

281. L. Tschugaëff: Ueber Triboluminiscenz¹⁾.

[Kurze Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Bakteriologischen Instituts der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 8. Juni 1901.)

Als »Triboluminiscenz« bezeichnet man, dem Vorschlage Wiedemann's²⁾ folgend, die merkwürdige Eigenschaft einiger krystallinischer Substanzen, beim Zerreiben, Zerstossen etc. ein eigenthümliches Phosphorescenzlicht zu erzeugen. Diese Eigenschaft, welche für manche Körper, so z. B. für Kandiszucker, für Weinsäure und Urannitrat seit geraumer Zeit bekannt geworden ist, war bis jetzt noch nicht Gegenstand eingehender und systematischer Studien gewesen. Auch sind weder die Ursachen, noch die näheren Bedingungen, unter welchen diese Leuchterscheinung zu Stande kommt, einigermaßen genau ermittelt worden.

Durch meine seit einigen Jahren fortgesetzten Studien über physiologische Phosphorescenz³⁾, sowie auch durch manche andere Ueberlegungen sah ich mich veranlasst, den Gegenstand etwas näher ins Auge zu fassen, und zwar namentlich in der Absicht nachzuprüfen, ob nicht irgend welche Beziehungen der Triboluminiscenz mit der Zusammensetzung resp. Constitution chemischer Verbindungen existiren. Im Laufe meiner Untersuchung kam ich zur Ueberzeugung, dass solche Beziehungen in der That vorhanden sind, wenngleich sie auch ziemlich verwickelter Natur und nicht gerade leicht fassbar erscheinen.

Ueber die vorläufig in dieser Richtung erhaltenen Resultate erlaube ich mir, an dieser Stelle kurz zu berichten.

Meine Versuche wurden in der Regel so ausgeführt, dass ich die betreffende Substanz in möglichst deutlich krystallisirtem Zustande vorsichtigem Zerdrücken resp. Zerreiben (am besten in einem sorgfältig gereinigten Glasmörser) unterwarf. Zur Erzielung brauchbarer Resultate ist es durchaus erforderlich, alle Beobachtungen in einem absolut dunklen Raume (z. B. in einer Dunkelkammer) vorzunehmen, und nicht eher zu Werke zu gehen, als bis die Augen durch etwa 15—20 Minuten langes Verweilen im Dunklen die nothwendige Lichtempfindlichkeit erhalten haben.

Am zweckmässigsten stellt man jedesmal mit einer Substanz von bekanntem Triboluminiscenzvermögen, z. B. mit Weinsäure oder oxalsaurem Ammonium, einen Controllversuch an. Lässt sich von der ersteren Verbindung beim Zerreiben ein ganz helles und von der zweiten ein eben deutliches Leuchten wahrnehmen, so ist die erforderliche Empfindlichkeit der Augen erzielt.

¹⁾ Vorgetragen in der Sitzung der Naturforschergesellschaft zu Moskau am 14. December 1900. ²⁾ Wiedemann's Annalen der Physik 34, 446 [1888].

³⁾ Russisches Archiv der Pathologie u. Bakteriologie etc. Bd. X, 552 [1900].

Da verschiedene Verbindungen in Bezug auf die Intensität des von ihnen entwickelten Triboluminiscenzlichtes recht erhebliche Unterschiede aufweisen, so ist es von Interesse, den Grad der Triboluminiscenz für jeden Körper bestimmen zu können. An genaue photometrische Messungen ist hier natürlich kaum zu denken. Vielmehr sind wir auf qualitative Schätzungsmethoden angewiesen. Es erscheint wohl am zweckmässigsten, dem Vorgange der Mineralogen folgend, eine aus mehreren Substanzen von bekanntem Triboluminiscenzvermögen bestehende willkürliche Skala zu gebrauchen, mit deren Hülfe es leicht möglich ist, für jede beliebige Verbindung ihren ungefähren Triboluminiscenzwerth zu ermitteln.

