

216. A. Hantzsch: Fluorescenz, Luminiscenz und chemische Konstitution.

(Eingegangen am 26. März 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Byk.)

Die letzte Veröffentlichung des Hrn. H. Kauffmann¹⁾ über die Fluorescenz des hydrochinondisulfonsauren Kaliums veranlaßt mich zu einer kurzen Berichtigung.

Hr. Kauffmann will nach Vergleich seines und meines Präparates seine »früheren Angaben erst recht aufrecht erhalten«. Nach diesen Angaben »löst sich das Salz in Wasser mit mäßig starker, violetter Fluorescenz«²⁾. Nach seinen neuesten Angaben ist es aber, in offenbarem Widerspruch hierzu, »verständlich, daß Hantzsch und viele Unbeteiligte die Fluorescenz nicht bemerken konnten«, denn es wird, was früher von Kauffmann niemals angedeutet wurde, erst jetzt hinzugefügt, daß diese Fluorescenz nur durch eine besondere, bisher gar nicht beschriebene Vorrichtung, »jedem, auch dem ungeübtesten Auge kenntlich gemacht werden kann«. Aber auch mit dieser Vorrichtung konnten im hiesigen Laboratorium zahlreiche Beobachter mit Ausnahme eines einzigen, im direkten Sonnenlicht keine Fluorescenz dieser Salzlösungen wahrnehmen, obgleich auch Sonnenlicht nach Kauffmanns besonderer Angabe hierfür genügen soll. Auch vor der Quecksilberlampe konnten alle Beobachter eine minimale Fluorescenz erst mit Hülfe von Kauffmanns neu beschriebener Vorrichtung erkennen. Deutlich wurde das Phänomen überhaupt erst vor einem Lichtbogen zwischen Eisenelektroden, der sich somit zur Erkennung äußerst schwacher Fluorescenz besonders eignen dürfte.

Das Ergebnis ist also folgendes: Wenn auch die bisher reinsten Präparate von hydrochinondisulfonsaurem Kalium nicht, wie dies ohne Kenntnis der vorher von Kauffmann nicht beschriebenen Vorrichtung von mir angegeben wurde, ganz fluorescenzfrei sind, so ist doch Kauffmanns Angabe von ihrer »mäßig starken Fluorescenz« ebenso wenig aufrecht zu erhalten. Die Fluorescenz ist vielmehr so schwach und so nahe der Grenze der Wahrnehmbarkeit, daß sie ohne besondere Vorsichtsmaßregeln von den meisten Beobachtern direkt überhaupt nicht wahrgenommen werden kann.

Von den Sätzen, die Hr. Kauffmann aus dieser minimalen Fluorescenz glaubt ableiten zu dürfen, ist sicher nicht haltbar die Angabe, daß die Sulfogruppe ein Fluorogen von sehr großer Wirksamkeit ist; sie ist höchstens von minimaler Wirksamkeit; denn Hydrochinonmonosulfonat ließ vor keiner anderen Lichtquelle als vor dem

¹⁾ Diese Berichte 40, 4547 [1907].

²⁾ Diese Berichte 40, 481 [1907].

Eisenbogenlicht eine ganz minimale Fluorescenz mit Hilfe von Kauffmanns Apparat erkennen.

Vor allem muß es aber, und dies ist der Kardinalpunkt der Diskussion, nach wie vor abgelehnt werden, derartige Beobachtungen zur Basis von weitgehenden Spekulationen über Beziehungen zwischen Konstitution und Fluorescenz namentlich auch dann zu machen, wenn diese Folgerungen mit anderen Tatsachen nicht übereinstimmen — wogegen sich z. B. auch Auwers¹⁾ soeben ausgesprochen hat.

