

Tabelle VI<sup>26)</sup>

Autan Nr.	Das Barium-superoxyd enthält BaO <sub>2</sub>	Das Paraform-gemisch enthält Formal-dehyd	Das Paraform-gemisch enthält Asche	Das Paraform-gemisch enthält Alkali-carbonat, berechnet als Natrium-carbonat
	%	%	%	%
I	84,82	80,06	9,46	8,81
II	85,84	81,62	8,12	7,63
III	84,90	81,10	8,86	8,22
IV	84,53	83,25	7,94	7,69
V	84,82	80,79	9,12	8,80
VI	84,82	81,95	7,65	7,42

Von Interesse dürfte es sein, daß trotz der wenig abweichenden Zusammensetzung bei den verschiedenen Autanpackungen der Eintritt der stürmischen Reaktion nach dem Übergießen mit Wasser nicht gleichmäßig schnell eintritt. Wir stellten vergleichende Untersuchungen in der Weise an, daß wir je 5 g Autan im Papiertrinkbecher mit der vorgeschriebenen Menge Wasser durchmischten und die Zeitdauer bis zum Eintritt der Reaktion ermittelten.

Es waren erforderlich bei:

Autan	I	3 Min. 00 Sek. bis 3 Min. 20 Sek.
„	II	3 „ 05 „ „ 3 „ 30 „
„	III	1 „ 50 „ „ 2 „ 00 „
„	IV	3 „ 10 „ „ 3 „ 20 „
„	V	5 „ 00 „ „ 7 „ 00 „
„	VI	2 „ 00 „ „ 2 „ 00 „

Zum Schluß sei das Ergebnis der Untersuchung einer derjenigen Autanpackungen mitgeteilt, wie sie früher von den Fabrikanten abgegeben wurden, und die jetzt aus dem Verkehr gezogen sind.

Der Autanbeutel enthielt 664 g gemischtes Autan, bestimmt für 20 cbm Raum. Mit der vorgeschriebenen Menge Wasser übergossen, reagierte das Autan sofort heftig, so daß sich der entwickelte Formaldehyd nicht ohne weiteres nach unserem Verfahren bestimmen ließ. Es wurde daher für den Versuch ein Gemisch von 5 g Autan mit je 0,25 g Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat verwendet. Dieses Gemisch reagierte erst nach 2 Minuten. Es wurden gefunden:

Formaldehyd (in Prozenten des Autans).

- a) 3,12%  
d) 3,21%

und

Formaldehyd für 1 cbm Raum.

- a) 1,03 g  
b) 1,06 g

<sup>26)</sup> Das Bariumsuperoxyd wurde nach der Kaliumpermanganatmethode bestimmt (diese Z. 21, 591 [1908]). Für die Bestimmung des Formaldehydgehalts im Paraform mußte die von Ernst Rüst (diese Z. 19, 138 [1906]) angegebene Methode wegen der Anwesenheit von Alkalicarbonat modifiziert werden. Die von uns für diesen Zweck modifizierte Methode ist am Schluß dieser Arbeit beschrieben.

Demnach sind die neuen Packungen ganz beträchtlich hochwertiger als die alten.

#### Anhang.

Methode zur Bestimmung des Formaldehyds in Gemischen mit Alkalicarbonaten (z. B. im Paraformgemisch des Autans<sup>27)</sup>.

1,8–2 g des Paraformgemisches werden in einem 300 ccm-Erlenmeyerkolben mit 70 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. Kalilauge (genau gemessen) in Lösung gebracht. Man fügt dann bei aufgesetztem Trichter im Laufe einer Stunde ganz allmählich 10 ccm reines säurefreies 30%iges Perhydrol „Merck“ hinzu. Nach weiterem zweistündigen Stehen erhitzt man zum Kochen und erhält einige Zeit bis zur Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds im Sieden. Die abgekühlte Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit einer gemessenen Menge  $\frac{1}{1}$ -n. Schwefelsäure (ca. 10 ccm Überschuß) unter Zusatz von Phenolphthalein als Indicator übersättigt. Man verbindet dann den Kolben mit einem gut wirkenden Rückflußkühler und erhitzt zur Entfernung der Kohlensäure ungefähr 10 Minuten zu sehr schwachem Sieden<sup>28)</sup>. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit spült man den Kühler mit 20–30 ccm Wasser nach, entfernt ihn und titriert mit  $\frac{1}{1}$ -n. Lauge zurück.

Das Verfahren beruht auf der Oxydation des Formaldehyds zu Ameisensäure. Es entspricht mithin 1 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. Lauge 0,03 g Formaldehyd. Zu berücksichtigen ist der Alkaligehalt des Paraformgemisches. Man ermittelt ihn durch Titration der Asche von etwa 5 g Paraformgemisch. Diesen in ccm  $\frac{1}{1}$ -n. Lauge auf die bei der Formaldehydbestimmung angewandte Substanzmenge berechneten Wert zählt man zu dem Gesamtverbrauch an  $\frac{1}{1}$ -n. Lauge (70 ccm + der zurücktitrierten Menge) hinzu, und zieht von dieser Summe die Menge der zugesetzten Schwefelsäure ab. Die Differenz, mit 0,03 multipliziert, ergibt die Formaldehydmenge in der angewandten Substanz.

### Beziehungen zwischen Fluorescenz und organischer Chemie.

Von H. LEY-Leipzig.

(Eingeg. d. 1./6. 1908.)

Die Erscheinungen der Fluorescenz haben erst seit verhältnismäßig kurzer Zeit die Aufmerksamkeit rein chemischer Kreise auf sich gezogen. Daran mag der Umstand schuld sein, daß die hier auftretenden Effekte sich häufig weit weniger dem Auge aufdrängen als die Farbe, vielleicht bestand auch die Meinung, die Eigenschaft lasse sich weit weniger exakt beobachten.

Erst neuerdings hat man festgestellt, daß die Fluorescenz ohne Zweifel bestimmten Stoffklassen

<sup>27)</sup> Modifizierte Rüst'sche Methode.

<sup>28)</sup> Starkes Sieden ist zu vermeiden, damit nicht trotz der Rückflußkühlung Ameisensäure verloren geht.

zukommt, und daß damit Beziehungen zwischen Fluorescenz und dem Bau des chemischen Moleküls existieren müssen. Da nun der moderne Organiker dankbar jede physikalische Eigenschaft aufgreift, und nach Beziehungen zwischen dieser und der chemischen Konstitution des Stoffes forscht, um so ein klareres Bild von dem teilweise sehr komplizierten Aufbau der Atome im Molekül der organischen Verbindung zu erlangen, so hat man, teilweise jedenfalls von ähnlichen Erwägungen geleitet, in neuerer Zeit damit begonnen, sich mit den Beziehungen zwischen Fluorescenz und organischer Chemie zu beschäftigen. Wie weit diese Bemühungen von Erfolg gekrönt sind, soll auf den nachfolgenden Blättern geprüft werden, wo auch der Versuch gemacht werden soll, die Ansichten über Fluorescenz und chemische Konstitution kritisch zu sichten. Vorher wird es von Nutzen sein, die physikalische Seite der Erscheinungen kurz zu berühren.

Die Fluorescenz gehört wie die mit ihr verwandte Phosphorescenz den Luminescenzerscheinungen an, bei denen die Strahlungsvorgänge ohne entsprechende Temperatursteigerung vor sich gehen, und für die das Kirchhoffsche Gesetz von Absorption und Emission nicht strenge Gültigkeit hat. Fluorescenz nennt man die eigenartige Lichtemission, die gewisse Stoffe bei Beleuchtung mit einer starken Lichtquelle zeigen, und die sofort

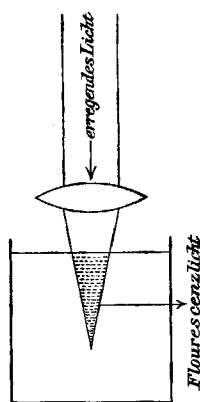


Fig. 1.

wieder verschwindet, falls die erregende Lichtquelle entfernt wird. Die Körper werden somit unter dem Einfluß des Lichtfeldes gewissermaßen selbstleuchtend. Zur Beobachtung der Erscheinung erzeugt man durch Sonnenlicht oder eine andere helle Lichtquelle mit Hilfe einer Sammellinse einen Strahlenkegel in der zu untersuchenden Substanz, z. B. einer Lösung. Ist letztere optisch leer, d. h. frei von schwebenden festen Teilchen, so ist bei Abwesenheit von Fluorescenz der Strahlengang innerhalb des Körpers nicht zu beobachten. Bei fluorescenzfähigen Stoffen hingegen geht von dem Strahlenkegel Licht bestimmter Farbe, das Fluorescenzlicht aus (s. Figur), das, wie viele Untersuchungen gezeigt haben, nicht polarisiert ist und sich dadurch von dem im optisch nicht leeren, d. h. trüben Medien auftretenden Opalescenzlicht unterscheidet<sup>1)</sup>.

Charakteristisch für diese Strahlungsvorgänge ist, daß das in den fluorescierenden Körper eindringende Licht nicht einfach absorbiert und in Wärme verwandelt, sondern teilweise als Licht von anderer Brechbarkeit abgegeben wird.

