

4. *Über Lumineszenz von festen Lösungen;* *von Gerhard C. Schmidt.*

Im Jahre 1896¹⁾ habe ich nachgewiesen, daß eine große Anzahl von Anilinfarbstoffen, die, soweit bekannt, in keinem flüssigen Lösungsmittel fluoreszierten, zu leuchten vermögen, wenn man sie in gewisse organische Substanzen, wie Gelatine, Zucker, Amide, z. B. Succinamid, Benzamid usw. und Säuren, z. B. Benzoessäure, Phtalsäure usw. bettet. Ich faßte diese Präparate als feste Lösungen im Sinne van't Hoff's auf, d. h. als erstarrte Lösungen. Zugunsten dieser Annahme sprach die Tatsache, daß dieselben Farbstoffe auf Wolle, Papier und Seide, wobei wir es unzweifelhaft mit Adsorptionen zu tun haben, nicht leuchteten.

Es erhebt sich zunächst die Frage: Wie unterscheidet sich eine feste Lösung von einer Adsorption? Ich stelle mir vor, daß bei dem letzteren Vorgang der adsorbierte Stoff nur an der Oberfläche sich anlagert, ohne in das Innere hineinzudringen; bei der festen Lösung dagegen bildet der fremde Stoff einen Bestandteil des Kristallgitters oder, falls wir es mit einem amorphen Körper als Lösungsmittel zu tun haben, ist der gelöste Stoff in diesem ebenso verteilt, wie in einem flüssigen Lösungsmittel. Die Gesetze sind für beide Vorgänge ganz verschieden. Für die feste Lösung gilt das Henry-Nernstsche Verteilungsgesetz, d. h. es verteilt sich der Stoff A zwischen dem flüssigen Lösungsmittel B und dem festen Stoff C , mit dem er eine feste Lösung bildet, derart, daß $K_B/K_C = \text{Konst.}$ ist, wo K_B bzw. K_C die Konzentration von A in B bzw. C bedeuten. Bei der Adsorption dagegen ist bei geringen Konzentrationen $K_B^n/K_C = \text{Konst.}$, wo n Konst. ist, und von einer gewissen Konzentration aus ist die Konzentration von A in C

1) G. C. Schmidt, Wied. Ann. 58. S. 103. 1896.

unabhängig von der Konzentration von A in B ; es ist jetzt der Sättigungspunkt erreicht.

Um nun zu prüfen, ob tatsächlich die gelösten Stoffe sich in bezug auf Lumineszenz anders verhalten als die adsorbierten, habe ich eine große Anzahl von Präparaten hergestellt, von denen die Adsorptionsisothermen bereits gemessen sind, bei denen also kein Zweifel obwalten kann, daß hier der Farbstoff sich nur an der Oberfläche niederschlägt. Als Farbstoffe kamen zur Verwendung: Modebraun, Bismarckbraun, Chinolingelb, Kongorot, Ponceaurot, Eosin, Wasserblau, Methylenblau, Methylviolett und Nigrosin. Als adsorbierende Stoffe wurden gewählt: Knochenkohle, Rohrkohle, SrCO_3 , SrSO_4 , SiO_2 , K_2SO_4 und Harnsäure. Die Gründe, welche zugunsten dieser Auswahl sprachen, waren folgende. Daß Kohle und SiO_2 die Farbstoffe nur absorbieren, ist sicher. Bismarckbraun, Chinolingelb und Ponceaurot färben nach Marc und Wenk¹⁾ K_2SO_4 stark; nach Marc²⁾ werden ferner Bismarckbraun und Methylviolett von Harnsäure, Ponceaurot von BaSO_4 und BaCO_3 , Methylviolett von SrCO_3 aufgenommen. In allen diesen Fällen hat man es, wie aus den Adsorptionsisothermen hervorgeht, ausschließlich mit Adsorptionen zu tun.

Behufs Darstellung der Präparate wurden die Adsorbentien mit den wässerigen Lösungen der Farbstoffe übergossen und nach einiger Zeit filtriert; nach dem Trocknen mit Fließpapier wurden sie noch 1—2 mal mit Wasser ausgewaschen, nochmals mit Fließpapier und darauf bei gelinder Wärme getrocknet. Untersucht wurden die Präparate mit Hilfe der Uviolampe, einer gewöhnlichen elektrischen Lampe oder des Phosphoroskops. In keinem Fall war auch nur eine Spur einer Fluoreszenz zu beobachten. Wir können daher schließen:

*Bisher ist kein Fall beobachtet worden, wo ein Stoff, der unzweifelhaft adsorbiert ist, fluoresziert.*³⁾

1) R. Marc u. W. Wenk, Zeitschr. f. physik. Chem. 68. S. 109. 1910.