Als Vergleichssubstanzen möchte ich hier folgende, leicht zugängliche und gut definierte Körper vorschlagen:

Urannitrat . . .	entsprechend der Triboluminiscenz des 1. Grades.
Weinsäure . . .	» » » » 2. »
Oxalsaures Ammonium »	» » » » 3. »

Substanzen, welche noch schwächer leuchten als oxalsaures Ammonium, zeigen die Triboluminiscenz des 4. Grades.

In oben angegebener Weise sind von mir gegen 500 organische und anorganische Substanzen untersucht worden. Die nachstehende Tabelle enthält eine Zusammenstellung sämtlicher Verbindungen, bei welchen die Erscheinung der Triboluminiscenz nachgewiesen werden konnte.

Substanzen, welche sich bei meinen Versuchen als unwirksam erwiesen, sind, der Kürze wegen, in die Tabelle nicht aufgenommen.

Die mit Sternchen bezeichneten Substanzen sind auf ihr Triboluminiscenzvermögen bereits von anderen Forschern untersucht worden.

A. Anorganische Verbindungen.

*Urannitrat $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ¹⁾	Baryumnitrat
*Kaliumsulfat ²⁾	Ammoniumfluorid
Quecksilbercyanid	Baryumplatincyanür

B. Organische Verbindungen.

I. Verbindungen der Fettreihe.

<i>d</i> -Weinsäure	Isocyanursäures Kalium
<i>l</i> -Apfelsäure	*Kandiszucker
Asparagin	Lactose
Ammoniumoxalat	Rhamnose
Ammoniumformiat	Galactose
Saures Kalium- <i>d</i> -tartrat	Sorbit (schwach)
Uranacetat	

¹⁾ Becquerel, La Lumière I, p. 38.

²⁾ Placidus Heinrich citirt nach Daniel Hahn: »Phosphorescenz der Mineralien«, Halle 1874, S. 36: Auch Bergkrystall, Feldspath, Flussspath und einige andere Mineralien sollen nach demselben Autor beim Reiben, Zerbrechen etc. Phosphorescenzlicht entwickeln.

II. Verbindungen der aromatischen und hydro-aromatischen Reihe.

Acenaphten	Acetanilid
Triphenylmethan	Benzanilid
Dibenzyl	Lophin
β -Naphtol	Amarin (schwach)
Resorcin	α -Methylindol
Hydrochinon	Acridin
Vanillin	Phenylacridin
*Hippursäure ¹⁾	Sulfocarbonilid
Sulfanilsäure	Dinaphthyläther
Anthranilsäure	*Saccharin (o-Benzoesäuresulfimid) ²⁾
Salicylsäure	* α N-Aethylchinolon ⁴⁾
m-Oxybenzoesäure	Anthrachinon
p-Oxybenzoesäure (sehr schwach)	Menthol
Naphtonitril	Amyrin
Cumarin	Cholesterin
Alantolacton	Terpinhydrat
Anilinchlorhydrat	Quercit
*Pentadecylparatolyketon ³⁾	Chinasäure
*Pentadecylphenylketon	Fenchon
l-Mandelsäurechloralid	d-Monobromcampher
α - und β -Benzoinoxim	d- und l-Campheroxim
Benzoyl- β -naphtol	l-Menthonoxim
Tyrosin	Thujonoxim
Triphenylphosphin	Succinilobernsteinsaures Aethyl
Quecksilberdiphenyl	Menthylcarbonat
Sulfobenzid	Bernsteinsäurementhylester
m-Dinitrobenzol	Stearinsäurementhylester
Phtalsäureanhydrid	β -Naphtoesäurementhylester
β -Naphtylamin	Phenylpropionsäurementhylester
Benzoyl- α -naphtylamin	Methylsalicylsäurementhylester
Benzoylmesidin	Zimmtsäurebornylester
Phtalimid	Benzoylmenthylamin
Brompropylphtalimid	d-Benzoylbornylamin
Metacetin $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)$	α -Naphtoylmenthylamin
(1) (4)	d- und l-H ₂ S-Carvon

*Neun Verbindungen der Santoningruppe ⁵⁾.

¹⁾ Arnold, Ueber Luminiscenz. 1896.

²⁾ Krafft, diese Berichte 21, 2265 [1888]. Das intensive Leuchtvermögen des Pentadecylparatolyketons konnte von mir bestätigt werden. Hrn. Prof. Zelinsky, dessen Liebenswürdigkeit ich eine Probe dieser Substanz verdanke, erlaube ich dafür meinen aufrichtigsten Dank abzustatten.