Die Fähigkeit der Fluorescenz ist nicht an den Aggregatzustand gebunden. Von festen Stoffen sei

Flußspat genannt, von dem die Erscheinung ihren Namen erhalten hat, ferner Anthracen, das in reinem Zustande prächtig blau fluoresciert. Mit fluorescierenden Lösungen, die die organische Chemie in sehr großer Zahl kennt, werden wir uns noch eingehend zu beschäftigen haben. Stoffe, die in gasförmigem Zustande fluorescenzfähig sind, kennt man im Jod, sowie verschiedenen Metallen wie Natrium und Quecksilber. Fluorescenz ist ferner sowohl bei indifferenten Stoffen als auch Elektrolyten aufgefunden; als Beispiele für erstere seien die Lösungen gewisser Kohlenwasserstoffe in Alkohol, Äther usw., für letztere die wässrigen Lösungen des Fluoresceinnatriums, des salzsauren Fluorindins und ähnliche genannt.

In den Fällen der fluorescierenden Lösungen genügen häufig äußerst geringe Konzentrationen zur Ausbildung eines deutlichen Effektes. Fluorescein und Eosin verraten in wässriger Lösung noch Fluorescenz bei Konzentrationen, wo der Nachweis dieser Stoffe durch andere Methoden kaum oder doch nur ganz unsicher gelingt; so ist Eosin noch in molekularen Konzentrationen von ca.  $10^{-10}$  noch nachweisbar (1 g/Mol. in 10 000 Mill. Liter Wasser). Bekanntlich macht man von dieser Eigenschaft Anwendung zur Untersuchung des Laufes unterirdischer Quellen.

#### Erregung der Fluorescenz. (Stokes' Regel)

Eine genaue spektralanalytische Untersuchung ergab nun einen wichtigen Zusammenhang zwischen der Natur des erregenden und des ausgestrahlten Lichtes. Wie zahlreiche Versuche z. B. mit fluorescierenden Lösungen gezeigt haben, sind es die stärker brechbaren Strahlen, die blauen, violetten und ultravioletten, die die Emission des Fluorescenzlichtes bewirken, während die weniger brechbaren, z. B. gelben und roten Strahlen, die Erscheinung nicht hervorrufen. Diese Tatsache wurde schon von Stokes (1852) aufgefunden und nach ihm die Stokes'sche Regel benannt; wie spätere Untersuchungen erwiesen, ist sie jedoch nicht ohne Ausnahme, indem eine Reihe stark farbiger Stoffe häufig auch durch kurzwelligere Strahlen zur Fluorescenz erregt werden können als der Wellenlänge des ausgesandten Fluorescenzlichtes entspricht. In der Regel handelt es sich bei der Erscheinung somit um eine Verwandlung der in den Stoff eindringenden Strahlen von großer Brechbarkeit in solche von geringerer Brechbarkeit.

#### Absorption und Fluorescenz.

Als weitere direkte Folgerung aus den Versuchen sind die ohne Ausnahme geltenden Beziehungen zwischen Absorption und Fluorescenz zu erwähnen: Stets ist mit einer Fluorescenz auch Absorption des Lichtes verknüpft. Alle für unser Auge farblosen Stoffe, die etwa in Lösung violette oder blaue Fluorescenz zeigen, besitzen Absorption im Ultraviolett. Die in der Durchsicht gelben Stoffe mit meist grüner Fluorescenz zeigen Absorption in Blau, rote Stoffe fluorescieren meist gelb, während blaue, d. h. in Gelb absorbierende Stoffe meist rotes Fluorescenzlicht aussenden (s. folg. Tabelle).

<sup>1)</sup> Es sind eine sehr große Zahl von Vorrichtungen zur Untersuchung von Fluorescenz vorgeschlagen u. a. s. Tawett Z. physik. Chem. 36, 450, ferner H. Kauffmann Berl. Ber.; zur vergleichsw. Beobachtung fluorescierender Lösungen; s. u. a. H. Ley und H. Gorke Berl. Ber. 40, 4473.

Farbe im durchfallenden Lichte	Absorption im	Fluoreszenzfarbe	Beispiel
farblos	Ultraviolett	violettblau	schwefelsaures Chinin, Anthracen
gelborange	Blau	grün	Fluorescein
grünblau	Rot	gelb	Dimethylnapht-Eurhodin
blau	Gelb	rot	Fluorindin in HCl

Wird das Fluoreszenzlicht spektral zerlegt, so zeigen sich entweder eine oder mehrere Banden, die in der Regel bei einer bestimmten Wellenlänge ein Maximum der Intensität besitzen. Diesem Maximum entspricht ein Minimum der Absorptionskurve, d. h. in der Intensität des durch den Stoff unter ähnlichen Bedingungen hindurchgelassenen Lichtes, das zugleich gegenüber dem Fluoreszenzmaximum nach der Seite der kürzeren Wellen verschoben ist, wie beistehende Skizze schematisch erläutern soll, wo auf den Ordinaten die Intensitäten des emittierten und absorbierten Lichtes aufgetragen sind.

In ähnlicher Weise wie die Absorption nicht auf dem verhältnismäßig kleinen, unserem Auge

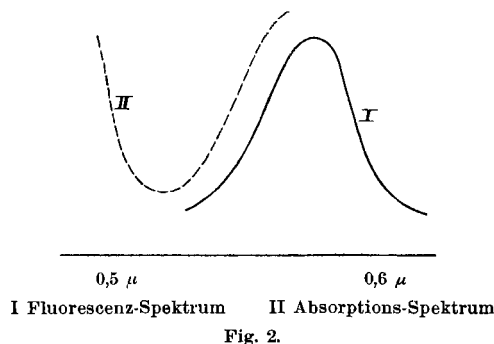


Fig. 2.

zugänglichen Teile des Spektrums beschränkt ist, werden wir auch eine Ausdehnung des Fluoreszenzlichtes zu beiden Seiten des sichtbaren Teils des Spektrums erwarten. Eine Fluoreszenz im Ultrarot scheint mit Sicherheit noch nicht aufgefunden zu sein<sup>2)</sup>; doch ist sie, wie wohl zuerst K a u f m a n n dargetan hat, unter Berücksichtigung der Beziehungen zwischen Konstitution und Fluoreszenz noch in manchen Fällen zu erwarten. Eine ultraviolette Fluoreszenz ist kürzlich von Stark<sup>3)</sup> aufgefunden und zwar auf Grund bestimmter Anschauungen über die Entstehung der Emissionsspektren im Sinne der Elektronentheorie. Nach Stark wird die Fluoreszenz bedingt durch Absorption in einem Bandenspektrum und allen fluoreszierenden Stoffen ist die Eigenschaft gemeinsam, typisch selektiv zu absorbieren. In der Tat ergibt eine Durchmusterung der sichtbar fluoreszierenden, chemisch einheitlichen Stoffe, daß alle Absorptionsbanden besitzen, die teils im Sichtbaren, teils im Ultraviolett liegen.

Absorptionsspektren:

Joddampf J<sub>2</sub>

Banden im sichtbaren Spektrum.

<sup>2)</sup> Ann. Chim. 58, 127 (1896).

<sup>3)</sup> Physikalische Zeitschr. 8, 81 (1907).

Absorptionsspektren:

Uranyl nitrat  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  Banden zwischen 486 bis 369  $\mu\mu$ .

Anthracen  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  4 Bänder zwischen 328 bis 380  $\mu\mu$ .

Die interessanteste Anwendung des eben diskutierten Prinzips von Stark ist die Entdeckung der ultravioletten Fluoreszenz des Benzols, die, wie später noch näher zu begründen sein wird, geeignet ist, die Erklärung vieler Fluoreszenzen von rein chemischem Standpunkte einheitlicher zu gestalten. Wie die Untersuchungen von Hartley bewiesen haben, ist das für die sichtbaren Strahlen völlig durchlässige Benzol in reinem Zustande so gut wie undurchlässig für die kürzeren ultravioletten Strahlen und zeigt in sehr verd. Lösungen mit geeigneten durchlässigen Medien wie Alkohol sieben typische Absorptionsbanden. Auch einfache Derivate des Benzols wie die Dioxymbenzole, Benzophenon, Phtalsäure, ferner die dem Benzol nahestehenden Verbindungen wie Naphthalin und Anthracen weisen, wie die Untersuchung von Stark und R. Meyer<sup>4)</sup> lehrte, die gleichen Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Absorption auf:

Substanz	Absorptionsspektrum	Fluoreszenzspektrum
Benzol . . . . .	7 Bänder 233–271 $\mu\mu$	4 Bänder 267–310 $\mu\mu$
Naphtalin . . . .	4 Bänder 242–320 $\mu\mu$	9 Bänder 314–357 $\mu\mu$
Anthracen . . . .	4 Bänder 320–380 $\mu\mu$	4 Bänder 380–450 $\mu\mu$
Brenzcatechin . .	Band 242–291 $\mu\mu$	Band 288–404 $\mu\mu$
Resorcin . . . . .	Band 242–287 $\mu\mu$	Band 292–430 $\mu\mu$
Hydrochinon . . .	Band 257–317 $\mu\mu$	Band 313–450 $\mu\mu$

In allen Fällen erscheinen die Fluoreszenzbanden gegenüber den Absorptionsbanden entsprechend der Stokesschen Regel nach dem weniger brechbaren Ende des Spektrums verschoben.

