

Über die Absorption der Gelatine-Farbstoffphosphore.

VON P. FRÖHLICH UND P. SZÖR.

1. Einleitung.

Es ist bekannt (1), dass die Absorption der Gelatine-Farbstoffphosphore u. a. auch von ihrer Herstellungsart abhängt.

Bei der Bereitung trockener Gelatin-Farbstoffplatten gehen wir in folgender Weise vor: Die Gelatine wird zuerst in Wasser gelöst und dann diese Lösung mit der wässrigen Lösung des Farbstoffes vermischt. Die Menge des Farbstoffes wird so gewählt, dass nach dem Trocknen die Platte den Farbstoff in der gewünschten Konzentration enthalte. Wird z. B. eine Platte von 3 mg Farbstoff/cm³ Gelatine benötigt, so mischt man die gesondert bereiteten wässrigen Lösungen von 1 cm³ Gelatin und 3 mg Farbstoff, giesst die so gewonnene Lösung auf eine Quecksilber-Fläche und trocknet sie dann ein. Ist nun die Konzentration der wässrigen Farbstoff-Lösung 1 mg/cm³ dann benötigen wir von ihr 3 cm³, ist aber ihre Konzentration 3 mg/cm³, dann brauchen wir nur 1 cm³. Diese Konzentration, nämlich die Konzentration der wässrigen Farbstoff-Lösung, werden wir im Folgendem als Grund-Konzentration bezeichnen.

In dieser Mitteilung beschäftigen wir uns mit der Frage, wie die Grund-Konzentration die Absorption der Gelatine-Farbstoffphosphore beeinflusst.

2. Elektrolytische Lösungen.

Kortüm (2) stellte fest, dass in den verdünnten Lösungen der organischen Salze von grossen Molekülen — wie z. B. bei den von uns untersuchten Farbstoffen — die Moleküle zwar in dissoziiertem Zustande vorliegen, doch — da die van der Waals'sche Kräfte grösser sind als die Coulomb'sche Stossungs-Kräfte — werden mehrere Farbstoff-Ionen zu eine Ionen-Gruppe assoziiert. So erklärte er die Erscheinung, dass die fluoreszierenden Farbstoff-Lösungen bezüglich der Absorption vom Beer'schem Gesetze eine grosse Abweichung zeigen.

Bei den bisherigen Untersuchungen über die Absorption der Gelatine-Farbstofflösungen wurde die bei der Bereitung der Farbstoffplatte benutzte Grund-Konzentration überhaupt nicht in acht genommen. Die Grund-Konzentration spielt natürlich nur dann eine Rolle, wenn der assoziierte Zustand der wässrigen Farbstoff-Lösung sich während der Beimischung der Gelatine nicht ändert.

Man muss in Betracht nehmen, dass sich bei den Farbstoff-Lösungen die molare Extinktion im Falle einer abnehmenden Konzentration vergrössert. Nun wird bei einer solchen Konzentrations-Änderung die Zahl der assoziierten Ionen kleiner, d. h. die freien Ionen vermehren sich. Darum muss man annehmen, dass die Absorption von der Zahl der freien Ionen abhängt. Wenn daher durch Beimischung der Gelatine zur Farbstofflösung die Zahl der freien Ionen sich nicht ändert, dann muss die Absorption in erster Linie mit der Grund-Konzentration und nicht mit der wirklichen Konzentration im Zusammenhang stehen. Zur Entscheidung dieser Frage haben wir das Problem ausführlich untersucht.

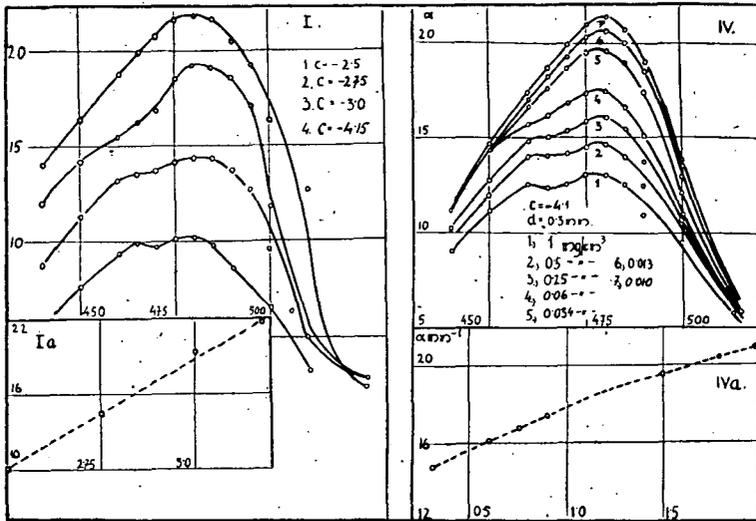
3. Experimentelle Ergebnisse.

