

# Luminescenzumwandlung durch Sauerstoff

## Nachweis geringster Sauerstoffmengen

Von H. KAUTSKY und G. O. MÜLLER

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

(Z. Naturforschg. 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  $\epsilon_1$  eines Moleküls ist kurzlebig ( $\sim 10^{-8}$  s) und verursacht die normale Fluoreszenz  $h\nu_{f1}$ , der sekundäre Zwischenzustand  $\epsilon_2$  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 währende Abklingungsdauer beobachtet man nach intensiver Erregung in tiefgekühlten, sauerstofffreien Adsorbaten geeigneter lumineszenzfähiger Stoffe, insbesondere Farbstoffe, in welchen die Moleküle bzw. deren Assoziate 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 Reaktionen<sup>1</sup>.

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

<sup>1</sup> H. Kautsky u. H. Merkel, Naturwiss. 27, 195 [1939]; H. Kautsky, Biochem. Z. 291, 272 [1936].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Verbindung	Farbe der Phosphoreszenz — 180°	Farbe der Fluoreszenz 20°	Farbe der thermisch umgewandelten Phosphoreszenz
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
Anthranil-säure	blaugrün	blauviolett	blauviolett
			100—200°

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

stoff. Die Phosphoreszenz-Emission der in den Grenzflächen des Adsorbens befindlichen metastabilen Anregungszustände wird durch Sauerstoff gelöscht und der Sauerstoff dabei aktiviert (wahrscheinlich  $^1\Sigma_0$  oder  $^1A_0$ ). Die Empfindlichkeit dieser Lösung in bezug auf den Sauerstoffdruck ist infolge der Langlebigkeit der Anregungszustände sehr groß. Sie wurde deshalb zu einem Sauerstoffnachweis ausgearbeitet<sup>2</sup>. Unter geeigneten Bedingungen wird z. B. die Phosphoreszenz 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 Phosphorchemilumineszenz und auch der Biolumineszenz (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 Lumineszenzlösung zur Konzentrationsbestimmung von Sauerstoff möglich. Es gibt Farbstoffe, wie gerade das Trypaflavin, welche im Licht nicht nur den Sauerstoff aktivieren, sondern sekundär durch den aktivierte Sauerstoff eine Autophotoxydation erleiden. Im Licht wird Sauerstoff verbraucht. Solange Sauerstoff vorhanden ist, bleibt die Phosphoreszenz gelöscht oder geschwächt. Sobald aber

zugegebene O <sub>2</sub> -Menge in mm <sup>3</sup>	Versuchstemperatur in °C	Regenerationszeit in sec	Regenerationszeit, reduz. auf 0,1 mm <sup>3</sup> , 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 Phosphoreszenz 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 dürfen 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-

<sup>2</sup> H. Kautsky u. A. Hirsch, Z. anorg. allg. Chem. 222, 126 [1935].

adsorption durch die angeführten Farbstoffadsorbate verschieden ist. Die *Nicht*regenerierbarkeit der Phosphorescenz des Triphenylpyryliumadsorbates beruht aber nicht darauf, daß es das eingeschaltete Licht nicht adsorbiert. Man kann vielmehr nachweisen, daß auch bei der Lösung der Phosphorescenz 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  $-80^\circ$  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
Anthraniolsäure	$5 \cdot 10^{-5}$	240
Triphenylpyryliumchlorid	$5 \cdot 10^{-6}$	bis 600 nicht regeneriert

Tab. 3. Regenerationszeiten für 2 g Farbstoffadsorbat und  $0,12 \text{ mm}^3 \text{ O}_2$ .

## II.

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

Bei dem neuen Sauerstoffnachweis gehen wir ebenfalls von der Einwirkung molekularen Sauerstoffs auf die Phosphorescenz von Farbstoff-adsorbaten aus. Als Sauerstoffindikator dient in diesem Falle aber nicht die Auslöschung der Phosphorescenz, sondern das Auftreten einer sehr eindrucksvollen Luminescenzerscheinung, die bei den meisten bisher untersuchten Farbstoff-phosphoreszenzen bei tiefen Temperaturen zu beobachten ist.

Verbindung und Konzentration	Farbe der Phospho- rescenz bei $-180^\circ$	Farbe der Flu- orescenz und des Ausleuch- tens durch $\text{O}_2$ bei $-180^\circ$
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
Phosphan 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
Triphenylpyrylium-chlorid SiG $5 \cdot 10^{-6}$	gelbgrün	blau
Umbelliferonessigsäure AlG $2,5 \cdot 10^{-5}$	gelbgrün	blau

Tab. 4. Phosphorescenzumwandlungen 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  $\text{O}_2$  bei  $-180^\circ$  gleicht der Farbe der Fluorescenz.