### Physikalische Theorien der Fluoreszenz.

Die vorhin diskutierten Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Absorption im Bandenspektrum legen nun die Frage nach der Ursache der Fluoreszenzerscheinungen nahe. Gehen wir von der Grundvorstellung aus, daß die Fluoreszenz zustande kommt durch bestimmte Einflüsse, die die Moleküle des fluoreszierenden Stoffes von den Lichtwellen erleiden, so sind im wesentlichen zwei grundverschiedene Vorstellungen über den Mechanismus der Fluoreszenz ausgesprochen. Zunächst kann man die Annahme machen, daß die Energie der auf den fluoreszenzfähigen Stoff auffallenden Strahlen direkt auf die schwingungsfähigen Moleküle über-

<sup>4)</sup> Physikalische Zeitschr. 8, 250 (1907).

tragen wird: dann ist die Erscheinung der Fluorescenz mit einer Resonanzerscheinung zu vergleichen. Mit dieser rein mechanischen Auffassung, die in der bekannten L o m m e l s c h e n Theorie weiter entwickelt wurde, stimmen aber gewisse Ergebnisse des Experiments nicht überein. Wäre die Beeinflussung der Schwingungen der Moleküle durch die erregenden Lichtwellen vergleichbar der Bewegung eines Pendels, das unter dem Einfluß einer äußeren Kraft sowohl eine Eigenschwingung als auch eine erzwungene Schwingung ausführt, so sollte, wie die Rechnung ergibt, die Wellenlänge der maximalen Intensität des Fluorescenzlichtes nicht allein abhängig sein von der chemischen Konstitution des Moleküls, sondern auch beeinflusst werden durch die Schwingungszahl des erregenden Lichtes. Wie die Versuche von N i c h o l s und M e r r i t <sup>5)</sup> jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit ergaben, wird die Lage des Fluorescenzmaximums in der Fluorescenzbande sowie die Intensitätsverteilung nicht von der Natur des erregenden Lichtes beeinflusst.

Diese Verhältnisse mögen an der Hand beifolgender Kurve, die die Fluorescenz des Naphtha-

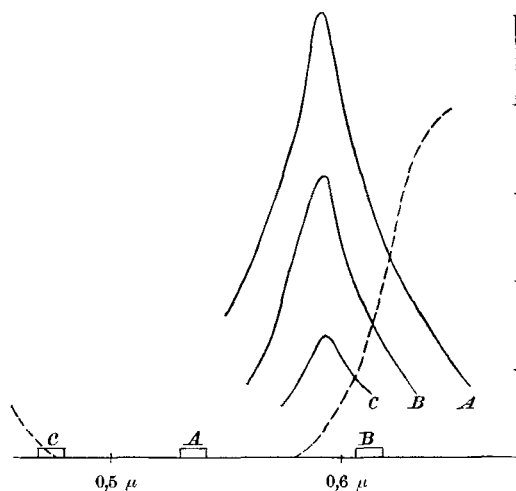


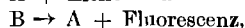
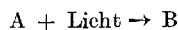
Fig. 3.

linrots wiedergibt, erläutert werden, eines Stoffes, der in auffälliger Weise der S t o k e s s c h e n Regel nicht folgt. Auf den Ordinaten sind die photometrisch ermittelten Intensitäten des Fluorescenzlichtes in willkürlichen Einheiten in Abhängigkeit von den Wellenlängen verzeichnet, die auf der Abszisse abgetragen sind. Die gestrichelte Kurve gibt die Durchlässigkeit der untersuchten Naphthalinrotlösung wieder (reziproke Absorption); schließlich bedeuten die Abschnitte A—C auf den Abszissen die spektralen Bezirke des erregenden Lichtes, durch das die gleichbenannte Helligkeitskurve des Fluorescenzlichtes erhalten wurde. Wie auch die Erregung geschieht, stets bleibt das Helligkeitsmaximum an seiner Stelle.

Durch die Versuche ist aber die Auffassung der Fluorescenz als einfache Resonanzerscheinung hinfällig, und es wird wahrscheinlich, daß die Energieübertragung auf die Moleküle des fluoreszierenden Stoffes eine indirekte ist: das erregende Licht löst

zunächst einen chemischen Prozeß aus, mit dem die Emission des Fluorescenzlichtes im Zusammenhang steht. Mit dieser Auffassung stehen auch andere teils von physikalischer <sup>5a)</sup>, teils von chemischer Seite geäußerte Ansichten im Einklang. Wie erwähnt wurde, wird Fluorescenz durch selektive Absorption bedingt; nun werden aber nach B a l y und D e s c h u. a. <sup>6)</sup> gewisse, an bestimmten Stellen des sichtbaren und ultravioletten Spektrums liegende Absorptionsstreifen hervorgerufen durch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen mehreren in der Lösung des absorbierenden Stoffes vorhandenen Formen, die meist durch einen Bindungswechsel ineinander übergehen. Danach wird aber auch ein direkter Zusammenhang zwischen Fluorescenz und chemischer Reaktionsfähigkeit sehr wahrscheinlich. Schließlich sei erwähnt, daß nach neueren Arbeiten <sup>7)</sup> auch die Phosphorescenzerscheinungen auf chemische Vorgänge in den Phosphoren zurückzuführen sind. P h o s p h o r e s c e n z ist bekanntlich dadurch gekennzeichnet, daß nach Entfernung der erregenden Lichtquelle die Lichtemission nicht sofort verschwindet, sondern das Nachleuchten eine meßbare Zeit andauert. Nun existieren aber nach W i e d e m a n n <sup>8)</sup> Fluorescenzerscheinungen, die außerordentlich an die Phosphorescenz erinnern: durch Einbettung der fluoreszierenden Stoffe in gewisse Medien, wie Gelatine gelang es, ebenfalls ein langsames Abklingen der Lichterscheinung nach geschehener Erregung zu bewirken; es liegt nahe, beide Erscheinungen auf eine gemeinsame Ursache zurückzuführen.

Somit werden wir auf die Erscheinungen das bekannte L u t h e r s c h e Schema anwenden können <sup>8a)</sup>:



nach dem die Absorption von Licht in dem fluorescenzfähigen Stoff A verbunden ist mit einer chemischen Umwandlung von A in B, während die Rückverwandlung von B in A zur Fluorescenz Veranlassung gibt.

Alle Versuche, eine derartige chemische Umwandlung und damit die reelle Existenz derartiger Zwischenstoffe zu beweisen, sind bis jetzt ohne Erfolg geblieben. Mit der Bildung derartiger Stoffe hängen möglicherweise die katalytischen und sog. photodynamischen Wirkungen fluoreszierender Stoffe zusammen, welche letztere besonders von v. T a p p e i n e r <sup>8b)</sup> untersucht sind und unter denen man die anscheinend spezifischen Wirkungen

<sup>5a)</sup> Siehe besonders C. F r e d e n h a g e n, Ann. der Physik **30**, 133 (1906). Phys. Zeitschr. **8**, 89, 407 (1907).

<sup>6)</sup> Z. physikal. Chem. **535**.

<sup>7)</sup> K l a t t u. L e n a r d, Drudes Ann. **15**, 646; vgl. P. W a e n t i g, Z. physikal. Chem. **51**, 435.

<sup>8)</sup> Wied. Ann. **34**, 448.

<sup>8a)</sup> Z. physikal. Chem. **51**, 435 (1905).

<sup>8b)</sup> s. u. a. Berl. Ber. **36**, 3035 (1903). J o d l b a u e r und v. T a p p e i n e r, Berl. Ber. **38**, 2602 (1905). Arch. f. klinische Med. **82**, 217. Verh. d. Kongr. f. innere Med. Leipzig 1904. Vgl. hierzu bes. O. G r o s, Z. physikal. Chem. **37**, 157 (1901).

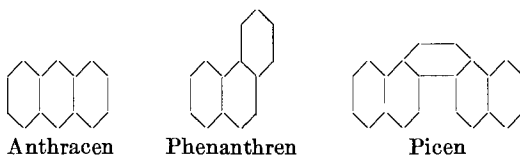
<sup>5)</sup> Physical Review **19**, 18 (1904).

fluoreszierender Stoffe im Licht auf einzelne chemische Reaktionen sowie auf Fermente und Zellen versteht. Bekanntlich werden gewisse Enzyme, ferner Toxine, sowie lebende Zellen in ihren Funktionen im Licht bei Gegenwart fluoreszierender Stoffe gestört; hier sind es vielleicht die Zwischenstoffe, die als Katalysatoren bei den Prozessen tätig sind.

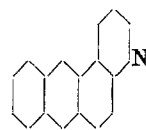
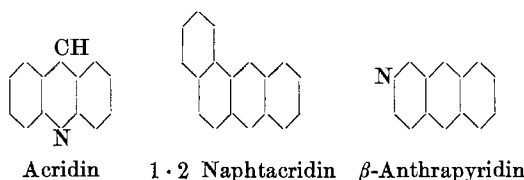
#### Die einfachsten fluoreszierenden organischen Verbindungen.