Unsere Absorptions-Messungen wurden mit der schon von H. Mischung (1) benützten Methode und Einrichtung durchgeführt.

a) Einfluss der Konzentration.

Unter Konzentration verstehen wir im Folgenden die wirkliche Konzentration der trockenen Gelatin-Farbstoffplatte. Um den Einfluss der Konzentration zu entscheiden, bereiteten wir eine Reihe Gelatine-Natriumfluoresceinplatten von gleicher — 0.1 mm — Dicke. Konzentration c bedeutet 10^{-c} gr. Farbstoff/cm³ Gelatine. Die Absorptions-Kurven sind in Figur I. sichtbar. Die Absorptions-Koeffizienten (α) sind alle auf $c=3$, als Einheits-Konzentration überrechnet. Es ist ersichtlich, dass jede Kurve zwei maximale Werte hat, und zwar bei $\lambda_1 = 480 \text{ m}\mu$ und $\lambda_2 = 465 \text{ m}\mu$. Die Absorption ist im allgemeinen bei kleinen Konzentrationen grösser, aber das zweite Maximum verwischt sich allmählich.

Södeborg (3) fand dieselben Gesetzmässigkeiten bei den wässrigen Lösungen von Fluoresceinatrium.



Wenn man die zu $\lambda_1 = 480 \text{ m}\mu$ gehörigen Werte der Absorptions-Koeffizienten, als Funktion der Konzentration graphisch darstellt, dann enthält man eine Gerade (Figur I. a.). Denselben Zusammenhang fanden auch andere (2, 3), jedoch bei wässrigen Lösungen. Der Zusammenhang zwischen Absorptions-Koeffizient und Konzentration ist einfach ausdrückbar:

$$\alpha = A - cB \quad (1)$$

wo A und B Konstanten bedeuten.

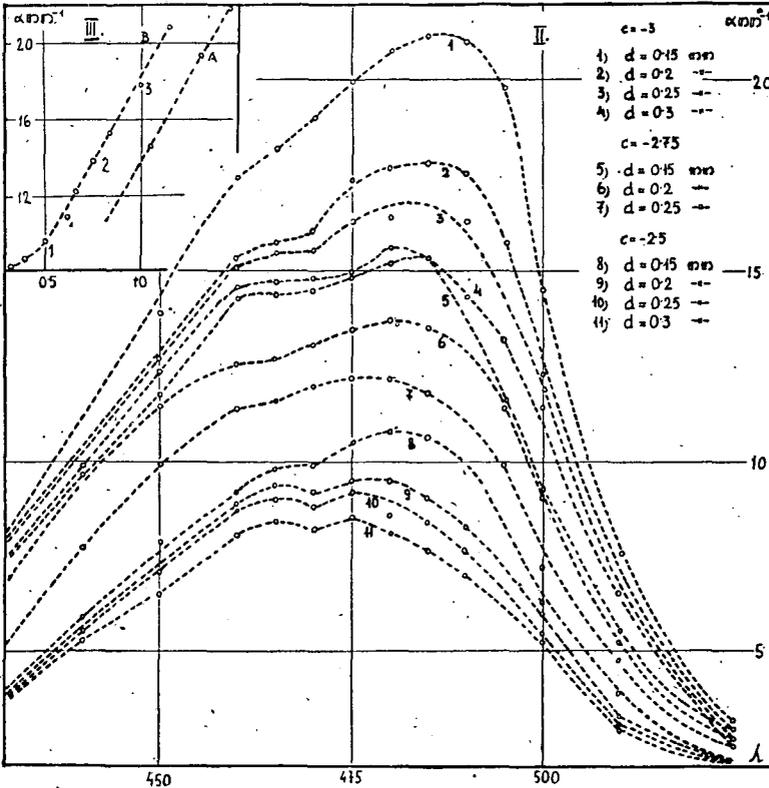
Vergleicht man unsere Resultate, mit den Södeborg-schen, dann kann man sehen, dass sich die Absorption des Farbstoffes nicht ändert, wenn seine wässrige Lösung durch Einführung von Gelatine eingetrocknet wird.

b) Plattendicke und reflexion.

Um den Einfluss der Plattendicke und der Reflexion zu entscheiden, haben wir mehrere Plattenserie gegossen. Innerhalb einer Serie war die Konzentration dieselbe, aber die Dicke variierte von 0.1 mm bis 0.3 mm.

