

In der der erwähnten Abhandlung beigelegten Tabelle sind die Farbunterschiede der drei Halogene Salze zu ersehen; sie sind in den concentrirten Lösungen und in den Chloroformlösungen noch gut zu beobachten, verschwinden aber beim Verdünnen mit Wasser.

Es kann hier nur darauf verwiesen werden, dass die Literatur eine grosse Anzahl zerstreuter Angaben über gefärbte Ammonium- und Oxonium-Jodide und -Bromide enthält, deren verdünnte Lösungen und die Chloride garnicht oder schwächer gefärbt sind. Sie gehören alle unter den hier entwickelten Gesichtspunkt.

Genf, Universitätslaboratorium.

443. Hugo Kauffmann: Ueber Fluorescenz. Ueber das Ringsystem des Benzols.

[VI. Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. Juli 1904.)

Der Zusammenhang zwischen Fluorescenz und Constitution liegt noch vollständig im Unklaren. Von R. Meyer¹⁾ und von Hewitt²⁾ sind wichtige systematische Untersuchungen ausgeführt worden, die die Frage wesentlich gefördert haben. ohne dass es den beiden Forschern gelungen wäre, alle diejenigen Umstände kennen zu lernen, die bedingend für das Zustandekommen der Fluorescenz sind. Auch Armstrong³⁾ lieferte werthvolle Beiträge. In Folgendem soll eine Reihe von Versuchen mitgetheilt werden, die gestatten, einen weiteren wichtigen Schritt in der Lösung der Frage zu machen.

1. Schon seit Beginn meiner Versuche mit Tesla-Strömen fiel mir auf, dass die hauptsächlich auftretende Farbe der Luminescenz, nämlich violett-blau, dieselbe ist, welche auch bei der Fluorescenz so ausserordentlich häufig ist. Dies gab die Veranlassung, gerade Stoffe mit dieser Fluorescenz den Tesla-Strömen auszusetzen. Dabei wurde beobachtet: erstens, dass violett fluorescirende Stoffe Dämpfe liefern, die unter dem Einfluss von Tesla-Strömen leuchten, und zweitens, dass die Farbe der Luminescenz mit der der Fluorescenz übereinstimmt. — Die Stoffe, die zum Nachweis dieser Regelmässigkeit benutzt worden sind, entstammen den verschie-

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 24, 468 [1891].

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 34, 1 [1900].

³⁾ Chem. News 88, 89 [1903].

densten Körperklassen: Kohlenwasserstoffe, Phenoläther, Amine, Indole u. s. w., und sind:

Anthracen, Phenanthren, Chrysen; Dihydroanthracen, Bichloranthracen;

2.6-Dimethoxynaphtalin; *p,p*-Dimethoxystilben;

Anthranilsäureester, α - und β -Naphtylamin, deren Dimethyl- und Phenyl-Derivate, ferner β,β -Dinaphtylamin;

Diphenylindol, Carbazol, Dinaphtacridin¹⁾.

Da in vielen Fällen die Farbe der Fluorescenz abhängt von der Natur des Lösungsmittels, so wurde, um Einheitlichkeit zu erzielen, immer Alkohol oder Essigsäure als Lösungsmittel angewandt. Stoffe, wie etwa Aminophtalimid oder *o*-Aminozimmtsäureester, die zwar in Benzol oder Ligroin blau bis violett fluoresciren, in Alkohol dagegen grün, seien demnach nicht als violett, sondern als grün fluorescierende bezeichnet. Auf sie bezieht sich daher die aufgestellte Regel nicht. — Die violette Fluorescenz der meisten der aufgezählten Stoffe ist bekannt. Ueber die Fluorescenz des 2.6-Dimethoxynaphtalins, die übrigens sehr schwach und nur bei guter Beleuchtung sichtbar ist, habe ich Literaturangaben nicht finden können. Die Beobachtung der Fluorescenz wurde im Sonnenlichte mit blossem Auge ausgeführt. Die in einer Reagensröhre befindliche, zu untersuchende Lösung wurde dabei gegen einen schwarzen Hintergrund gehalten. Wood'sche Platten²⁾, welche von dem erregenden Licht die sichtbaren Strahlen absorbiren und in der Hauptsache nur die ultravioletten durchlassen, haben sich zur deutlicheren und bequemerer Erkennung der violetten Fluorescenz wenig geeignet erwiesen; die Fluorescenz hinter einer solchen Platte erscheint eher geschwächt, insbesondere dann, wenn man es mit einer ohnehin schwach fluorescierenden Substanz zu thun hat. — Die Nuance der Farbe der durch die Tesla-Ströme erregten Luminescenz ist beinahe genau die gleiche wie die der Fluorescenz, und nur eine ganz geringe Verschiebung von Violett nach Blau scheint einzutreten.