2) R. Marc, Zeitschr. f. physik. Chem. 81. S. 652. 1913.

3) Es wäre möglich, daß ein Stoff, der im festen Zustand fluoresziert, dies ebenfalls im adsorbierten Zustand tut. Ein derartiger Fall ist aber bisher nicht bekannt.

Daß die gewählten Farbstoffe, in andere Stoffe gebettet, zu leuchten vermögen, geht aus der folgenden Tabelle hervor, die sich auf das Phosphoreszenzlicht bezieht.

Gelöster Stoff	Gelöst in Gelatine	Gelöst in Phtalsäure
Modebraun . . .	intensiv hellrot	intensiv hellrot
Bismarckbraun . .	intensiv rot	rot
Chinolingelb . . .	Spur	gelblich
Kongorot	Spur	grünlich
Ponceaurot	—	rot
Eosin	intensiv grün	grünlich
Methylenblau . . .	rot	intensiv rot
Methylviolett . .	intensiv rot	intensiv rot

Aus dem Vorhergehenden geht somit hervor, daß ein- und derselbe Farbstoff in dem einen Fall leuchtet und in dem anderen Fall diese Eigenschaft nicht besitzt; die Versuche zeigen weiter, daß letzteres eintritt, wenn unzweifelhaft eine Adsorption vorliegt. Aber sehr beweisend zugunsten der Auffassung, daß wir es bei den leuchtenden Präparaten mit festen Lösungen zu tun haben, sind sie nicht, denn es läßt sich ja immer noch der Einwand erheben, daß es für die Fluoreszenz gleichgültig ist, ob Adsorption oder feste Lösung vorliegt und daß die Präparate, welche nicht leuchten, dies nur deswegen tun, weil der im großen Überschuß befindliche Stoff das Leuchten vernichtet. Auch bei Flüssigkeiten findet man ja häufig den Fall, daß ein- und derselbe Stoff in dem einen Lösungsmittel leuchtet, in dem anderen dagegen nicht.

Um diesen Einwand zu entkräften, habe ich versucht, ob es nicht möglich sei, *ein- und denselben* Stoff einmal als Lösungsmittel in der festen Lösung und dann als Adsorbens mit ein- und demselben Farbstoff zu benutzen. Zu diesem Zweck wählte ich die in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Benzoesäure, die sich in der Hitze dagegen leicht löst. Zur Gewinnung der festen Lösungen wurden in der Hitze gesättigte Lösungen von Benzoesäure in Wasser hergestellt, mit einer Spur des Farbstoffs versetzt und schnell abgekühlt. Es schied sich der größte Teil der Benzoesäure aus; nachdem sie von der Lösung durch Filtrieren getrennt war, wurde sie zweimal mit kaltem Wasser

abgewaschen, um den lose anhaftenden Farbstoff zu entfernen, dann zwischen Fließpapier gepreßt, bis das Papier trocken blieb und schließlich bei 30° im Exsikkator getrocknet.

Die Adsorption wurde auf folgende Weise gewonnen. Benzoesäure wurde in kaltem Wasser aufgeschlämmt, mit einer Spur des Farbstoffs in der Kälte versetzt und ungefähr 5 Minuten damit in Berührung gelassen, filtriert, mit kaltem Wasser zweimal gewaschen und ebenso wie oben getrocknet. Der adsorbierende Körper hatte ungefähr ebenso lange mit dem Farbstoff in Berührung gestanden, wie die feste Lösung. Da alle Adsorptionsvorgänge augenblicklich vor sich gehen, so konnte man sicher sein, daß jedenfalls der größte Teil des Farbstoffs von der Oberfläche der Benzoesäure aufgenommen worden war. In allen Fällen war das Wasser, das durch den Filter gegangen war, viel schwächer gefärbt, als die ursprüngliche Lösung, ein Beweis, daß ein Teil des Farbstoffs von der Benzoesäure festgehalten wurde.

Beide Präparate sahen äußerlich völlig gleich aus, die mit Methylviolett schwach bläulich-violett, die mit Modebraun rötlich-gelblich. Sie unterschieden sich aber in bezug auf das Lumineszenzlicht sehr stark voneinander.

	Adsorption	Feste Lösung
Benzoessäure mit Modebraun . .	} an manchen Stellen } schwach bläulich	intensiv rot
„ „ Methylviolett . .		intensiv rotgelb

Die reine Benzoesäure fluoreszierte ebenfalls schwach bläulich; das Lumineszenzlicht bei der Adsorption (vgl. die Tabelle) rührt also sicher daher, daß entweder der Farbstoff sich an einzelnen Stellen nicht niedergeschlagen hatte oder daß der eine oder andere Kristall beim Trocknen usw. zerbrochen war.

