoff bewirkt aber in diesem Falle kein grünes Aufleuchten mehr, sondern nur noch Löschung der Phosphoreszenz. Unter gleichen Bedingungen ist der Temperatureffekt ohne weiteres festzustellen.

Die Tatsache, daß bei geringer Phosphoreszenzintensität und bei geringer Farbstoffkonzentration der Sauerstoff kein Aufleuchten, sondern nur Löschen verursacht, bedeutet, daß die Phosphoreszenzumwandlung durch Sauerstoff nicht infolge der unmittelbaren Wechselwirkung eines

³ H. Kautsky u. G. O. Müller, Naturwiss. **29**, 150 [1941].

ϵ_2 -Zustandes mit einem Sauerstoffmolekül hervorgerufen sein kann. Aber auch die sekundäre Oxydation eines Farbstoffmoleküls durch den in dem ersten Vorgang aktivierten Sauerstoff kann nicht Ursache der Luminescenzumwandlung sein, denn das Abfangen des aktivierten Sauerstoffes durch Acceptoren wie Schwefelwasserstoff beeinflusst die Leuchterscheinung nicht. Eine Verlangsamung des Aufleuchtens, welche bei hohen Schwefelwasserstoffdrucken und gleichzeitig sehr geringen Sauerstoffdrucken beobachtet wird, ist nur auf eine reine Diffusionshemmung zurückzuführen. Sie kann ebenso gut durch Wasserdampf bewirkt werden. Nach diesen Befunden ist es nicht möglich, die Luminescenzumwandlung als eine durch Oxydation des Farbstoffes hervorgerufene Chemiluminescenz aufzufassen. Man muß schon einen zweiquantigen Vorgang, wie er in der Gl. (2) dargestellt ist, in Betracht ziehen. Damit kommen wir zu der Vorstellung, daß in Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration die adsorbierten Moleküle in gewissen Bereichen eine Anordnung in der Oberfläche besitzen, die den durch Gl. (2) versinnbildlichten Energieaustausch unter Beteiligung zweier ϵ_2 -Zustände über ein weites Gebiet der Oberfläche ermöglicht. Diese Adsorptionsbereiche sind ihren Eigenschaften nach wesensverschieden von den Scheibischen lockeren Komplexen der Polymethinfarbstoffe⁴ und recht allgemein in Adsorbaten fluorescierenden Farbstoffe anzutreffen.

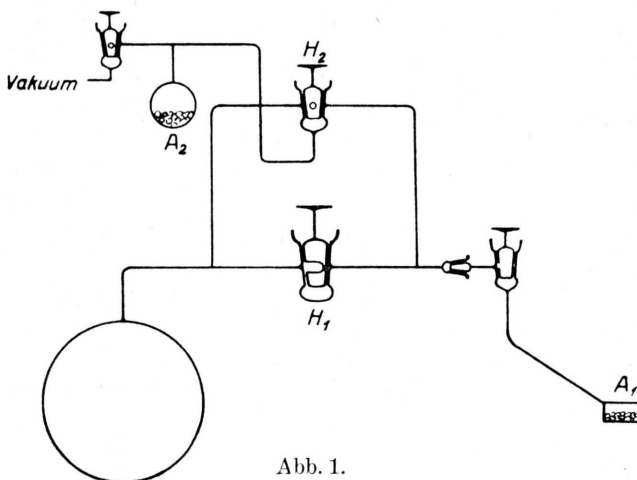
Bezüglich des Einflusses der Temperatur möchten wir noch hinzufügen, daß eine Erhöhung derselben Leuchtdauer und Helligkeit vermindert. Tiefe Temperaturen sind für den Sauerstoffeffekt günstig, oder sogar Voraussetzung, besonders in dem Fall, wo bei Zimmertemperatur bereits die thermische Umwandlung der Luminescenzemission hervortritt.

III.