Nachdem so als wahrscheinliche Ursache der Fluorescenz ein innerhalb des Moleküls sich abspielender Vorgang erkannt ist, liegt die Frage nahe, ob wir imstande sind, an der Hand des rein chemischen Tatsachenmaterials Beziehungen zwischen der physikalischen Eigenschaft sowie dem chemischen Aufbau des Moleküls abzuleiten. Zu diesem Zweck müssen wir zunächst die Schar der fluorescenzfähigen chemischen Verbindungen kurz durchmustern.

In erster Linie sind es bekanntlich organische Verbindungen, die, sei es im festen Zustande oder in Lösung, das Phänomen aufweisen; wir kennen auch einige wenige fluoreszierende Salze; diese sollen aber vorläufig keine Erwähnung finden. Unter den organischen Verbindungen sind wiederum die von typisch aromatischem Charakter für deutliche und sichtbare Fluorescenz besonders oder ausschließlich begünstigt, denn ob rein aliphatische Verbindungen mit Fluorescenz herstellbar sind, konnte bis jetzt mit Sicherheit noch nicht entschieden werden. Beziehen wir uns zunächst auf die älteren Untersuchungen, die lediglich eine Strahlung im Sichtbaren berücksichtigen, so sind die einfachsten mit Fluorescenz begabten Verbindungen hochmolekulare Kohlenwasserstoffe, wie Anthracen, Phenanthren, Picen usw.

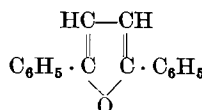


die sämtlich Ringsysteme mit sogen. kondensierten Benzolringen enthalten. Nach allen Analogien war zu erwarten, daß auch den ebengenannten Verbindungen analoge heterocyclische Ringsysteme Fluorescenz aufweisen würden. In der Tat liegen derartige Stoffe in den Abkömmlingen des Pyridins vor, die mit dem Pyridinring Benzol-Naphtalin- und Anthracenringe kondensiert enthalten. Es würde zu weit führen, eine auch nur annähernd vollständige Liste dieser Verbindungen zu geben; es seien nur einige charakteristische Repräsentanten im Acridin, Naphtacridin, Anthrapyridin und Anthrachinolin genannt:

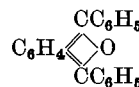


Anthrachinolin.

Auch cyclische Verbindungen, in denen Sauerstoff das Ringglied bildet, sind häufig zur Fluorescenz befähigt, so gewisse Abkömmlinge des Furans:



Diphenylfuran



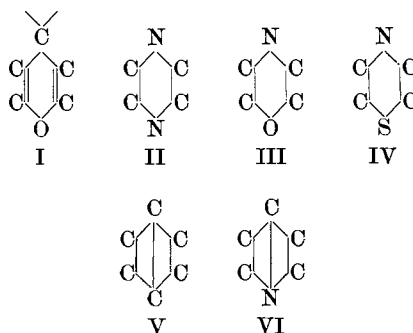
Diphenylbenzofuran.

die meist in konz. Schwefelsäure Fluorescenz aufweisen.

#### Chemische Theorien der Fluorescenz.

Wir haben uns absichtlich vorläufig mit den einfachsten nicht substituierten, fluorescenzfähigen Ringverbindungen beschäftigt. In allen Fällen wird die Fluorescenz dieser Verbindungen in mehr oder weniger auffälliger Weise durch Einführung bestimmter Gruppen, so der Amino- und Hydroxylgruppe, die eine ganz besondere Rolle spielen, der Halogene, Nitrogruppe u. a. geändert. Ohne weiteres drängt sich hier ein Parallelismus mit den Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution auf, indem die sogen. auxochromen Amino- und Hydroxylgruppen und weiter jeder andere Substituent die Lichtabsorption einer farbigen Verbindung, eines Chromogens, in charakteristischer, häufig gesetzmäßiger Weise zu ändern vermögen.

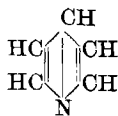
Der Erste, welcher aus der großen Zahl von Einzeltatsachen über Fluorescenz bei organischen Verbindungen Gesetzmäßigkeiten herauszuschälen versuchte, war R. Meyer<sup>9)</sup>. Wie die Chromophore die Farbe organischer Verbindungen bedingen, so sollte Fluorescenz durch die Anwesenheit ganz bestimmter Atomgruppen im Molekül der strahlungsfähigen Stoffe entstehen, die er als **Fluorophore** bezeichnete. Als derartige Gruppen betrachtete er gewisse sechsgliedrige meist heterocyclische Ringe, wie den Pyron-, (I) Azin-, (II), Oxazin- (III), Thiazinring (IV), sowie die im Anthracen und Acridin enthaltenen Ringe (V) und (VI).



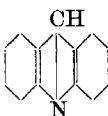
Ferner wird hervorgehoben, daß das Vorhandensein

<sup>9)</sup> Z. physikal. Chem. **24**, 268 (1897).

des Fluorophors allein noch keine Fluorescenz bedingt, daß diese vielmehr erst zustande kommt, wenn die fluorophoren Gruppen zwischen anderen, dichteren Atomkomplexen gelagert sind, z. B.:



Pyridin,  
nicht fluorescierend



Acridin,  
blau fluorescierend.

Ähnlich sind die von H. Kauffmann<sup>10)</sup> entwickelten Ansichten über die Beziehungen zwischen Konstitution und Fluorescenz. Er nennt in direkter Anlehnung an die Terminologie, die bei den bekannten Beziehungen zwischen Farbe und chemischer Konstitution gebräuchlich ist, die in den fluoreszierenden Verbindungen enthaltenen Ringe **Luminophore**; diese sollen die Eigenschaft besitzen, durch gewisse Energiearten, wie Tesla- und Radiumstrahlen, nicht jedoch durch Licht zur Lichtemission angeregt werden zu können, jedoch an und für sich nicht fluorescenzfähig zu sein. Diese letzte Eigenschaft wird den Luminophoren erst durch die Anwesenheit anderer Atomgruppen verliehen, die Kauffmann **Fluorogene** nennt. In vielen Fällen ist der Träger der Luminescenz (z. B. durch Teslastrahlen) der Benzolring, den sich Kauffmann in bezug auf die Verteilung der doppelten und einfachen Bindungen nicht als starr, sondern als beweglich denkt. In Anlehnung an v. Baeyer unterscheidet Kauffmann drei Grenzzustände des Benzols, die durch die Diagonal- (I), die Dewar'sche- (II) und die Kekulé'sche Formel zum Ausdruck gebracht werden können.



Je nach der Natur der Substituenten kommt dem Benzolderivat eine jener Formeln zu, oder, was wahrscheinlicher ist, sie entspricht einem zwischen den obigen extremen Grenzzuständen liegenden Zustand, der natürlich drucktechnisch schwer zu bezeichnen ist.

Die auxochrom wirkenden Amino- und Hydroxylgruppen oder die alkylsubstituierten Gruppen wie  $\text{NR}_2$  und  $\text{OR}$  haben die Tendenz, den der

Dewar'schen Formel entsprechenden Zustand herbeizuführen, in dem die Verbindungen einzig und allein luminescenzfähig sein sollen. So zeigen Dimethyl-p-phenylendiamin, Hydrochinondimethyläther, Anilin u. a. kräftige Luminescenz unter dem Einfluß von Teslastrahlen; gleichzeitig tritt bei diesen Verbindungen ein Maximum der sogen. magneto-optischen Anomalie<sup>11)</sup> auf.

Andere Substituenten wie die Nitrogruppe haben nicht die Fähigkeit, den D-(Dewar)Zustand herbeizuführen; derartige Verbindungen, z. B. Nitrobenzol, sind auch nicht luminescenzfähig. Befinden sich die Benzolderivate aber erst im D-Zustand, so kann durch Einführung geeigneter Gruppen, der **Fluorogene**, in das Luminophor die Verbindung fluorescenzfähig werden. Somit ist nach Kauffmann die Luminescenz als eine Art Vorstufe zur Fluorescenz zu betrachten. Als derartige Fluorogene betrachtet Kauffmann die Carboxylgruppe  $\text{COOH}$ , Cyan  $\text{CN}$ , Äthylensbindungen  $\text{—C=C—}$  für sich oder in Kombination mit anderen Gruppen, die Azomethingruppe  $\text{—CH=N—}$ , den Benzolkern, ferner o- und p-chinoide Ringe. In der Anthranilsäure soll beispielsweise Anilin den Luminophor darstellen, der durch die Anwesenheit der fluorogenen Carboxylgruppe zur sichtbaren Fluorescenz angeregt worden ist. —

#### Der Benzolkern als einfachster Fluorophor.

Die schon früher kurz berührte Entdeckung Starks, daß Benzol ultraviolette Fluorescenz besitzt, macht nun an beiden kurz skizzierten Theorien eine einschneidende Korrektur notwendig<sup>11a)</sup>. Nach diesen teils mit R. Meyer durchgeführten Untersuchungen<sup>12)</sup> ist die Fluorescenz als eine gemeinsame Eigenschaft vieler Benzolderivate festgestellt worden. Daß bei vielen einfachen Benzolderivaten, Naphthalin, den Dioxybenzolen, Benzophenon u. a. die Lichtemission im Ultraviolett liegt, bedingt natürlich keine prinzipielle Scheidung dieser Stoffe von denen mit sichtbarer Fluorescenz. Denn wie die Untersuchung des Benzols, Naphthalins und Anthracens ergab, werden mit zunehmender Kondensation, d. h. mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt die Fluorescenzbanden aus dem Ultraviolett ganz allmählich verschoben, bis sie in das Sichtbare gelangen (s. Figur). Wie in anderen Fällen ändert sich die

	Absorpt.- Bänder	Fluorescenz-Banden					
		260	300	340	380	420	460 $\mu\mu$
Benzol . . . . .	7 233—271 $\mu\mu$						
Naphtalin . . . . .	4 242—320						
Anthracen . . . . .	4 320—380						

Fluorescenz durch eine konstitutive Änderung in ganz ähnlicher Weise wie die Farbe.