Jedenfalls geht aus diesen Versuchen hervor: *Wird ein passend gewählter Anilinfarbstoff nur an der Oberfläche von Benzoesäure niedergeschlagen, so fluoresziert er nicht, dringt er dagegen in das Innere ein und bildet mit der Benzoesäure ein homogenes Gemisch, so fluoresziert er. Offenbar haben wir es*

im ersten Fall mit einer Adsorption zu tun und im zweiten mit einer festen Lösung.

Noch in anderer Weise habe ich die Hypothese, daß wir es bei diesen lumineszierenden Körpern mit festen Lösungen zu tun haben, stützen können. Nach van't Hoff sind feste Lösungen „erstarrte Lösungen“. Es mußte somit möglich sein, diese fluoreszierenden Präparate auf einem ganz anderen Wege zu gewinnen, nämlich durch Erstarrenlassen der flüssigen Lösung. Um dies zu prüfen, wurde Benzoesäure geschmolzen und mit einer Spur von Methylviolett bzw. Modebraun versetzt. Die Farbstoffe lösten sich sofort und färbten die ganze Masse violett bzw. braun. Die Präparate wurden dann durch Abkühlen zum Erstarren gebracht und im Phosphoroskop untersucht. Sie waren homogen gefärbt, nirgends sah man weiße Kristalle der reinen Benzoesäure. Sie zeigten intensives rotes bzw. rotgelbes Phosphoreszenzlicht und unterschieden sich in nichts von den auf wässrigem Wege dargestellten. Ich möchte noch hinzufügen, daß man bei der Gewinnung sehr vorsichtig sein muß, nicht zu viel Farbstoff in die Lösung zu bringen, da sonst das Lumineszenzlicht abnimmt. Ein analoges Verhalten zeigen ja auch viele flüssige Lösungen.

Aus diesen Versuchen ergibt sich somit: *Durch Erstarrenlassen des durch Temperaturerhöhung verflüssigten Gemisches von Benzoesäure mit einem passend gewählten Farbstoff erhält man stark lumineszierende Präparate; diese sind somit „erstarrte“, d. h. im Sinne van't Hoff's feste Lösungen.*

Diese Auffassung mußte noch eine kräftige Stütze erfahren, wenn es gelang, flüssige fluoreszierende Lösungen herzustellen, deren Lumineszenzlicht beim Erstarren sich nicht ändert. In der Tat konnten derartige Präparate leicht gewonnen werden, indem man eine Reihe organischer Substanzen, wie Benzoesäure, Phtalsäure, Benzamid usw. schmolz und eine Spur von Eosin, Fluoreszein usw. hinzufügte. Man erhielt so flüssige Lösungen, deren Fluoreszenzlicht ebenso intensiv war, wie das der wässrigen oder alkoholischen Lösungen; nach dem Erstarren fluoreszierten diese Präparate weiter. Man erhielt also auf diese Weise einen ganz kontinuierlichen Übergang einer fluoreszierenden flüssigen Lösung in eine fluoreszierende feste Lösung.

In einer Reihe von Fällen konnte die Ausdehnung des Fluoreszenzlichts gemessen werden. Die nachfolgende Tabelle enthält die Lage der Absorptions- und Fluoreszenzbanden in flüssiger Lösung; in fester Lösung wurde nur die Farbe des Lumineszenzlichts mit Hilfe des Phosphoroskops festgestellt; das Fluoreszenzlicht war, soweit mit dem bloßen Auge geschlossen werden konnte, mit dem Phosphoreszenzlicht identisch.

Fluoreszein.

Lösungsmittel	Flüssige Lösung		Feste Lösung Phosphoreszenz
	Absorption	Fluoreszenz	
Wasser	495—465 $\mu\mu$	648—500 $\mu\mu$	—
Bernsteinsäure . .	von 490 an	schwach grünlich	hellgelb
Benzoessäure . . .	von 535 an	662—542	grün
Phtalsäure	von 490 an	648—500	grüngelb
Acetanilid	von 550 an	680—555	schwach grüngelb
Benzamid	542—470	656—530	intensiv gelbgrün

Eosin.

Lösungsmittel	Flüssige Lösung		Feste Lösung Phosphoreszenz
	Absorption	Fluoreszenz	
Wasser	548—450 $\mu\mu$	670—548 $\mu\mu$	—
Benzoessäure . . .	550—450	662—565	intensiv gelbgrün
Acetanilid	600—440	656—598	gelb
Benzamid	600—440	656—572	intensiv gelbgrün

Fluorindin.