2. Aus diesem experimentellen Ergebniss geht hervor, dass der Zustand des Ringes in violett fluorescierenden Benzolderivaten identisch sein muss mit demjenigen, der sich auch sonst durch violettes Luminesciren unter dem Einfluss von Tesla-Strömen offenbart. (X- oder D Zustand). In einer früheren Arbeit³⁾ wurde mit Hilfe umfangreichen Materials

¹⁾ Ullmann und Fetvadjan, diese Berichte 36, 1028 [1903].

²⁾ Hergestellt durch Combination von blauen, grünen und mit Nitrosodimethylanilin überzogenen Gläsern. Hrn. Dr. Englisch, der mir dabei behülflich war, spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus.

³⁾ Diese Berichte 33, 1731 [1900].

untersucht, welche Substituenten die durch Tesla-Ströme bewirkte violette Luminescenz schwächen oder aufheben, und nachgewiesen, dass Acetylierung, Benzoylierung, Einführung von Halogenen und Nitrogruppen in diesem Sinne wirken. Gerade dieselben Einflüsse vermindern oder verlöschen auch bekanntlich die Fluorescenz. Auf den Einfluss der Acetylierung z. B. machte schon Liebermann aufmerksam¹⁾. Dieses Parallellaufen zwischen Luminescenz und Fluorescenz wird durch den Nachweis der Identität des Zustandes des Benzolrings ohne weiteres begreiflich.

Der Unterschied im Aggregatzustand — bei den Tesla-Versuchen kommen Dämpfe, bei den Fluorescenzversuchen Lösungen in Betracht — ist von äusserst geringem Einfluss. Es geht dies aus Untersuchungen Pauer's hervor, der gerade für Benzolderivate nachwies, dass ihr Absorptionsspectrum im gasförmigen oder flüssigen oder gelösten Zustand beinahe dasselbe ist²⁾. Die Verschiebungen betragen nur einige wenige $\mu\mu$. (Vergl. auch die Versuche von E. Wiedemann und G. C. Schmidt, *Annalen der Physik und Chemie* 56, 18 [1895]).

3. Bei jeder Luminescenz, die durch strahlende Energie hervorgebracht und erregt wird, ist zweierlei zu berücksichtigen: Absorption und Emission. Die unter 1. beschriebenen Versuche beweisen, dass die Emission bei Fluorescenz und bei durch Tesla-Ströme bewirkter Luminescenz dieselbe ist, und dass sie Beide vom Zustande des Benzolrings herrühren. Verschieden ist dagegen die Absorption. Bei den Tesla-Versuchen ist, wie schon mehrfach dargelegt wurde, der Grund der Absorption im Benzolring selbst zu suchen. Bei der Fluorescenz jedoch, die bekanntlich durch die Absorption von ultravioletttem Licht veranlasst wird, muss noch ein weiterer Umstand dazukommen. Stellt man die fluorescenzfähigen Stoffe zusammen, so bemerkt man, dass noch gewisse Gruppen vorhanden sein müssen. Als eine solche Gruppe habe ich die Carbäthoxylgruppe erkannt. So ist z. B. der Ring des Anilins luminescenz-, doch noch nicht fluorescenz-fähig. Wird aber noch eine Carbäthoxylgruppe eingeführt, dann tritt auch Fluorescenz auf, denn Anthranilsäureester luminescirt und fluorescirt. Das Gleiche zeigt sich bei dem Hydrochinondimethyläther. Diese Substanz besitzt wohl Luminescenz-, aber noch kein Fluorescenz-Vermögen. Führen wir aber in sie noch Carbäthoxylgruppen ein, so gelangen wir im Dimethyldioxyterephthalsäureester zu einem fluorescirenden Stoff.

Um den Einfluss dieser Gruppe auf den Zustand des Ringes genauer kennen zu lernen, habe ich weitere Versuche unternommen. Es wurden Anisol und Methylsalicylsäureäthylester den Tesla-Strömen

¹⁾ Diese Berichte 13, 915 [1880].