<sup>10)</sup> Die Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution. Ahrens Sammlung 1906.

<sup>11)</sup> Hierunter versteht man die Differenz zwischen der beobachteten und berechneten magnetischen Molekularrotation (Perkin). Letztere ist, wie die

Molekular-Refraktion, eine additive Eigenschaft, jedoch machen sich wie bei dieser auch konstitutive Einflüsse in hervorragender Weise bemerkbar. Näheres siehe Ostwald, Lehrbuch d. allgem. Chemie.

<sup>11a)</sup> Vgl. auch H. v. Liebig, Ann. **360**, 128.

<sup>12)</sup> Physikalische Zeitschr. **8**, 250.

**Auxoflores Gruppen.**

Somit ist der Benzolkern als Träger der Fluoreszenz einem beliebigen Chromogen, etwa dem Chinon, zu vergleichen: wie durch Einführung bestimmter z. B. bathrochrom wirkender Gruppen die Absorptionsstreifen des Chromogens nach Rot verschoben werden, so werden durch Einführung bestimmter Gruppen, man kann sie **auxoflores** Gruppen nennen<sup>13)</sup>, die Fluoreszenzbanden des Fluorophors (z. B. des Benzols, Naphthalins usw.) in den Bereich des Sichtbaren gerückt.

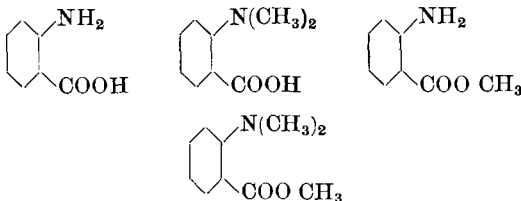
Damit ist aber auch die Definition des Lumino-phors in **K a u f f m a n n s** Sinne nicht mehr aufrecht zu halten, indem die Lumineszenzerscheinungen nicht mehr als Vorstufen zur Fluoreszenz anzu-sehen sind.

Die Zahl der Gruppen, die in dem geschilderten Sinne „auxoflor“ wirken können, ist sehr beträchtlich; wir wollen uns nur mit einigen charakteristischen beschäftigen und im übrigen auf **K a u f f m a n n s** Zusammenstellung verweisen.

Die einfachsten auxofloren Gruppen sind

**1. Amino- und Hydroxylgruppen.**

Als Beispiele mögen die Amino- und Oxybenzoesäuren genannt werden<sup>13a)</sup>. Die Carboxylgruppe scheint nur sehr geringe auxoflore Wirkungen zu entfalten. Die im Ultraviolett selektiv absorbierende Benzoesäure besitzt höchstwahrscheinlich auch ultraviolette Fluoreszenz; durch Einführung einer Aminogruppe in o-Stellung wird jene in das sichtbare Gebiet gerückt. Die Anthranilsäure ist dadurch interessant, daß ihre Fluoreszenz auch in Gestalt ihrer Ester erhalten



sämtlich blaue bis violette Fluoreszenz

bleibt, eine Tatsache, die beweist, daß die Fluoreszenz nicht etwa auf einer intramolekularen Umlagerung, etwa einer chinoiden Umlagerung beruhen kann, da eine solche bei den Estern ausgeschlossen ist. Salzbildung mit Mineralsäuren vernichtet die Fluoreszenz, wahrscheinlich deshalb, weil der ungesättigte Charakter der Aminogruppe, auf dem die auxofloren Wirkungen beruhen, durch Salzbildung verloren geht.

Die Hydroxylverbindungen der Benzoesäuren fluorescieren in alkalischer Lösung, die Fluoreszenz ist hier also den zweiwertigen Anionen:

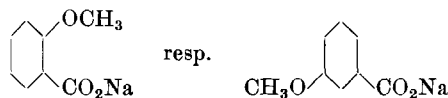


<sup>13)</sup> Vgl. Francesconi u. Bargellini, Atti R. Accad. Linc. Rom (5) **15**, II, 184; Chem. Zentralbl. 1906, II, 1240.

<sup>13a)</sup> Wie ich kürzlich mit Hrn. von Engelhardt fand, besitzt auch Anilin und Phenol eine kräftige ultraviolette Fluoreszenz.

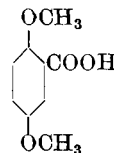
<sup>14)</sup> Ley, Z. f. Elektrochem. 1907.

eigen; bemerkenswerterweise verschwindet die Fluoreszenz durch Alkylierung:

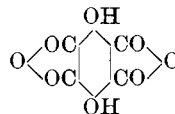


fluorescieren nicht mehr; ob diese Tatsache ebenfalls mit einer Schwächung des ungesättigten Charakters der Hydroxylgruppe zusammenhängt, verdiente genauer untersucht zu werden.

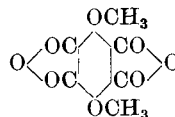
Viele fluorescierende Verbindungen leiten sich vom Hydrochinon ab, so Hydrochinondi- und -tetracarbonsäuren, ferner deren Ester<sup>15)</sup> wie:



Von komplizierteren Verbindungen sei Hydrochinon-tetracarbonsäureanhydrid



genannt, das sich nach **N e f** mit gelber Farbe und roter Fluoreszenz löst, während der Ester:



farblos ist und keine Fluoreszenz zeigt. In allen diesen Fällen werden die auxofloren Wirkungen der Amino- und Hydroxylgruppen durch die Carboxylgruppen oder die in ihnen enthaltenen ungesättigten C = O-Gruppen unterstützt; in der Reihe des Naphthalins und Anthracens vermögen Aminogruppen allein schon sichtbare Fluoreszenz hervorzurufen:  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin fluorescieren beide violett. Im Gegensatz zum Benzol liegen beim Naphthalin die Fluoreszenzbanden der Grenze des Sichtbaren sehr viel näher.

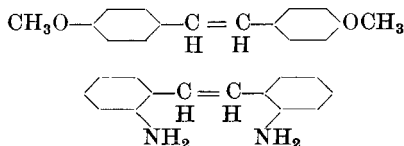
2. Äthylenbindungen können unter Umständen zu starker Fluoreszenz Veranlassung geben. Diese Bindungen können wir in Verkettung mit Benzolresten in den stark fluorescierenden hohen molekularen Kohlenwasserstoffen, wie Anthracen:



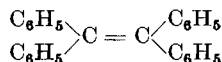
annehmen, wahrscheinlich wird die Wirkung hier wie in anderen Fällen durch cyclische Anordnung wesentlich unterstützt. Fluorescierende, die Äthylenbindung enthaltende Stoffe sind ferner Stilben, sowie die besonders von **E l b s** und seinen Schülern untersuchten Stilbenderivate:

<sup>15)</sup> **K a u f f m a n n**, Lieb. Ann.

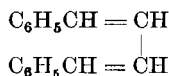
<sup>16)</sup> Lieb. Ann. 258, 282.



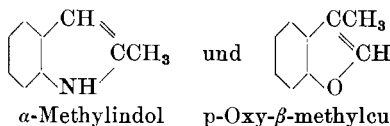
ferner Tetraphenyläthylen:



und Diphenylbutadien:

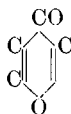


Kauffmann rechnet auch die Indole und Cumarone in diese Kategorie, z. B.:

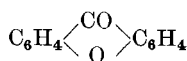


die die Äthylenbindung und die Auxochrome NH und O in cyclischer Bindung enthalten. Zweifellos bedingt in allen diesen Fällen der ungesättigte Charakter der Äthylenbindung die auxofloren Eigenschaften; denn Reduktion von  $\text{RCH}:\text{CHR}$  zu  $\text{RCH}_2-\text{CH}_2\text{R}$  hat fast durchwegs Verschwinden der Fluoreszenz im Gefolge.

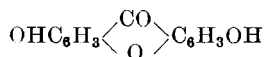
Besonders wirksam zeigt sich die Verbindung des Benzol- mit dem Pyronring:



worauf noch kürzlich von Stark und Meyer hingewiesen wurde. Benzophenon:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$  fluoresciert im äußersten Ultraviolett (285—380  $\mu$ ) Xanthon:

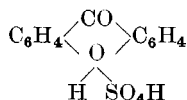


schon teilweise im sichtbaren (360—430), während die Fluorescenzbande des Dioxyxanthons:



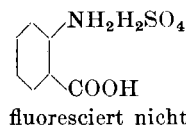
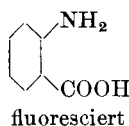
fast völlig im Sichtbaren liegt (400—470).