Lösungsmittel	Flüssige Lösung		Feste Lösung Phosphoreszenz
	Absorption	Fluoreszenz	
Wasser	656—606 $\mu\mu$ 595—560 535—525	662—632 $\mu\mu$	—
Benzoessäure . . .	670—660 610—580 555—548		
Benzamid	598—565 550—530 495—482 (schwach)	648—606	schwach rot

Eine Reihe von anderen Farbstoffen gab ebenfalls in flüssiger und fester Lösung Fluoreszenz, darunter auch Farb-

stoffe, welche in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht fluoreszieren, so fluoreszierte z. B. Methylviolett, das in Wasser, Alkohol usw. nicht leuchtet, in flüssigem Phtalsäureanhydrid rötlich, in erstarrtem intensiv hellrot. Verschiedene Eosine gaben etwas verschiedene Leuchtfarben entsprechend der verschiedenen Absorption.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß *das Fluoreszenzlicht im flüssigen und festen Zustand im wesentlichen identisch ist*. Die Entstehung der Fluoreszenz oder die Zunahme der Fluoreszenzhelligkeit der festen Lösungen in den organischen Substanzen gegenüber den gewöhnlichen flüssigen Lösungen beruht hier nach nicht auf einem Wandern des Fluoreszenzstreifens aus dem Ultraviolett in den sichtbaren Teil des Spektrums, sondern darauf, daß die gewöhnlichen Lösungsmittel die Fluoreszenz vernichten. Wasser, Alkohol usw. vernichten die Fluoreszenz des Methylvioletts; Phtalsäure, Benzamid lassen sie dagegen bestehen.

Wie aus der Tabelle ferner hervorgeht, *gilt die Stokesche Regel*.

Bekanntlich ist es bis jetzt nicht gelungen, im flüssigen Zustand ein Nachleuchten zu beobachten, auch meine Versuche mit diesen geschmolzenen Präparaten verliefen ergebnislos.

Wie in der Einleitung auseinandergesetzt, gilt für die festen Lösungen das Henry-Nernstsche Verteilungsgesetz, d. h. es verteilt sich ein Stoff A zwischen einem flüssigen B und einem festen Lösungsmittel C , derart, daß $K_B/K_C = \text{Konst.}$ ist. Voraussetzung hierfür ist, daß der gelöste Stoff A in beiden Lösungsmitteln dasselbe Molekulargewicht besitzt und B in C und umgekehrt C in B nicht löslich sind. Ich habe noch eine Anzahl von Versuchen gemacht, um diese Gleichung auch für meine lumineszierenden Präparate zu verifizieren. Zu dem Zweck wurden in je 100 ccm Wasser mit wechselndem bekannten Gehalt an Methylviolett 1 g Benzoesäure gebracht, schnell erhitzt, bis sich alles löste und dann langsam abkühlen gelassen. In der Kälte schied sich bei weitem die größte Menge der Benzoesäure ab, gefärbt durch Methylviolett. Die Lösung wurde filtriert: die methylviolettthaltige Benzoesäure wurde zwischen Fließpapier so lange getrocknet, bis das letztere trocken blieb, darauf wurde das Präparat noch zweimal mit kaltem Wasser

gewaschen, wieder zwischen Fließpapier und schließlich im Trockenschrank getrocknet. Es wurde nun erwartet, daß sich der Farbstoff so zwischen der Benzoesäure und dem Wasser verteilen würde, daß das Verhältnis der beiden Konzentrationen konstant bleiben würde.

Um die Konzentration im Wasser zu ermitteln, wurden die Lösungen in passender Weise verdünnt bzw. eingedampft und dann mit dem Glanschen Photometer photometriert. Der Gehalt der Benzoesäure an Methylviolett wurde bestimmt, indem man abgewogene Mengen der Kristalle in Alkohol löste, — die Benzoesäure ist in Alkohol sehr leicht löslich —; diese Lösungen wurden ebenfalls so verdünnt, daß alle Lösungen nach dem Augenschein gleich tief gefärbt waren und zum Schluß wurden sie alle ebenfalls mit dem Glanschen Photometer photometriert. Aus den so bestimmten Konzentrationen und den bekannten zugesetzten Alkoholmengen ergab sich durch eine einfache Rechnung der Gehalt der Benzoesäure an Methylviolett. Die Bestimmung ist nicht sehr genau, aber eine bessere habe ich trotz verschiedener Versuche nicht gefunden. In der nachfolgenden Tabelle bedeuten K_1 die Konzentration des Wassers an Methylviolett vor dem Zusatz der Benzoesäure, K_2 die Konzentration des Wassers, nachdem sich der Farbstoff in der Benzoesäure niedergeschlagen hat, K_3 die von der Benzoesäure aufgenommene Menge an Methylviolett. Alle Angaben beziehen sich auf 100 g Wasser bzw. Benzoesäure.