²⁾ Ann. d. Phys. u. Chem. 61, 363 [1897].

unterworfen. Die erste Substanz leuchtet nicht, die zweite schwach violett. Aus diesem Beispiel geht hervor, dass diese Gruppe im Stande sein kann, das Leuchtvermögen zu fördern.

Ihre dem X- oder D-Zustand zutreibende Wirkung geht auch sehr schön aus den Perkin'schen Zahlen hervor; die magneto-optische Anomalie des Salicylsäureäthylesters ist um 0.246 grösser als die des Phenols, und ferner ist die des Methylsalicylsäureäthylesters um 0.274 höher als die des Anisols.

Es muss aber hierbei betont werden, dass sich ihr Einfluss nach der Stellung im Molekül richtet. Nur in der Orthostellung scheint sie in unserem Sinne zu wirken, in Parastellung aber nicht; denn, während o-Aminobenzoësäureester violett leuchtet, thut dies die Paraverdunstung nicht¹⁾.

Die für die violette Fluorescenz nöthige Vorbedingung, dass die Carbäthoxylgruppe den Ring im X-Zustand belassen oder ihn hineintreiben kann, ist also erfüllt.

4. Will man die Erscheinung der Fluorescenz näher erforschen, so muss man die Absorption für sich und die Emission für sich als constitutive Erscheinungen untersuchen und sie streng auseinander halten. Ueber den constitutiven Charakter der Emission lassen sich bestimmte Aussagen machen.

Wie ich früher nachgewiesen habe, befinden sich die leuchtfähigen Stoffe im Dewar'schen Zustand²⁾. Er ist in structurchemischem Sinn ausgezeichnet durch das Vorhandensein einer Parabindung und zweier paralleler Doppelbindungen. Es erhebt sich nun die Frage, ob die Parabindung oder die beiden Doppelbindungen oder beide gleichzeitig an der Emission des violetten Lichtes schuldig sind. Diese Entscheidung vermag man mit Hilfe einiger Pyridinderivate zu treffen.

Dihydrocollidindicarbonsäurediäthylester wurde des Näheren auf sein Fluorescenzvermögen untersucht. Bisher hat man im Allgemeinen immer nur angegeben, dass dieser Stoff in festem Zustand violett fluorescirt. Ueber die Fluorescenz der Lösungen ist bis jetzt nichts bekannt. Ich fand, dass in allen associirenden Lösungsmitteln, wie Benzol, Ligroin, Aether u. s. w., keine Fluorescenz auftritt, auch in dissociirenden, wie Alkohol, nicht. Hingegen macht sich bei Eisessig als Lösungsmittel Fluorescenz bemerkbar. Bedingung ist, dass der Eisessig kalt ist; beim Erwärmen verschwindet die Fluorescenz und tritt beim Erkalten wieder auf. — Nebenbei bemerkt, geht aus diesem Ver-

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit möchte ich bemerken, dass auch eine Lösung von Salicylsäure in Natronlange violett fluorescirt.

²⁾ Diese Berichte 35, 3668 [1902].

sich hervor, dass die Fluorescenzerscheinungen einen ziemlich beträchtlichen Temperaturcoefficienten aufweisen können.

Das Ringsystem unserer Dihydroverbindung hat mit dem Dewar-schen Ring nur die beiden parallelen Doppelbindungen und nicht die Parabindung gemeinsam. Daraus ist man zu dem Schluss berechtigt, dass die violette Emission an das Vorhandensein paralleler Doppelbindungen geknüpft ist.

Dass es sich bei dem Dihydrocollidindicarbonsäurediäthylester nicht um Zufälligkeit handelt, wird dadurch gestützt, dass die ganze Körperklasse, deren bekanntester Vertreter er ist, fluorescirt. Der Dihydrolutidindicarbonsäurediäthylester fluorescirt sogar in alkoholischer Lösung.

In allen diesen Verbindungen treffen wir wieder die die Fluorescenz begünstigende Carbäthoxylgruppe an.

5. Ebenso wie es grüngelb fluorescirende Stoffe giebt, so giebt es auch solche, die in dieser Farbe luminesciren. Tetrahydronaphtalin leuchtet grün, Methylbenzoxazol gelb, ebenso Methylketol. Auf die in Parastellung substituirten Phenole wurde schon früher hingewiesen¹⁾; neuerdings habe ich noch das Amylthymol in den Bereich der Untersuchungen gezogen. Es schimmert nur und zwar gelb.