Ähnliches gilt für H. Kauffmanns Entwicklungen über Luminiscenz und Konstitution. Daß auch hier Beziehungen vorhanden sind, habe ich niemals bestritten; es ist deshalb nicht angebracht, mir derartige, gar nicht in Abrede gestellte Regelmäßigkeiten, wie sie z. B. zwischen Luminiscenz und magnetooptischen Anomalien von Kauffmann nachgewiesen worden sind, immer wieder vorzuhalten (diese Berichte 40, 4552 [1907]). Wesentlich ist aber, daß auch zahlreiche Widersprüche bestehen. Einige der augenfälligsten Unstimmigkeiten habe ich einfach neben einander gestellt. Dieselben werden von Hrn. Kauffmann als »Zitate, die aus dem Zusammenhang gerissen sind«, bezeichnet, aber mit zwei Ausnahmen überhaupt nicht behandelt. Sie bleiben also bestehen. Denn Hr. Kauffmann wendet sich nur dagegen, daß ich einen gar nicht vorhandenen wesentlichen Unterschied im Leuchtvermögen zwischen Resorcin und Brenzcatechin annehmen soll. Tatsächlich ist dies aber von mir nirgends geschehen, sondern im Gegenteil gesagt worden, daß eigentlich ein starker Unterschied in der Luminiscenz vorhanden sein sollte, da die nach H. Kauffmann wesentliche Ursache der Luminiscenz, die »Prädisposition der Chinonbildung« beim Brenzcatechin unbedingt viel größer ist als beim Resorcin. Mein zweiter, von Hrn. Kauffmann behandelter Einwurf, daß die Alkyläther des Hydrochinons viel stärker leuchten als letzteres, obgleich nur dieses zu Chinon oxydierbar ist, wird durch eine ad hoc gemachte Hypothese (l. c. S. 4553) für »nicht stichhaltig« erklärt, die aber so willkürlich ist, daß auch dieser Widerspruch vollkommen bestehen bleibt.

Nur darin stimme ich Hrn. Kauffmann zu, daß die Fluorescenz des Succinylobernsteinsäureesters und das Fehlen derselben beim Monochlorhydrochinon nicht gegen seine Theorie und nicht als Gegenbeweis von der Natur seines Oxydationsproduktes als Hydrochinondicarbonsäureäther aufgeführt werden kann. Allein ebenso wenig kann diese Tatsache als Beweis für seine Theorie anerkannt werden, weil die verschiedenen, teils farblosen, teils farbigen Modifikationen

¹⁾ Diese Berichte 41, 409 [1908].

und Derivate dieser Ester mit dieser Theorie nicht erklärt werden können.

Den Beziehungen zwischen Fluorescenz, Luminescenz und chemischer Konstitution werde ich nicht weiter nachgehen, da sie trotz der von Kauffmann entdeckten, an sich sehr bemerkenswerten und interessanten Regelmäßigkeiten keineswegs einen »neuen sicheren Weg zur Konstitutionsbestimmung eröffnen.«

Auch nach meiner Ansicht gilt die soeben von Auwers¹⁾ begründete Auffassung, daß mit H. Kauffmanns theoretischen Ausführungen (z. B. über Auxochrome u. a.) und mit seinen Spekulationen über die Bestimmung des Teilungsverhältnisses der Valenz auf Grund magneto-optischer Messungen »der Boden der exakten Forschung verlassen wird.«

217. A. Hantzsch:

Unveränderlichkeit der Farbe konstitutiv unveränderlicher Säuren bei der Bildung von Alkalisalzen und von Ionen.

(Eingegangen am 26. März 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Byk.)

Nach allen bisherigen Untersuchungen über die Körperfarbe ist gerade diese Eigenschaft schon gegenüber den einfachsten und geringfügigsten physikalischen und chemischen Veränderungen außerordentlich empfindlich. Dies zeigt sich am deutlichsten daran, daß sich die Farbe eines gelösten Stoffes innerhalb eines und desselben Lösungsmittels bisweilen schon mit der Konzentration verändert. Denn das sogenannte Beersche Gesetz, d. i. die Unabhängigkeit der Absorption von der Verdünnung, ist zwar neuerdings für verschiedene anorganische wäßrige Salzlösungen, z. B. von Kupfersulfat²⁾ und Kaliumpermanganat³⁾, sowie auch für zahlreiche organische Stoffe wie Azokörper und Chinone in verschiedenen Lösungsmitteln⁴⁾ innerhalb weiter Konzentrationsgebiete als gültig erwiesen worden, aber seiner Allgemeingültigkeit stehen doch verschiedene Ausnahmen im Wege. Im Zusammenhang damit steht auch die wichtige Frage über die Farbveränderung bei der Ionisation. Die von W. Ostwald nachgewiesene Tatsache, daß bei vollkommener Dissoziation eines farbigen Elektrolyten in wäßriger Lösung

¹⁾ Diese Berichte **41**, 409 [1908].

²⁾ E. Müller, Drudes Ann. d. Phys. **12**, 767 [1903].

³⁾ A. Pflüger, ebenda S. 430.

⁴⁾ Hantzsch u. Glover, diese Berichte **39**, 4153 [1906] und Hantzsch, ebenda **40**, 1556 [1907].