Die Pyron- und Xanthonderivate fluorescieren besonders in Lösung von konz. Schwefelsäure, in denen jedenfalls Sulfate wie:

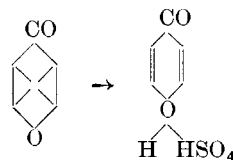


anzunehmen sind. Hier hat also Salzbildung den entgegengesetzten Effekt, wie bei der Aminobenzoesäure<sup>16a)</sup>

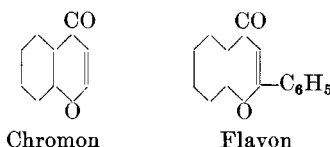
<sup>16a)</sup> Nach neueren Versuchen bedarf es zur völligen Zurückdrängung der Fluoreszenz der Aminobenzoesäure eines großen Überschusses an Säure (vgl. auch analoge Beobachtungen bei dem kürzlich untersuchten Aminophenyl-aziminobenzol. Berl. Ber. 41, 2509, (1908).



Vielleicht geht mit der Änderung der Wertigkeit des Sauerstoffs bei der Salzbildung des Pyronderivates eine Änderung der Struktur des Pyronringes Hand in Hand, so daß z. B. erst durch die Salzbildung der ungesättigte Charakter der Äthylenbindung völlig zur Geltung kommt:

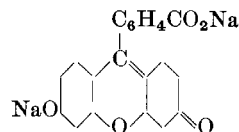


Den Pyronen sind die besonders von v. Kostanek und seinen Schülern untersuchten Chromone und Flavone, z. B.:

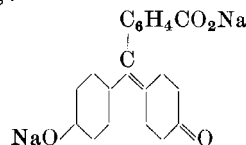


analog.

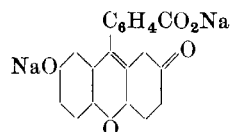
Der Pyronring ist auch im Fluorescein und diesem nahestehenden Verbindungen anzunehmen:



in denen zugleich noch eine p-chinoide Bindung anzunehmen ist. Ob chinoide Bindungen unter Umständen ebenfalls als auxoflore Gruppen fungieren können, ist eine Frage von großer Bedeutung, auf die später noch einzugehen sein wird. Das nicht fluorescierende Phenolphthalein enthält gemäß der Formulierung:



den Pyronring nicht. Auffällig ist nur, daß Hydrochinonphthaleinnatrium, das den Pyronring nach chemischen Untersuchungen sicher enthält,

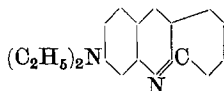


keine sichtbare Fluoreszenz zeigt<sup>17)</sup>. Man hat hier die Unterschiede auf die Stellung der Hydroxylgruppen zurückgeführt.

<sup>17)</sup> Betr. dieser Frage sich u. a. Stark und R. Meyer, Physikal. Z. 8, 250, woselbst weitere Literatur; ferner R. Meyer, Berl. Berichte 36, 2949; 28, 1318.

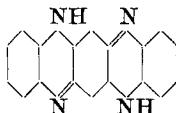


Eine große Zahl fluoreszierender Verbindungen enthält die Azomethingruppe meist als Auxoflor, worauf K a u f f m a n n hingewiesen, in cyclischer Gruppierung. Als Beispiele nennen wir Derivate des Acridins, z. B. das in Äther und Benzol grün fluoreszierende



Diaethylaminoacridin

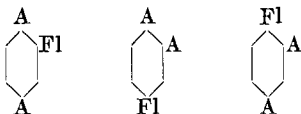
ferner die besonders durch O. Fischer und H e p p s Untersuchungen bekannt gewordenen durch prächtige Fluorescenz ausgezeichneten Fluorindine, z. B.:



Hier ist der mittlere Benzolring beiderseits vermöge der beiden Azomethingruppen mit zwei anderen Ringen verbunden; die beiden, den Ringen angehörigen NH-Gruppen wirken zweifellos als Auxoflore, wobei vielleicht die p-chinoide Atomgruppierung die Fluorescenz begünstigt.

Es soll übrigens die Bemerkung nicht unterdrückt werden, daß die Annahme des Azomethinrestes als der für die Fluorescenz verantwortlichen Gruppierung bei den zuletzt genannten Verbindungen (sowie auch bei anderen) einer gewissen Willkür nicht entbehrt. Die Verbindungen enthalten mehrere Benzol-, resp. Pyridinringe in Verbindung mit auxofloren Gruppen (NH" im Ringe resp. N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, so daß das Vorkommen der C = N-Gruppe vielleicht von untergeordneter Bedeutung ist.

Wie bei den Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution sind die auxochromen resp. auxofloren Gruppen besonders wirksam, wenn sie im Fluorophor, z. B. dem Benzolring in bestimmter Anordnung vorhanden sind. Die hier erkannten Regelmäßigkeiten hat K a u f f m a n n in seinem Verteilungssatz der Auxochrome zum Ausdruck gebracht. Sind 2 Auxochrome A (z. B. OH- und NH<sub>2</sub>-Gruppen) und 1 Fluorogen Fl (z. B. —COOH) vorhanden, so tritt Fluorescenz bei unsymmetrischer Verteilung, z. B. bei



Ist ein Auxochrom vorhanden, so ist häufig



fluoreszenzfähig, nicht aber:



Ferner sollen sich die Auxochrome (NH<sub>2</sub> und OH) nur in p-Stellung begünstigen, aber in m- oder

o-Stellung einander entgegenwirken; vom Hydrochinon leiten sich sehr viele fluoreszierende Verbindungen, z. B. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)(SO<sub>3</sub>K)<sub>3</sub> usw. ab, nicht aber vom Brenzcatechin resp. Resorcin. Hierzu ist zu bemerken, daß wohl im wesentlichen nur graduelle Unterschiede vorliegen. Ein Blick auf die Tabelle S. 2029 lehrt, daß sich Hydrochinon von seinen beiden Isomeren lediglich dadurch unterscheidet, daß bei ersterem die Fluoreszenzbande am weitesten ins Violett hineinragt. Bei geeigneter Wahl der Substituenten würden vielleicht auch von Brenzcatechin und Resorcin fluoreszierende Verbindungen darstellbar sein.

Einfluß anderer Substitutionen auf die Fluorescenz, hypsoflore Gruppen.

Neben den genannten Atomgruppen, die in dem oben definierten Sinne auxoflor wirken können, existieren andere, die in fluoreszierende Verbindungen eingeführt, die Fluorescenz entweder schwächen oder ganz aufheben können. Hier sind nun, wie bei den Beziehungen zwischen Absorption und Fluorescenz ohne weiteres verständlich ist, mehrere Fälle zu unterscheiden: 1. kann durch Einführung der neuen Gruppe in eine fluoreszierende Verbindung der Charakter des Absorptionsspektrums völlig geändert werden, indem z. B. aus einem Bandenspektrum ein kontinuierliches Spektrum wird; dieses ist z. B. der Fall durch Einführung der Nitrogruppe in das Benzol: Benzol (in Lösung) besitzt ein typisches Absorptionsspektrum, für das 7 Banden charakteristisch sind. Die nitrierten Benzole, wie C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub><sup>18)</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl<sup>19)</sup> u. a. besitzen eine kontinuierliche Absorption im äußersten Violett und Ultraviolett; in diesem Falle sind die Bedingungen zur Entstehung von Fluorescenz nicht gegeben, und man kann hier also von einer Vernichtung der Fluorescenz sprechen. 2. Ferner kann durch den Eintritt der neuen Gruppe lediglich die Intensität des Fluoreszenzlichtes geschwächt werden oder es kann eine Verschiebung des Absorptionstreifens in Richtung der kürzeren Wellen stattfinden, womit dann gleichzeitig die Fluorescenz einen entsprechenden Wechsel der Farbe erleidet. Derartig wirkende Gruppen können wir als „hypsoflore“ bezeichnen und sie den vorher abgehandelt „bathofloren“ oder „auxofloren“ Gruppen gegenüberstellen. Die Beobachtung dieser Erscheinungen kompliziert sich natürlich durch die Möglichkeit, daß die Fluoreszenzbande über das violette Ende des Spektrums hinaustreten kann.

3. Schließlich kann die neue Gruppe einen breiten und starken Absorptionstreifen veranlassen, der in der Nähe der Fluoreszenzbande der nicht substituierten Verbindung liegt. Dann kann natürlich das Fluoreszenzlicht nicht nach außen gelangen, da es auf dem Wege durch die Lösung absorbiert wird; in diesem Falle wirkt die eingeführte Gruppe gewissermaßen als „molekulares Lichtfilter“.

<sup>18)</sup> B a l y u. C o l l i e, J. Chem. Soc. Lond. 1905, 1344.

<sup>19)</sup> H. L e y, Berl. Berichte 41, 1643.

Während Nitrobenzol nur allgemeine Absorption zeigt, geben α-Nitronaphthalin und die Dinitronaphthaline ausgesprochene Bandenspektren.