Es sind drei Serien untersucht worden, und zwar von den Konzentrationen $c = -2.5, -2.75 - 3.0$. Die Resultate sind in der Figur II graphisch dargestellt. Es ist ersichtlich, dass sich die Absorptions-Koeffizienten mit zunehmender Plattendicke verkleinern. Die zunehmende Plattendicke hat demnach denselben Einfluss wie die zunehmende Konzentration. Das ist auch in Bezug auf die Verwischung des im kürzerem Wellenlängegebiet liegenden Maximums gültig.

Frl. H. Mischung hatte bei ihren Absorptions-Untersuchungen den durch die Reflexion verursachten Fehler so ausgeschaltet, dass sie bei jeder Wellenlänge die Absorption von Platten verschiedener Dicke mass. Nach ihrer Auffassung besteht der gemessene Absorptions-Koeffizient (α'), aus



dem eigentlichen Absorptions-Koeffizient der Farbstoffplatte (α) und aus einem Gliede (c/d) welches von der Reflexion abgeleitet wird:

$$\alpha' = \alpha + \frac{c}{d}$$

wo c die Reflexions-Konstante und d die Plattendicke bedeutet. Die Wert-paare α' und $\frac{1}{d}$ geben graphisch dargestellt eine Gerade. Die durch die von der Achse α' abgeschnittene Höhe, gibt den Wert von α . H. Mischung gelang zum Resultat, dass die Reflexions-Konstante von der Wellenlänge abhängt und den Maximal-Wert bei derselben Wellenlänge erreicht wie der Absorptions-Koeffizient.

Unsere Messungen zeigen, dass im Falle verschiedener Plattendicken, bei den Maxima der Absorptions-Kurven auch die Differenz zwischen den Absorptions-Koeffizienten die grösste ist. Das ist mit Hilfe der Resultate von H. Mischung — bezüglich Reflexions-Konstante — erklärbar. Es ist aber nicht nur im Zahlenwert der Absorptions-Koeffizienten ein Unterschied, sondern auch im Verlauf der Absorptions-Kurven und das kann man mit der Reflexion nicht erklären.

Den Einfluss der Reflexion kann man nur dann befriedigend ausschalten, wenn man eine Plattenserie hat, bei der sich im Falle gleicher Dicke aber verschiedener Konzentrationen die Absorptions-Kurven nur im Zahlenwert nicht aber im Verlauf unterscheiden.

4. Grund-Konzentration.

a) Verschiedenen Plattendicken, aber gleiche Konzentration und Grund-Konzentration.

Bei der Bereitung der vorher untersuchten Plattenserien benutzten wir zu jeder Plattendicke dieselbe Menge von wässriger Farbstofflösung. So musste natürlich bei Platten von grösserer Dicke auch die Konzentration der wässrigen Lösung grösser sein, weil man nur so in den trockenen Platten verschiedener Dicke die gleiche Endkonzentration erreichen kann. Es waren aber die Grund-Konzentrationen verschieden.

Jetzt bereiteten wir eine ähnliche Plattenserie aber von gleicher Grund-Konzentration. Nun mussten wir natürlich zu dickeren Platten grössere Mengen von der durch eine bestimmte Grund-Konzentration gekennzeichneten Farbstofflösung benutzen um dieselbe Endkonzentration erreichen zu können. Bei dieser Plattenserie war der Absorptions-Koeffizient von der Plattendicke gänzlich unabhängig. Daraus folgt, dass die Grund-Konzentration eine ganz entschiedene Rolle spielt.

b) Der Einfluss der Reflexion.

Es wurde bereits erwähnt, dass die graphische Darstellung der maximalen Absorptions-Koeffizienten als Funktion der Konzentration eine Gerade ergibt. Sucht man jetzt in ähnlicher Weise den Zusammenhang zwischen den maximalen Absorptions-Koeffizienten und der Grund-Konzentration, so bekommt man ebenfalls eine Gerade.

In der Figur III. A. haben wir die in der Figur I graphisch dargestellten Resultate benutzt. An der Ordinate sind die maximalen Werte von α aufgetragen, an der Abscisse jedoch nicht die Konzentrationen c , sondern die Grundkonzentrationen n . Die Kurve ist eine ganz ähnliche Gerade wie in der Figur Ia. In diesem Falle haben wir eine Plattenserie von derselben Dicke aber von verschiedenen Konzentrationen und Grund-Konzentrationen.