Nr. der Lösung	K_1	K_2	K_3	K_1/K_3	K_2/K_3
1	0,0215	0,0173	0,492	0,044	0,035
2	0,0078	0,0071	0,171	0,046	0,041
3	0,00195	0,0019	0,0386	0,050	0,049
4	0,00156	0,00124	0,0330	0,047	0,0047
5	0,000475	0,00035	0,0144	0,033	0,024
6	0,000119	0,000042	0,0059	0,019	0,007

Faßt man den Vorgang als die Bildung einer festen Lösung auf, so müßte *in jedem Augenblick* das Verhältnis der Konzentration in Wasser zu dem in Benzoesäure konstant sein. In den konzentrierten wässerigen Lösungen ändert sich der Gehalt an Methylviolett durch die Aufnahme des Farbstoffs

seitens der Benzoesäure kaum; bei den verdünnten Lösungen ist dies in hohem Maße der Fall. Nach dem Henry-Nernst-schen Verteilungsgesetze müßte somit die Konzentration an Methylviolett in der zuerst sich bildenden festen Benzoesäure groß sein und darauf immer mehr abnehmen, je mehr die wässerige Lösung verarmt. Eine absolute Konstanz von K_1/K_3 wäre also nicht zu erwarten, aber diese starke Abnahme bei den verdünntesten Lösungen läßt sich auf diese Weise nicht erklären. Möglich ist es, daß das Molekulargewicht des Farbstoffes sich mit der Konzentration ändert, eine Annahme, die nicht unwahrscheinlich ist, da ja alle diese Farbstoffe ein sehr großes Molekulargewicht besitzen. Geben die Zahlen somit auch keinen zwingenden Beweis dafür, daß wir es bei diesen lumineszierenden Präparaten mit festen Lösungen zu tun haben, so sprechen sie auch nicht dagegen; die Konstanz von K_1/K_3 bzw. K_2/K_3 bei den konzentrierten Lösungen muß sogar zugunsten dieser Auffassung ins Feld geführt werden. Jedenfalls wird diese Hypothese durch die Gesamtheit der mitgeteilten Versuche sehr wahrscheinlich gemacht.

Wie in der Einleitung bemerkt, nehme ich an, daß bei der Bildung einer festen Lösung der Farbstoff in das Kristallgitter hineingeht. Man versteht hiernach, weswegen die anorganischen Kristalle sich im allgemeinen nicht anfärben lassen im Gegensatz zu den organischen, und ferner, daß von den letzteren die mit vielen Kohlenstoffatomen einen Vorzug in dieser Hinsicht besitzen gegenüber den einfach gebauten. Nach unseren Anschauungen über das Kristallgitter besteht dasselbe z. B. bei den NaCl aus den Ionen Na und Cl; in den Nitraten, Karbonaten usw. bilden die Ionen CO_3 und NO_3 ein geschlossenes Ganzes. Ebenso wird in der Benzoesäure die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$ zusammengehören. Gehen nun in dem Chlornatriumkristall ein oder zwei Chlor- bzw. Natriumionen aus dem Kristallgefüge heraus, so ist die Lücke viel zu klein, als daß der Farbstoff da hineindringen kann. Entfernen sich dagegen ein oder zwei der großen Gruppen $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$, so kann die Lücke wohl so groß werden, daß sich der Farbstoff dort niederschlagen kann. Je größer also die in Betracht kommenden Gruppen sind, um so leichter wird sich eine feste Lösung bilden, was durch die Erfahrung gut bestätigt wird.

Die Farbstoffe sind alle Basen oder Säuren und man könnte daher die Vermutung aussprechen, daß es sich bei diesen fluoreszierenden Präparaten gar nicht um Lösungen handelt, sondern um chemische Umsetzungen. Hiergegen spricht, daß Stoffe, wie Gelatine, Zucker usw., die ebenso chemisch indifferent sind, wie Wasser und Alkohol, sich anfärben lassen.

Frl. Marke, welche mich bei diesen Versuchen unterstützt hat, spreche ich meinen Dank hierfür aus.

Münster i. Westf., Physikal. Institut,
14. März 1921.

(Eingegangen 23. März 1921.)