³⁾ Pope, Zeitschr. für Krystallographie 25, 567.

⁴⁾ H. Decker, diese Berichte 33, 2277 [1900]

⁵⁾ Andreocci, Gaz. chim. Italiana XXIX [1899]

Folgende Alkaloïde (resp. ihre Salze):

Cocaïn	Cinchonin
Cocaïn-Nitrat	Cinchonin-Chlorhydrat
» Salicylat	» Sulfat
» Jodhydrat	Cinchonidin
» Tartrat	Cinchonidin-Bijodhydrat
» Citrat	» Chlorhydrat
Chinin-Chlorhydrat	» Sulfat
» Bichlorhydrat	Cinchonamin
» Bromhydrat	Cinchonamin-Nitrat
» Jodhydrat	» Chlorhydrat
» Fluorhydrat	Tropin
» Chlorat	Egonin
» Bromat	Hyosciamin (sehr schwach)
» Nitrat	Cupreinsulfat
» Sulfat	Thebainchlorhydrat
» Jodat	Codeïn
» Hypophosphit	Atropin
» Oxalat	Atropinsulfat
» Tartrat	Papaverin
» stearinsaures	Narcotin
» bernsteinsaures	Strychnin
» benzoësaures	Strychninsulfat
» zimmtsaires	Brucin
» valeriansaures	Pilocarpin.

Die wichtigsten allgemeinen Ergebnisse meiner Versuche lassen sich wie folgt kurz zusammenfassen.

1. Von 510 zur Untersuchung gelangten Substanzen erwiesen sich 127 (also ca. 25 pCt.) als triboluminescenzfähig, und zwar von 400 organischen Verbindungen 121 (ca. 30 pCt.) und von 110 anorganischen nur 6 (ca. $5\frac{1}{2}$ pCt.).

Das Leuchtvermögen ist demnach eine ziemlich weit verbreitete Eigenschaft, und scheint besonders häufig bei organischen Verbindungen aufzutreten.

2. Die Erscheinung der Triboluminescenz ist namentlich an gewisse cyclische Atomgruppierungen gebunden. In meinen Versuchen wurde dieselbe bei aromatischen und hydroaromatischen Verbindungen in ca. 36 pCt. der insgesamt untersuchten Fälle, bei aliphatischen dagegen nur in 13 pCt. beobachtet.

Auch die Intensität des ausgestrahlten Lichtes ist bei cyclischen Verbindungen im Allgemeinen bei weitem grösser als bei denjenigen mit offener Kohlenstoffkette.

Ferner scheinen gewisse Atomgruppen, welche als »lumino-phore« bezeichnet werden mögen, eine besonders begünstigende Wirkung auf die Triboluminescenz auszuüben. Zu solchen Gruppen

gehören das Hydroxyl, das Carbonyl, und namentlich der tertiär und secundär gebundene Stickstoff. Mit Obigem steht unter anderem die Thatsache in gutem Einklang, dass in der Gruppe der natürlichen Alkaloide die Erscheinung der Triboluminescenz ausserordentlich häufig und oft in recht glänzender Form vorkommt.

Von 74 der von mir untersuchten Alkaloide (resp. Alkaloid-Salze) erwiesen sich nicht weniger als 47 — also 65 pCt. — als triboluminescenzfähig.

3. Die meisten Substanzen, welche bisher auf ihr Leuchtvermögen untersucht worden sind, zeigen Triboluminescenz des 2. und 3. Grades. Nur wenige leuchten so schwach, dass sie erst in der vierten Gruppe ihren Platz finden. Es gehören hierher z. B.: Sorbit, *p*-Oxybenzoesäure, Hyoscinamin.

Am hellsten leuchten und zeigen demnach Triboluminescenz des ersten Grades folgende Körper: Urannitrat, valeriansaures Chinin, salicylsaures Cocaïn, Cinchonamin, Cumarin und salzsaures Anilin¹⁾.