In der Figur III.B. wurden die in der Figur II graphisch dargestellten Resultate in ähnlicher Weise benutzt. Die Kurve besteht aus drei Teilen (1, 2, 3). Teil 1 gehört zur Konzentration $c = -2.5$, Teil 2 zur $c = -2.75$ und Teil 3 zur $c = -3$. An die Abscisse sind auch hier die Grund-Konzentrationen aufgetragen. Der obere Teil (3 und 2) dieser Kurve, von der Grund-Konzentration 0.6 gegen die Grössere ist eben so steil als die Gerade III.A. Jede Teil-Kurve (1, 2, 3) von III.B, entstammt von Plattenserien gleicher Konzentration, aber verschiedener Dicke und Grund-Konzentration.

Die Zahlen-Werte der Kurven III. A und B sind in der Tabelle I. zusammengefasst.

Tabelle I.

A					
n =	0.8	1.05	1.3	1.47	
a =	10.2	14.4	19.8	21.9	
B					
c = - 2.5		c = - 2.75.		c = - 3.0	
n	a	n	a	n	a
0.32	8.1	0.65	12.2	0.83	15.2
0.40	8.6	0.75	14.7	0.90	16.4
0.50	9.5	0.87	15.6	1.00	17.6
0.62	10.8			1.13	20.8

Es ist ersichtlich, dass die Steilheit der Kurven im Falle (A), sowie im Falle (B) die gleiche ist. In beiden Fällen ist bei ben Plattenserien die Grund-Konzentration verschieden. Dies unterstützt daher den Gedanken, dass die Verschiedenheit zwischen den Werten der maximalen Konzentrationen nicht von der Reflexion stammt, sondern von der Ungleichheit der Grund-Konzentrationen.

Der Teil 1. der Kurve III.B hat eine Krümmung. Hier ist n kleiner als 0.6, die Grund-Konzentrationen sind also grösser. Das ist dadurch erklärbar, dass das Beer'sche Gesetz gegen das Gebiet grösserer Konzentrationen seine Gültigkeit verliert.

c) Gleiche Plattendicke und Konzentration, verschiedene Grund-Konzentrationen.

Die grosse Rolle der Grund-Konzentration zeigt sich dann am besten, wenn wir eine Plattenserie untersuchen, bei der die Konzentration und Plattendicke verschieden sind. Durch dies veranlasst gossen wir eine Plattenserie, bei welcher jede Platte dieselbe Konzentration ($c = -4.1$ gr. Farbstoff/cm³ Gellatine) und Dicke ($d = 0.3$ mm) besitzt, aber die Grund-Konzentrationen verschieden waren. Die Resultate sind in Figur IV. graphisch dargestellt. Es ist ersichtlich, dass trotz gleicher Konzentration und Plattendicke die Absorptions-Kurven einen grossen Unterschied zeigen, und zwar vergrössern sich mit sinkender Grund-Konzentration die Absorptions-Koeffizienten, und das Kurzwellige-Maximum verschwindet allmählich.

Diese Resultate beweisen auch die Wichtigkeit der Grund-Konzentration.

Wenn man auch bei dieser Serie die maximalen Absorptions-Koeffizienten als Funktion der Grund-Konzentration graphisch darstellt, dann bekommt man ebenfalls eine Gerade (Figur IVa), aber diese ist nicht so steil als die in der Figur III. Diese Verschiedenheit stammt wahrscheinlich davon, dass sich während der gleichmässigen Verteilung der Farbstofflösung in der Gelatinelösung der Assoziationsgrad der Farbstoff-Ionen ändert.

d) Verschiedene Plattendicke und Konzentration, gleiche Grund-Konzentration.

Ist unsere Auffassung über die Rolle der Grund-Konzentration richtig, dann muss die Absorption der Platten verschiedener Dicke und Konzentration, aber gleicher Grund-Konzentration, in jedem Falle dieselbe sein. Die Messungen bestätigen unsere Erwartung.

Der Zusammenhang zwischen Absorptions-Koeffizient und Konzentration — Gleichung 1. — ist auch in Bezug die Grund-Konzentration gültig.

man muss nur statt c die Grund-Konzentration n schreiben. In diesem Falle lautet unsere Gleichung

$$\alpha = A + nB \quad (2)$$

Diese Gleichung sagt, dass je kleiner die Grund-Konzentration ist. (n ist dann grösser), um so grösser wird der Absorptionskoeffizient. Im Falle der Grund-Konzentration null, müsste der Absorptions-Koeffizient unendlich gross werden. Das ist aber unmöglich. Unsere Messungen zeigen, dass sich bei sehr kleinen Konzentrationen die Gerade in eine Kurve krümmt, die sich asymptotisch zu einem Grenzwerte nähert.