Für die Versuche zum Nachweis von Sauerstoffspuren wurde als Farbstoff das *Trypaflavin* gewählt. Sein Adsorbat phosphoresciert hell und genügend lang. Der Übergang der orangefarbenen Phosphorescenz in die grüne Fluorescenz ist günstig, weil man dabei aus einem Gebiet geringer Helligkeitsempfindung in das des subjektiven Helligkeitsmaximums gelangt. Durch die Autophotoxydation kann das Trypaflavinadsorbat nach Sauerstoffeinwirkung durch Evakuieren und kurzes Bestrahlen sehr rasch wieder

regeneriert werden. Allerdings leidet das Adsorbat bei fortschreitender Oxydation.

Die Grenzen des Sauerstoffnachweises wurden in der in Abb. 1 vereinfacht gezeichneten Apparatur ermittelt. Das Trypaflavinadsorbat ($5 \cdot 10^{-4}$ g Farbstoff in 2 g Gel) befindet sich in A_1 , einem cylindrischen Gefäß mit oben und unten ziemlich planen Glasflächen (Höhe 1,2 cm, Inhalt ca. 8 ccm). Das Prinzip der Messung besteht darin, daß man in den Raum rechts von den Hähnen H_1 und H_2 ein abgemessenes Volumen Sauerstoff bekannten Druckes zu dem mit flüssiger Luft gekühlten phosphorescierenden Adsorbat in A_1 von H_1 aus einströmen läßt. Das Abmessen des Sauerstoffes geschieht durch den Hahn H_1 . Er besitzt eine nur nach einer Seite offene Bohrung, deren cylindri-



scher Hohlraum 0,58 ccm faßt. In dem Volumen des Apparates links von H_1 und H_2 wird ein bestimmter Sauerstoffdruck eingestellt. Der Hahn befindet sich dabei in der in Abb. 1 eingezeichneten Stellung. Durch Herumdrehen des Hahnes gelangen die 0,58 ccm Sauerstoff bekannten Druckes zu dem Adsorbat.

Zunächst stellen wir die Zuverlässigkeit der Apparatur bezüglich der Erreichung einer vollständigen Sauerstofffreiheit fest. Erst wird der rechts von H_1 und H_2 liegende und nach vorheriger Füllung mit Sauerstoff auch der linke Teil der Apparatur evakuiert. Die Entfernung des Sauerstoffes benötigt sehr viele Stunden, vor allem wegen der Hähne, die beim Drehen keinen Sauerstoff abgeben dürfen. Die letzten Spuren kann man photo-oxydativ durch die in A_1 und A_2 befindlichen Adsorbate aus der gesamten Apparatur entfernen. Bis zu welcher Grenze das geht, weiß man nicht, weil der Nachweis dafür fehlt. Jedenfalls wird die Phosphorescenz des Adsorbates in A_1 in keiner Weise beeinflusst, wenn man den Inhalt des Hahnes H_1 mit A_1 in Verbindung setzt. Diesen Zustand der Apparatur betrachten wir als den völliger Sauerstofffreiheit.

Für den Sauerstoffnachweis interessieren vor allen Dingen Drucke, die unterhalb der Grenze liegen, bei

⁴ G. Scheibe, Angew. Chem. 52, 631 [1939].

Menge Sauerstoff in Mol	Aufleuchten
$1,7 \cdot 10^{-10}$	stark
$1,9 \cdot 10^{-11}$	mäßig
$9,5 \cdot 10^{-12}$	schwach
$4,7 \cdot 10^{-12}$	noch sichtbar
$1,2 \cdot 10^{-12}$	nicht sichtbar

Tab. 6. Angewandt 2 g Trypaflavin-Silicagel-Adsorbat mit $5 \cdot 10^{-6}$ Mol Farbstoff. In der ersten Spalte sind die zugegebenen Mengen Sauerstoff in Molen angegeben und in der zweiten die Deutlichkeit der beobachteten Farbänderungen während der Phosphoreszenz.