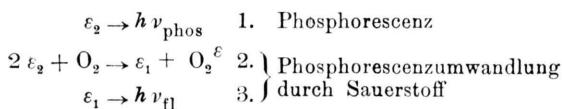
Ein Beispiel soll die Angaben in Tab. 4 erläutern.

Ein Trypaflavin-Silicagel-Adsorbat (der 7. Farbstoff der Tabelle) wird sorgfältig evakuiert, mit flüssiger Luft oder festem Kohlendioxyd gekühlt und mit großer Lichtintensität (Bogenlampe mit Kupfersulfatfilter) zur Phosphorescenz erregt. Die Phosphorescenz (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 Fluorescenz 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 Phosphorescenzumwandlung 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 Phosphorescenz nicht.

Bemerkenswert ist die extreme Sauerstoffempfindlichkeit dieser Erscheinung. Man beobachtet sie noch, wenn in einem Raum von  $50 \text{ cm}^3$  zu 2 g eines stark phosphoreszierenden Adsorbates, enthaltend  $5 \cdot 10^{-6}$  Mol Farbstoff, bei  $-180^\circ$  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 Mitteilung<sup>3</sup> 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  $\varepsilon$ , 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  $\varepsilon_2$ -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  $\varepsilon_2$ -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 fluorescenzgleiche 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  $\varepsilon_2$ -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 orangefarbigen 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 Lösung 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

<sup>3</sup> H. Kautsky u. G. O. Müller, Naturwiss. 29, 150 [1941].

$\epsilon_2$ -Zustandes mit einem Sauerstoffmolekül hervorufen sein kann. Aber auch die sekundäre Oxydation eines Farbstoffmoleküls durch den in dem ersten Vorgang aktivierten Sauerstoff kann nicht Ursache der Lumineszenzumwandlung sein, denn das Abfangen des aktivierte 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 Lumineszenzumwandlung 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  $\epsilon_2$ -Zustände über ein weites Gebiet der Oberfläche ermöglicht. Diese Adsorptionsbereiche sind ihren Eigenschaften nach wesensverschieden von den Scheibeschen lockeren Komplexen der Polymethinfarbstoffe<sup>4</sup> und recht allgemein in Adsorbaten fluoreszierender 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 Lumineszenzemission 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 orangefarbigen Phosphoreszenz in die grüne Fluoreszenz 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 ( $5 \cdot 10^{-6}$  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 phosphoreszierenden 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-

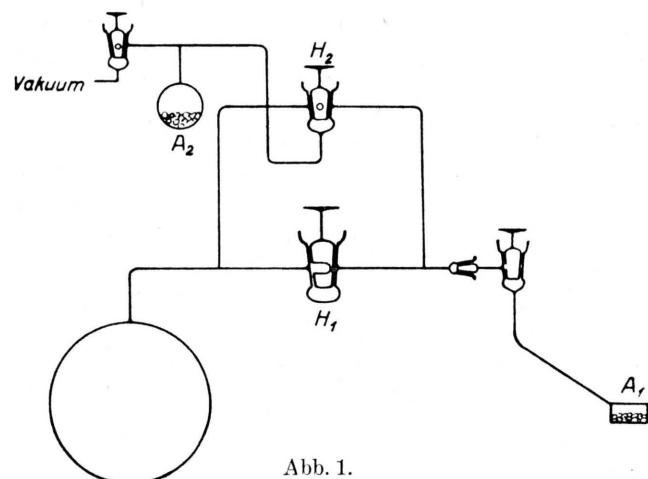


Abb. 1.

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 Phosphoreszenz 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 Drücke, die unterhalb der Grenze liegen, bei

\* 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 Lösung 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 Aufflackern 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 Lumineszenzumwandlung 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,  $10 \times 10$  cm, der wie alle übrigen Innenenteile der Apparatur geschrägt 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

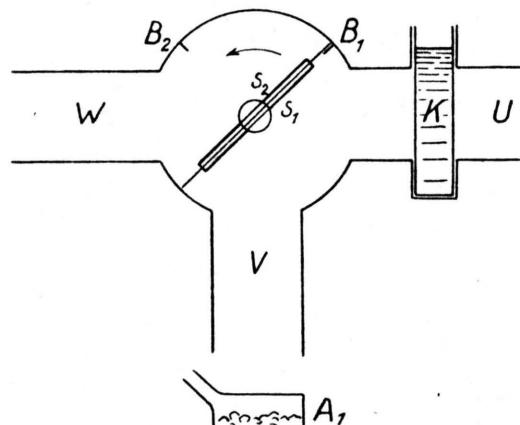


Abb. 2.

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 Autophotoxydation. Der rasche Verbrauch geringer Sauerstoffspuren durch manche belichtete Farbstoffadsorbate kann zur Erreichung vollständiger Sauerstofffreiheit in Gasen und zur Erziehung und Aufrechterhaltung eines sauerstofffreien Vakuums Verwendung finden.