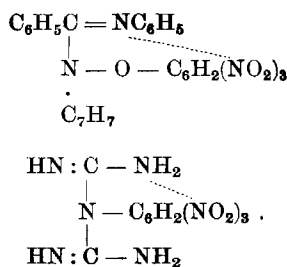
Systematische Untersuchungen, wie die Substitution bekannterer Gruppen in fluoreszierende Verbindungen wirkt, liegen nur spärlich vor; wir wollen uns deshalb nur mit wenigen Andeutungen begnügen.

Die Einführung einer Acylgruppe (Acetyl oder Benzoyl), d. h. einer hypsochrom wirkenden Gruppe hat in der Regel den Effekt, daß die Fluorescenz an Intensität abnimmt, oder die Farbe nach dem brechbareren Ende des Spektrums verschoben wird; als Beispiel diene Naphthylamin, dessen Acetylderivat nicht mehr fluoresciert.

Auch den Halogenen scheint ein hemmender Einfluß zuzukommen, wie u. a. aus Untersuchungen R. Meyers über halogenisierte Fluoresceine hervorgeht<sup>20</sup>.

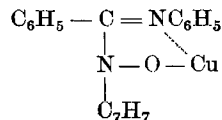
Es wurde schon erwähnt, daß die Einführung der Nitrogruppe häufig eine totale Veränderung des Charakters der Absorptionskurve herbeiführt, was häufig vielleicht so erklärt werden kann, daß die Einführung der NO<sub>2</sub>-Gruppe eine starke Dämpfung des schwingungsfähigen Systems, z. B. des Benzolringes, im Gefolge hat. Bekanntlich besitzt die Nitrogruppe schwach chromophore Eigenschaften, in dem farblose, d. h. im Ultraviolett absorbierende Verbindungen nach Einführung der Nitrogruppe im Violett absorbieren, d. h. grüngelb bis gelb erscheinen. Ebenso wirkt häufig die Einführung NO<sub>2</sub>-haltiger Reste wie der Pikrylgruppe — C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, indem z. B. Verbindungen mit blauer Fluorescenz die Fluorescenz einbüßen: Anthranilsäure fluoresciert blau, die in Lösungen gelbe Pikrylanthranilsäure: C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO<sub>2</sub>H.NHC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> nicht mehr. In allen diesen Fällen werden die NO<sub>2</sub>-Gruppen resp. die diese Gruppen enthaltenden Reste gewissermaßen als Lichtfilter wirken<sup>21</sup>.

Um so auffälliger ist die schon vor längerer Zeit beobachtete Tatsache, daß die Einführung einer Pikrylgruppe in für sich nicht fluoreszierende Verbindungen wie in bestimmte Oxyamidine sowie Biguanide äußerst kräftige Fluorescenz erzeugt:



In diesen Verbindungen ist höchstwahrscheinlich der Benzolkern des Pikrylrestes Träger der Fluorescenz und die fluorescenzhemmenden Wirkungen der Nitrogruppen werden überkompensiert durch die Wirkungen der basischen Gruppen im Molekül der Oxyamidine und Biguanide z. B. der (NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)'- und NH'-Gruppen auf den Pikrylrest. Die obigen Formeln sollen zum Ausdruck bringen, daß der Pikrylrest mit der basischen Gruppe (NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) in ähnlicher Weise durch sekundäre Affinitätskräfte (Nebenvalenzen) in Verbindung steht, wie in den

abnorm farbigen Metallverbindungen dieser Stoffe z. B.:



das Metall<sup>22</sup>.

#### Abhängigkeit der Fluorescenz vom Lösungsmittel und Temperatur.

Daß die Fluorescenz in vielen Fällen von dem Lösungsmittel abhängig ist, ist schon seit langem beobachtet. Bekanntlich gilt für die Beeinflussung der Farbe durch das Lösungsmittel in manchen Fällen die sogen. Kundsche Regel, daß die Absorptionsstreifen um so mehr nach dem roten Ende verschoben werden, je stärker das Lösungsmittel für den betr. Absorptionsbereich dispergiert. Bei dem nahen Zusammenhange zwischen Absorption und Fluorescenz lag es nahe, diese Regel auch für die Änderung der Fluorescenz mit dem Lösungsmittel zu prüfen. Wie die Versuche ergaben, besitzt die Regel in manchen Fällen Gültigkeit, in anderen versagt sie ganz ähnlich wie bei der Absorption. Die Ausnahmen der Regel erklärt Wiedemann sachgemäß durch Berücksichtigung der chemischen Seite des Lösungsvorganges<sup>23</sup>, daß nämlich Verbindungen, die der gelöste Stoff mit dem Lösungsmittel bildet (Hydrate, Alkoholate usw.), die Dämpfung der im Lösungsmittel fluoreszierenden Moleküle in komplizierter Weise beeinflussen können<sup>24</sup>.

In einigen Fällen geht die Fluoreszenzfarbe (und damit die Lösungsfarbe) der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels parallel, ohne daß aber durchwegs gültige Beziehungen vorhanden sind<sup>25</sup>.

Stoffe, deren Fluorescenz auffällig durch die Natur des Mediums verändert wird, sind gewisse Aminoverbindungen, besonders die häufig untersuchten Dimethylnaphtheurodin<sup>26</sup> und Aminophenylaziminobenzol<sup>27</sup>, die sich sehr gut zur Demonstration der Erscheinung eignen.

Dimethylnaphtheurhodin		Aminophenylaziminobenzol	
Lösungs- mittel	Fluoreszenz- farbe	Lösungs- mittel	Fluoreszenz- farbe
Ligroin	grün	Chloroform	blauviolett
Äther	grüngelb	Äther	blau
Pyridin	gelb	Alkohol	blaugrün
Äthylalkohol	orange	Wasser	grün
Methylalkohol	rotorange	—	—

Wie eine neuere Untersuchung zeigte<sup>28</sup>, wird bei letzten beiden Verbindungen, von denen die erste

<sup>22</sup>) Mechanik des Leuchtens, Wied. Ann. **37**, 177 (1889).

<sup>23</sup>) Siehe hierzu besonders die neueren Arbeiten von Hantzsch; Berl. Berichte **41**, 1187 ff.

<sup>24</sup>) Näheres s. Kayser, Spektroskopie **4**, 1015.

<sup>25</sup>) Siehe besonders Kauffmann und Beißwenger; Z. physikal. Chem. **50**, 350 (1904).

<sup>26</sup>) Kauffmann und Beißwenger, l. c.

<sup>27</sup>) Kehrman, Berl. Berichte **37**, 3581 (1904).

<sup>28</sup>) Ley und von Engelhardt, Berl. Berichte **41**, 2509.

<sup>20</sup>) Z. physikal. Chemie **24**, 475.

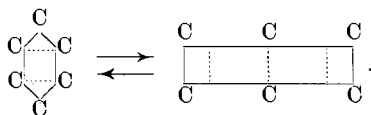
<sup>21</sup>) Näheres s. H. Ley, Berl. Berichte **41**, 1637 (1908).

sehr stark selektiv, die zweite schwach selectiv absorbiert, die Grenze der anfänglichen Absorption mit dem Lösungsmittel stark verschoben, während die Lage der Absorptionsbanden nicht sehr wesentlich geändert wird; sehr eigenartig ist das Verhalten des Azols gegenüber Schwefelkohlenstoff. Wie schon K e h r m a n n fand, wird die Fluorescenz durch dieses Lösungsmittel sichtbar völlig aufgehoben; vielleicht handelt es sich hier um eine völlige Vernichtung der Fluorescenz, die mit der Bildung eines Anlagerungsproduktes zusammenhängt.

Auch die Temperatur hat in vielen Fällen einen Einfluß auf die Fluorescenz, wie schon S t o k e s beobachtete, und wie bei den Beziehungen zwischen Absorption und Temperatur auch a priori wahrscheinlich ist. Neuerdings haben N i c h o l s und M e r r i t t<sup>28)</sup> eine große Zahl organischer Verbindungen auf Fluorescenz und Phosphorescenz bei der Temperatur der flüssigen Luft untersucht. Theoretisch wichtig erscheint die zuerst von W i e d e m a n n<sup>29)</sup> gemachte Beobachtung, daß durch Temperaturniedrigung Fluorescenz kontinuierlich in Phosphorescenz übergehen kann.

#### Die Vorgänge im Benzolkern.

Bei allen bisher besprochenen Verbindungen scheint letzten Endes die Fluorescenz durch die eigenartige Atomgruppierung und Valenzverteilung im Ringsysteme des Benzols oder eines ihm nahestehenden cyclischen Atomgebildes veranlaßt zu werden, die gleichzeitig typische selektive Absorption zeigen. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese eigenartige Absorption mit dem chemischen Charakter der Verbindung in Einklang zu bringen. So haben bekanntlich B a l y und C o l l i e<sup>30)</sup> diese Absorption auf intramolekulare Schwingungen zurückzuführen versucht, bei denen in den einzelnen Phasen der Bewegung Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen teils verschwinden, teils sich wieder herstellen. Sie vergleichen das Benzolmolekül mit einem elastischen Ring, der zwischen zwei extremen Lagen hin und her schwingt, die etwa durch folgende Schemata versinnbildlicht werden können:

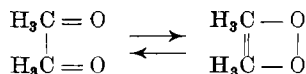


Wie eine genaue Überlegung zeigt, sind dabei sieben verschiedene Bindungswechsel möglich, und die Autoren nehmen an, daß die sieben einander sehr ähnlichen und dicht gelagerten Absorptionsbanden des Benzols im Ultraviolett jenen Bindungswechseln entsprechen, und es liegt weiter die Annahme nahe, daß auch die Emission des Fluorescenzlichts mit diesen Schwingungen zusammenhängt<sup>31)</sup>.