Die Frage, ob auch hier Luminescenz- und Fluorescenz-Vermögen zusammenfallen, wie bei den violett fluorescirenden, konnte bis jetzt noch nicht entschieden werden, da die meisten in Betracht kommenden Stoffe nicht unzersetzt destilliren. Ich habe den *o*-Aminozimmtsäureester benutzen wollen, gestützt auf die Literaturangaben, dass diese Verbindung ohne Zersetzung destillire; doch trifft diese Angabe nicht zu. Beim Sieden ging der Stoff über in Carbostyryl, das sich nach dem Umkrystallisiren aus Wasser durch seine charakteristischen Krystalle und seinen Schmelzpunkt leicht zu erkennen gab.

Wenn auch die Leuchtversuche bis jetzt bei den gelbgrün fluorescirenden Stoffen noch zu keinem entscheidenden Resultat geführt haben, so ist doch kaum Zweifel darüber, dass auch hier die Emission mit dem Vorhandensein paralleler Doppelbindungen im Zusammenhang steht. Man betrachte die Formel des von Vorländer dargestellten fluorescirenden Dekahydroacridindions und dessen Tetramethyl- und Triphenyl-Derivates, und man wird diese Vermuthung bewährt finden.

Eine ausgezeichnete Bestätigung dieser Ansicht bildet ferner das erst kürzlich von Thiele hergestellte Tetraphenyl-*p*-xylylen²⁾, eine Substanz, die in allen Lösungsmitteln stark goldgelb fluorescirt, und

¹⁾ Diese Berichte 34, 691 [1901].

²⁾ Vorländer und Kalkow, Ann. d. Chem. 309, 356 [1899].

³⁾ Diese Berichte 37, 1469 [1904].

bei der die Structurformel des mittleren Ringes in der That zwei parallele Doppelbindungen aufweist.

Es liegt nahe, die Betrachtungen auch auf den Succinylobernsteinsäureester und dessen Derivate anzuwenden, und es gewinnen dann vom Standpunkt der Fluorescenz diejenigen Formeln dieser Verbindungen die grösste Wahrscheinlichkeit, die parallele Doppelbindungen enthalten. Versuche nach dieser Richtung hin sind im Gang.

Stuttgart, den 14. Juli 1904.

Laboratorium für allgemeine Chemie.

444. Hugo Kauffmann: Radiumstrahlen und Benzolderivate.

(Eingegangen am 16. Juli 1904.)

Wie in der vorangehenden Arbeit entwickelt ist, müssen, damit man die Erscheinung der Fluorescenz näher ergründen kann, die Beziehungen zwischen Emission und chemischer Constitution erkannt werden. Das Emissionsvermögen wird sich bei sehr vielen Stoffen vorfinden, gleichgültig, ob sie fluoresciren oder nicht. Im Falle der Fluorescenz treten eben nur noch bestimmte andere Bedingungen hinzu, wie etwa Absorptionsvermögen für ultraviolette Strahlen.

Um das Emissionsvermögen von Stoffen kennen zu lernen, muss man ihnen Gelegenheit zur Emission verschaffen, d. h. man muss eine passende, erregende Energie, die sich um die chemischen Constitution weniger kümmert als etwa die ultravioletten Lichtstrahlen, einwirken lassen. Eine solche Energieart schien mir in den Strahlen des Radiums vorzuliegen.

Meine Vermuthung hat sich thatsächlich bestätigt. Weitaus die meisten Benzolderivate werden von den Radiumstrahlen zur Luminescenz angeregt, manche so stark, dass das Leuchten noch bei einer Entfernung von 10 cm vom Radiumpräparat durch ein Metallblech hindurch auftritt. Die Versuche wurden so angestellt, dass die zu untersuchende Substanz auf ein 0.07 mm dickes Kupferblech aufgelegt oder aufgeschmolzen und dieses Blech mit Hülfe einer besonderen Vorrichtung in bestimmter, messbarer Entfernung über das Radium gebracht wurde. Verwendet wurden 5 mg sehr actives Radiumbromid, das in einer der bekannten Hartgummikapseln sich befand und von der Firma Buchler & Cie. Braunschweig, bezogen war.

Die untersuchten organischen Stoffe kamen in festem, krystallinischem Zustande zur Verwendung¹⁾. Schon sehr geringe Mengen von

¹⁾ Soweit bis jetzt die Versuche reichen, liessen die Stoffe in gelöstem Zustande keine Luminescenz erkennen.