Nach unseren Resultaten kann man den Zusammenhang zwischen Grund-Konzentration und dem maximalen Wert des Absorptions-Koeffizienten durch folgende Gleichung ausdrücken

$$\alpha = \frac{An}{n+B} + C \quad (3)$$

Ist $n \rightarrow \infty$, daher Grund-Konzentration null, dann bekommen wir den Grenzwert von α

$$\alpha = A + C \quad (4)$$

Bei grossen Konzentrationen kann man n neben B vernachlässigen

$$\alpha = \frac{A}{B} n + C \quad (5)$$

So geht daher die Gleichung (3) in die Gleichung (2) über. Man kann aus unseren Messungsergebnissen die Konstante A , B , C bestimmen. Im Falle trockener Gelatine-Farbstofflösungen von Natriumfluorescein erhalten wir: $A = 30$, $B = 5.3$, $C = 13.1$ und so lautet die Gleichung (3)

$$\alpha = \frac{30n}{n+5.3} + 13.1$$

Die aus dieser Gleichung berechneten Werte der Absorptions-Koeffizienten stimmen mit den Beobachteten sehr gut ein. Dies ist aus Tabelle II. ersichtlich.

Tabelle II.

n	0	0.3	0.6	0.9	1.5	1.8	2.0
der beobachtete Wert	13.1	14.7	16.1	17.6	19.7	20.7	21.4
der berechnete Wert	13.1	14.7	16.1	17.5	19.7	20.7	21.3

c) Die Absorption anderer Farbstoffe.

Wir untersuchten auch andere Farbstoffe bezüglich der Absorption und Grund-Konzentration. Im Falle Rhodulinorange, Acridingelb, und Eosine w. gelblich bekommt man ähnliche Resultate und den gleichen Zusammenhang.

Es wäre noch wichtig die Untersuchungen in's ultraviolette Gebiet austrecken, und die Frage zu klären ob die Grund-Konzentration auch andere physikalischen Eigenschaften der Gelatine-Farbstoffphosphore beeinflusst. Diesbezügliche Untersuchungen sind im Gange.

Zusammenfassung. Wir erhielten folgende Resultate in Bezug auf die Absorption der Gelatine-Farbstoffphosphore:

1. Das Absorptions-Spektrum des Natriumfluoresceins hat zwei maximale Werte, bei $\lambda_1 = 480$ und $\lambda_2 = 465$ m. Die spektrale Verteilung

und der Gang der Absorptions-Kurven ist gleich mit denen von wässrigen Lösungen. Daraus folgt, dass die absorbierende Ionen oder Ionen-Gruppen von der wässrigen Lösung unverändert in die gelatinöse Lösung übergehen.

2. Die Konzentration der zur Bereitung der Gelatine-Farbstoffphosphore benutzten wässrigen Farbstofflösung bezeichnen wir als Grund-Konzentrationen.

3. Die Absorptions-Koeffizienten sämtlicher Gelatine Farbstofflösungen sind Funktionen der Grund-Konzentrationen, sind aber unabhängig von der Plattendicke und von der Konzentration.

4. Der Reflexions-Konstant ist von λ unabhängig.

Deutung der Resultate.

Diese Resultate kann man folgendermassen erklären. Nach Kortüm sind die Farbstoffionen auch in sehr verdünnten Lösungen assoziiert und durch diesen assoziierten Zustand ist der Grad der Absorption bestimmt. Unsere Messungen zeigen unzweifelhaft, dass die Farbstoffionen auch in fester Gelatine-Lösung in assoziiertem Zustände sind und die in der Absorption teilnehmenden Ionen oder Ionen-Gruppen der wässrigen Lösung unverändert in die feste Gelatine-Lösung übergehen. Dieser unveränderte Übergang der Ionen-Gruppen erklärt die wichtige Rolle der Grund-Konzentration.

Szeged, Mai. 1948.

Schrifttum.

1. *H. Mischung*: Math. és Term. tud. Ért. 57 (1938) 209. Acta Chem. Min. Phys. 6 (1938) 251. *H. Mischung*: Math. és Term. tud. Ért. 59 (1940) 860. Kolloid Z. S. 94 (1941) 153.
2. *G. Kortüm*: Z. physik. Chem. 33 B. (1936) 1. *G. Kortüm*: Z. physik. Chem. 40. B. (1938) 431.
3. *Södeborg*: Ann. Physik. (4) 41 (1913) 381.