welcher noch eine Löschung bzw. Phosphoreszenzverminderung zu bemerken ist. Bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-4}$ mm Sauerstoff wird die Phosphoreszenz noch sehr deutlich herabgesetzt. Lassen wir 0,58 ccm Sauerstoff von $5 \cdot 10^{-4}$ mm Druck aus dem Hahn H_1 in das rechts von ihm liegende Volumen von insgesamt 53 ccm einströmen, dann stehen dem Adsorbat etwa $1 \cdot 10^{-11}$ Mole Sauerstoff unter einem Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ mm zur Verfügung. Das genügt bereits, um ein sehr deutliches kürzerwelliges Aufklackern in der abklingenden Phosphoreszenz beobachten zu können. Wie man aus Tab. 6 ersieht, war selbst bei noch geringeren Konzentrationen Sauerstoff nachzuweisen. In diesem Falle lag der vorher in dem Hahnvolumen H_1 eingestellte Druck von 1 bis $2 \cdot 10^{-4}$ mm schon unter der Grenze des Nachweises durch Phosphoreszenz-Tilgung. In Anbetracht der möglichen Fehlerquellen bei so geringen Drucken dürfen wir den Zahlenangaben der Tab. 6 keine übertriebene Genauigkeit zuschreiben. Wir glauben aber vorläufig als untere Grenze des Sauerstoffnachweises durch Luminescenzumwandlung die Konzentration von $1 \cdot 10^{-11}$ Mol Sauerstoff in einem Raum von 50 ccm angeben zu dürfen, das entspricht einem Sauerstoffpartialdruck von etwa $5 \cdot 10^{-6}$ mm.

Zuletzt noch ein paar kurze Angaben über die Vorrichtung zur Erregung und Beobachtung der Phosphoreszenz und ihrer Veränderungen durch Sauerstoff (Abb. 2). Das mit Hilfe einer Linse konzentrierte Licht einer Bogenlampe fällt in das cylindrische Rohr U durch die Kupfersulfatlösung enthaltende

Cuvette K auf den drehbaren Spiegel S_1 und weiter durch das Rohr V auf das darunter befindliche Adsorbat. Der Spiegel befindet sich in einem geschlossenen Cylinder, 10×10 cm, der wie alle übrigen Innenteile der Apparatur geschwärzt ist. Der Spiegel ist auf einer drehbaren Metallplatte befestigt, die auf der Rückseite einen zweiten gleichen Spiegel S_2 trägt. Die Metallplatte kann in Richtung des Pfeiles lichtdicht gedreht werden. In der eingezeichneten Stellung wird das Licht durch das Rohr V auf das darunter liegende

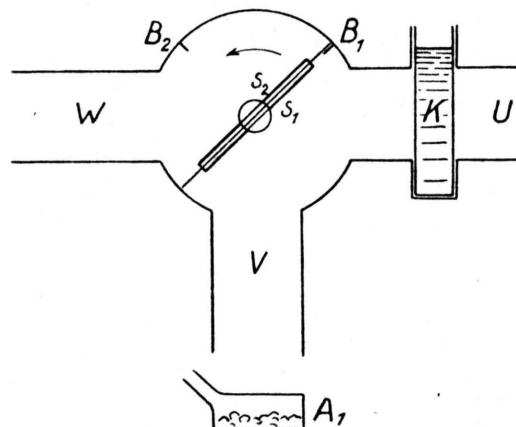


Abb. 2.

Adsorbat in A_1 reflektiert und erregt es zur Phosphoreszenz. Durch Drehung der Metallplatte in Richtung des Pfeiles bis zum Anschlag B_2 blendet man das erregende Licht vollständig ab. Dafür fällt jetzt das Phosphoreszenzlicht auf den 2. Spiegel S_2 und wird durch das Rohr W in das Auge des Beobachters reflektiert. Von diesem Zeitpunkt an läßt man den Sauerstoff zum Adsorbat treten und beobachtet die Intensitäts- oder Farbänderung der Phosphoreszenz.

Erwähnt sei schließlich noch die Möglichkeit einer Anwendung der Autophotooxydation. Der rasche Verbrauch geringer Sauerstoffspuren durch manche belichtete Farbstoffadsorbate kann zur Erreichung vollständiger Sauerstofffreiheit in Gasen und zur Erzielung und Aufrechterhaltung eines sauerstofffreien Vakuums Verwendung finden.