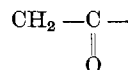
Eine andere Ansicht, die mit der obigen teil-

weise vereinbar erscheint, hat kürzlich S t a r k<sup>32)</sup> auf Grund der Elektronentheorie entwickelt. S t a r k faßt die Benzolbanden als Spektra gelockerter Valenzelektronen der Kohlenstoffatome im Benzolmolekül auf. Die Absorption von Licht in diesen nach Rot hin abgeschattierten Banden hat Ionisierung der absorbierenden Atome zur Folge und ist von Fluorescenz begleitet.

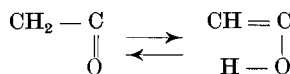
Bekanntlich zeigen außer dem Benzol, sowie den Verbindungen mit sogen. kondensierten Benzolkernen und ihren Derivaten noch eine große Zahl anderer Stoffe von nicht aromatischem Charakter typische selektive Absorption, so die Chinone und chinoid konstituierten Kohlenwasserstoffe, ferner Diacetyl u. a. Bei diesen Stoffen nehmen B a l y und seine Mitarbeiter<sup>33)</sup> an, daß die gelbe Farbe durch einen eigenartigen Bindungswechsel zwischen zwei Formen etwa im Sinne des folgenden Schemas:



zustande kommt (Isorropesis). Ebenso geben nach B a l y und D e s c h<sup>34)</sup> eine große Zahl von typisch tautomer reagierenden Stoffen mit der Atomgruppierung:



ein selektives Absorptionsspektrum (Benzoylacetone:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ , Benzoylessigester:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , Natracetessigester:  $\text{CH}_3\text{COCHNaCOO C}_2\text{H}_5$  u. a.), das wahrscheinlich dem dynamischen Gleichgewicht:



entspricht.

Bei den zuerst genannten durchwegs gelben Verbindungen, z. B. den einfacheren Chinonen und  $\alpha$ -Diketonen ist niemals Fluorescenz aufgefunden worden. S t a r k erklärt diese Tatsache durch die Annahme, daß die chinoiden Stoffe gelockerte Valenzelektronen des Sauerstoffs enthalten, welche die Absorption dieser Stoffe im Violett bewirken; äußerlich unterscheiden sich diese Absorptionsbanden von den vorigen dadurch, daß sie nach Ultraviolett zu abgeschattiert sind. Die Lichtabsorption in derartigen Banden ist wenig intensiv und soll daher — wie auch durchwegs gefunden wurde — von keiner oder nur von geringer Fluorescenz begleitet sein.

Nun existieren bekanntlich eine große Zahl von Verbindungen, meist Farbstoffen, die auf den Chinontypus zu beziehen und als o- oder p-Chinoide

<sup>32)</sup> Diese Ansichten erinnern in gewisser Weise an Vorstellungen von H e w i t t, Z. physikal. Chem. **34**, 1 (1900). H e w i t t nahm an, daß Fluorescenz und Tautomerie in Beziehung stehen.

<sup>33)</sup> L. c.

<sup>34)</sup> Proc. Chem. Soc. **22**, 34, 35.

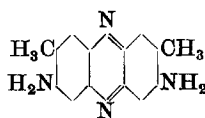
<sup>35)</sup> Trans. Chem. Soc. **85**, 1029; **87**, 766; Z. physikal. Chem. **55**, 485; vgl. auch diese Zeitschrift **20**, 1303 (1907).

<sup>28)</sup> Physic. Review **18**, 355 (1904); Jahrb. f. Elektronik **2**, 154.

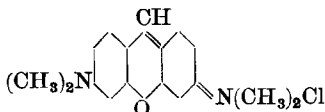
<sup>29)</sup> Eders Jahrbuch **6**, 208 (1892).

<sup>31)</sup> Chem. Soc. Trans. **71**, 1013 (1897); Astrophys. Journ. **24**, 147 (1906).

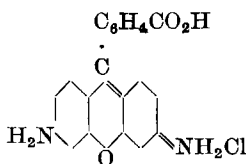
anzusprechen sind, und die dabei häufig sehr starke Fluoreszenz aufweisen, es sei nur an die Safranine, an Pyronin und Rhodamin erinnert:



Tolusafranin



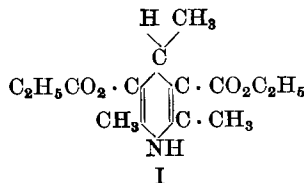
Pyronin



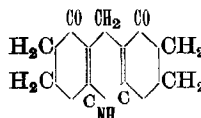
Rhodamin.

In allen Fällen handelt es sich jedoch um komplizierte Stoffe, die mehrere Benzolkerne im Molekül enthalten, und wenn man sich der Tatsache erinnert, daß schon eine chemisch so einfach konstituierte Verbindung wie Anthracen prächtige Fluoreszenz zeigt, so ist die Entscheidung der Frage, ob bei den genannten Farbstoffen die chinoid Konstitution ein wesentliches Moment für die Fluoreszenz bildet, offenbar sehr schwer zu entscheiden.

Damit soll natürlich nicht gesagt sein, daß der Benzolkern das einzige fluoreszenzfähige cyclische System ist. Verschiedene Beobachtungen bei gewissen Verbindungen, die sich von hydrierten Benzolen und hydrierten Pyridinen ableiten, z. B. Succinylobernsteinsäureester, Dihydrocollidindicarbonsäureester (I), Dekahydroakridindion (II), auf die besonders K a u f f m a n n hinwies,



I



II

sprechen dafür, daß auch noch andere Ringsysteme außer Benzol fluoreszenzfähig sind. Von diesen Untersuchungen sind zweifellos wichtige Einblicke in die chemischen Vorgänge bei der Fluoreszenz-Erregung zu erwarten.

Mit diesen Befunden streifen wir nun die wichtige Frage: Inwieweit kommt der Fluoreszenzuntersuchung ein Wert zur Erforschung der Konstitution organischer Verbindungen bei? Die Frage läßt sich bei dem heutigen Stande der Fluoreszenzforschung noch nicht umfassend beantworten. Aus dem vorhandenen Material läßt sich jedoch schon mit ziemlicher Sicherheit folgern, daß auf gewisse Konstitutionsfragen, die sich auf den feineren Bau chinoider Verbindungen beziehen, und die vorwiegend die heutige chemische Tagessprache bilden, Fluoreszenzuntersuchungen eine Antwort versagen werden.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, ist nach allem der Träger der Fluoreszenz besonders der isocyclische Benzolring; wir haben es damit mit einer ausgesprochen konstitutiven Eigenschaft zu tun. Aus dem Studium der Fluoreszenzerscheinungen dürfen wir wertvolle Aufschlüsse über die Konstitution cyclischer Systeme erwarten. Schließlich wird es durch Vergleich der Absorptions- und Fluoreszenzerscheinungen möglich sein, die teilweise sehr komplizierten Verhältnisse bei der selektiven Absorption gelöster organischer Verbindungen zu enträtseln.

## Referate.

### I. 5. Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung und Hygiene.

C. A. Browne. Chemische Analyse und Zusammensetzung von amerikanischen Honigarten. (Bulletin Nr. 110, Bureau of Chemistry, U. S. Dept. of Agriculture; März 1908.)

Die Untersuchungen bezweckten, die Zusammensetzung der amerikanischen Honige im allgemeinen festzustellen, um dem Nahrungsmittelchemiker gewisse Anhaltspunkte bei der Untersuchung von im Handel vorkommendem Honig zu geben, namentlich in Hinsicht auf die zahlreichen Verfälschungen, und gleichzeitig die offiziellen, vielfach fehlerhaften Analysemethoden zu prüfen und, wenn möglich, zu verbessern. Über hundert

Proben sind untersucht worden, wobei nur die gewöhnlicheren physikalischen und chemischen Konstanten (Polarisation, Gehalt an Wasser, Invertzucker, Saccharose, Asche, Dextrin und Säure) nach den Methoden der Association of Official Agricultural Chemists bestimmt worden sind. Für Verfälschungszwecke werden hauptsächlich Rohrzucker, Glucose des Handels oder Stärkesirup und Invertzucker verwendet. Von den untersuchten Proben enthielten 20% kommerzielle Glykose von geringen Mengen bis zu 80%; 12% enthielten mehr als 8% Saccharose, und bei 8% lieferten die Ammoniak-Silber- wie die Anilinacetatprobe die Reaktionen für künstlichen Invertzucker. Ein von W. J. Young, Assistenten am „mikrochemischen Laboratorium“, verfaßter Bericht über die mikroskopische Untersuchung von Blütenstaub, dem fünf Seiten schöner