

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.

Verunreinigungen scheinen einen grossen Einfluss auszuüben. So zeigte z. B. von zwei Proben Hydrochinondimethyläther, von denen nur die eine ganz rein, die andere nur noch wenig verunreinigt war, nur die Erstere kräftiges Leuchtvermögen. Nach der Destillation der zweiten Probe war ein Unterschied zwischen beiden nicht mehr wahrnehmbar.

Das grösste Leuchtvermögen zeigen die ringreichen Benzolderivate und zwar ganz vorzugsweise diejenigen, deren Dämpfe unter dem Einfluss von Tesla-Strömen violet luminesciren, deren Benzolringe also sich im X- oder D-Zustande befinden. Als sehr kräftig unter der Einwirkung von Radiumstrahlen leuchtende Verbindung bezeichne ich diejenigen, die noch auf eine Entfernung von 12 cm vom Radium für ein gut an die Dunkelheit gewöhntes Auge aufleuchten. Zu diesen Verbindungen gehören beispielsweise Phenanthren, Reten, Anthracen, β , β -Dinaphtylamin, Ditolylimid, Diphenylindol, *p*, *p*-Dimethoxystilben. Schwächer als diese Stoffe, zum Theil viel schwächer, luminesciren: Phenyl- β -naphtylamin, ferner α - und β -Naphtylamin, Carbazol, *p*-Anisidin, β -Dinaphtyläther, Acenaphten, Naphtalin¹⁾.

Benzolderivate, deren Dämpfe bei den Tesla-Versuchen nicht leuchten, werden auch von den Radiumstrahlen sehr schwer, manche auch garnicht, erregt. *p*-Dibrombenzol und *m*-Dinitrobenzol luminesciren nur auf einige Millimeter Entfernung vom Radium. Azobenzol liess bei der bis jetzt getroffenen Versuchsanordnung überhaupt keine Wirkung erkennen.

Gefärbte Benzolderivate sprechen anscheinend gleichfalls schwierig auf Radiumstrahlen an; zunächst das schon erwähnte Azobenzol, dann die Nitroaniline, ferner Diphenylaminochinoxalin und *o*-Aminozimmtsäureester. Ich hebe diese beiden letzteren Verbindungen deswegen besonders hervor, da sie Fluorescenzvermögen besitzen, und da man vermuthen könnte, dass die Fluorescenz ohne weiteres in unmittelbarem Zusammenhang mit der Erregbarkeit durch Radiumstrahlen stände. Dies trifft aber, wenigstens in einfacher Weise, nicht zu, denn diese beiden Verbindungen leuchteten nur bis zu einer Entfernung von etwa 2.1 cm.

Der Parallelismus zwischen der durch Tesla-Ströme und der durch Radiumstrahlen hervorgerufenen Luminescenz ist nach dem Dargelegten ein ziemlich weitgehender. Würde er sich in grösstem Umfang bestätigen, so könnte man darauf eine einfache bequeme Methode aufbauen, den X- oder D-Zustand des Ringsystems eines festen Benzolderivates zu ermitteln und zu messen.

¹⁾ Den Höchster Farbwerken, die mich bei diesen Untersuchungen unterstützten, sage ich meinen besten Dank.

Ueber die Frage, von welchem Teil des Benzolringes die beobachtete Emission herrührt, kann wie in der vorangehenden Arbeit wieder mit Hülfe des Dihydrocollidin-dicarbonssäurediäthylesters eine ziemlich bestimmte Vermuthung ausgesprochen werden. Diese Verbindung besitzt ein ganz enormes Luminescenzvermögen. Sie strahlt von allen bis jetzt untersuchten organischen Verbindungen ohne Zweifel am allerkräftigsten und kann mit den Platincyanüren in Concurrenz treten. Sie wird noch durch Radiumstrahlen, die ein Zinkblech von 0.75 mm Dicke passiren, in einer Entfernung von 2.5 cm zu deutlichem Leuchten angeregt. Auf kürzere Entfernung ist noch eine Wirkung zu erkennen, selbst wenn die Strahlen eine Lage von drei oder vier derartigen Zinkblechen durchdrungen haben.

Schirme, die mit Hülfe des Dihydrocollidindicarbonssäurediäthylesters hergestellt sind, können beinahe ebenso gut zur Untersuchung radioactiver Erscheinungen dienen, wie solche mit Baryumplatincyanür. Sie haben überdies den Vorthail, billiger zu sein¹⁾.

Ebenso empfindlich wie der Dihydrocollidindicarbonssäurediäthylester ist auch der Dihydrolutidin-dicarbonssäurediäthylester. Da diese beiden Verbindungen mit den im X-Zustande befindlichen Benzolderivaten, die ja gleichfalls durch Radiumstrahlen erregt werden, nur die beiden parallelen Doppelbindungen des Sechsrings gemeinsam haben, so ist es höchst wahrscheinlich, dass bei den untersuchten Substanzen im allgemeinen die Lichtemission durch das Vorhandensein dieser Doppelbindungen bedingt wird. Dieses Ergebniss wäre das gleiche, wie das der vorangehenden Arbeit.

Die Farbe des "emittirten Lichtes ist bei den meisten Stoffen kaum zu erkennen; bei den sehr gut luminescirenden, farblosen Stoffen ist sie blau bis violett; insbesondere der Dihydrocollidindicarbonssäurediäthylester luminescirt sehr schön blau.

Ich habe noch einige Versuche gemacht, um zu entscheiden, welche von den Radiumstrahlen die beschriebene Luminescenz bewirkt haben. Es zeigte sich, dass die auf den Substanzen durch Radiumstrahlen entworfenen Lichtflecke durch einen kräftigen Elektromagneten sehr leicht ablenkbar sind, dass also die β -Strahlen den Haupteffect ausüben. In Uebereinstimmung damit ergab sich, dass Röntgen-Strahlen, die ja viel Aehnlichkeit mit den γ -Strahlen aufweisen, zwar manchmal wirkten, aber immer nur sehr gering. Beiden Substanzen, die nur auf wenige Millimeter Entfernung erregbar sind, spielen möglicherweise die α -Strahlen und nicht die β -Strahlen die Hauptrolle.

Stuttgart, den 14. Juli 1904. Laboratorium für allgem. Chemie.

¹⁾ Ganz so wirksam sind sie allerdings nicht.