4. In Bezug auf die Farbe des Triboluminescenzlichtes kann hier nur angegeben werden, dass sie bei verschiedenen Verbindungen keine gleiche ist. Das Cumarin leuchtet z. B. mit weisser, das Urannitrat und -Acetat mit grünlicher, das Anilinchlorhydrat mit violetter Farbe. Eine genauere spectroscopische Untersuchung ist noch nicht ausgeführt worden, steht aber in Aussicht.

5. Im Allgemeinen dauert die Leuchterscheinung nur so lange, als die mechanische Kraft ihre Wirkung ausübt, und erlischt, sobald diese aufgehoben wird.

In manchen Fällen kann aber ein deutliches Nachleuchten beobachtet werden, und der zeitliche Verlauf der Triboluminescenz lässt sich dann leicht demonstrieren. Am besten lässt sich diese Nachwirkung bei Acetanilid und Sulfanilsäure, unter Umständen auch beim valeriansauren Chinin, verfolgen.

6. Schliesslich soll noch eine höchst merkwürdige Beziehung der Triboluminescenz zur optischen Isomerie besprochen werden.

Andreocci hat bereits vor einem Jahre darauf hingewiesen, dass die entgegengesetzten optisch activen Isomeren (Antipoden) ein absolut gleiches Verhalten gegenüber der Triboluminescenz aufweisen, stereoisomere Verbindungen dagegen in der Regel ein ganz verschiedenes. Diese Regelmässigkeit, welche unseren sonstigen Ansichten über die optische Isomerie vollkommen entspricht, ist an zahlreichen Thatsachen in der Santoninreihe verfolgt und bestätigt worden.

¹⁾ Das Urannitrat ist bereits früher und zwar von Becquerel als triboluminescenzfähig erkannt worden (La Lumière I, 38). — Von anderen Uranylsalzen leuchtet das Acetat, nicht dagegen das Chlorid und das Sulfat.

Nun hat aber Andreocci gefunden, dass in vier von ihm untersuchten Fällen es immer die optisch-active Modification war, welche Triboluminiscenz zeigte; die entsprechende racemische Verbindung erwies sich dagegen als unwirksam.

Dieses eigenthümliche Verhalten lässt sich aus den allgemeinen theoretischen Principien in keiner Weise voraussehen, und es stellt sich von selbst die Frage auf, ob es hier nicht die Sache eines reinen Zufalls gewesen sei.

Die folgenden Beobachtungen, welche im Laufe dieser Arbeit gemacht worden sind, scheinen jedoch zu Gunsten der Ansicht zu sprechen, dass in der That eine nähere Beziehung der Triboluminiscenzfähigkeit zur optischen Activität vorhanden ist.

In der nachstehenden Tabelle bedeuten das Zeichen +: Vorhandensein, das Zeichen —: Fehlen der Triboluminiscenz.

Substanz	Rechts	Links	Racemisch
Campheroxim, $C_{10}H_{16}NO$	+	+	—
Schwefelwasserstoff-Carvon, $C_{10}H_{14}H_2S$. .	+	+	—
Weinsäure, $[CH(OH).COOH]_2$	+		—
Saures weinsaures Kalium, $C_4H_5KO_6$. . .	+		—
Äpfelsäure, $\begin{matrix} CH(OH)COOH \\ CH_2.COOH \end{matrix}$		+	—
Mandelsäurechloralid, $C_6H_5.CH \begin{matrix} O-CO \\ O-CH.CCl_3 \end{matrix}$		+	—

Diese merkwürdigen Verhältnisse, welche auf eine gegenseitige Zerstörung des von den beiden optischen Antipoden herrührenden Lichtes zu deuten scheinen, bedürfen allerdings noch weiterer Bestätigung, und trotzdem meine Befunde mit denjenigen Andreocci's vollkommen übereinstimmen, so kann doch die endgültige Entscheidung der Frage wohl nur durch neue Thatssachen erbracht werden.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

Zum Schluss sei es mir gestattet, Hrn. Prof. Dr. Wernadsky, durch dessen Liebenswürdigkeit mir mehrere mineralogische resp. krystallographische Arbeiten über Triboluminiscenz zugänglich geworden sind, auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Moskau, Ende Mai 1901.