

*Hurwicz Bela.*

## Über die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Naphtalinderivate.<sup>1)</sup>

*Z badań nad widmami pochłaniania i fluorescencji pochodnych naftalenu.<sup>2)</sup>*

### Streszczenie.

Zarówno widma pochłaniania, jak i fluorescencji roztworów rozcieńczonych wykazują strukturę pasmową. Powstaje zagadnienie, czy i w jakim stopniu istnieje odpowiedniość między poszczególnymi pasmami absorpcji i fluorescencji, czyli w jaki sposób energia pochłonięta zostaje dzielona i przetwarzana przez cząsteczki.

W związku z tem zagadnieniem zbadano widma roztworów benzenowych szeregu węglowodorów należących do jednej grupy, mianowicie: naftalen, acenaften, biacenaftylicen i fluorocyklien. Dają one widma złożone z licznych i dobrze zróżniczkowanych pasm.

W ich widmach pochłaniania zauważono wspólne pasma, które wobec tego należy przypisać wspólnej dla wszystkich tych związków grupie naftalenowej. Stwierdzono ponadto, że roztwory benzenowe naftalenu i acenaftenu nie dają fluorescencji, biaceni i fluorocyklien zaś dają silną fluorescencję fioletowo-niebieską. Przy naświetlaniu jednak roztworów benzenowych tych związków światłem o długościach fali odpowiadających pasmom naftalenowym, fluorescencja nie daje się wzbudzić.

Na tej podstawie można było wywnioskować, że w wymienionych związkach grupy chemiczne, wchodzące w skład cząsteczki, pochłaniają światło o właściwych im częstościach oraz przetwarzają otrzymaną energję do pewnego stopnia samodzielnie.

*Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.*

Rękopis otrzymany dn. 10 października 1932.

<sup>1)</sup> Vorgetragen bei der VI. Tagung der Polnischen Physiker in Warschau, im September 1932.

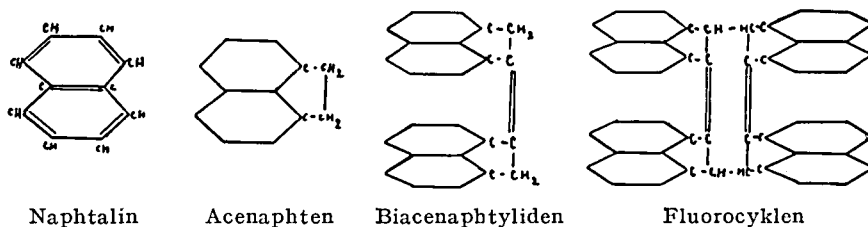
<sup>2)</sup> Praca referowana na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, we wrześniu 1932.

## Einleitung.

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren verdünnter Lösungen weisen eine für die untersuchte Substanz charakteristische Bandenstruktur auf. Es entsteht die Frage, welcher Art der Zusammenhang zwischen beiden Spektren ist, d. h. auf welche Weise die absorbierte Energie unter die Moleküle verteilt und wie sie umgebildet wird.

Um diese Frage zu beantworten, wurden die Substanzen untersucht, deren Molekülspektrum aus zahlreichen, leicht trennbaren Banden besteht. Zu diesem Zweck eignet sich eine Gruppe der neuen Kohlenwasserstoffverbindungen, die im chemischen Institut der Universität Krakau von Prof. D z i e w o ń s k i<sup>1)</sup> hergestellt wurden. Bei Zimmertemperatur sind diese Substanzen feste Körper, die in Form von glänzenden, stark doppelbrechenden Blättchen kristallisieren. Diese Substanzen sind schwer im Alkohol, leichter im Xylol, Benzol und Nitrobenzol löslich.

Es wurden Naphtalin, Acenaphten, Biacenaphtyliden und Fluorocyklen<sup>2)</sup> untersucht. Die Strukturformeln dieser Verbindungen sind folgende:



## Methode und Ergebnisse der Untersuchungen.

I. *Absorption*. Die im Brennpunkt der Quarzlinse *L* sich befindende Lichtquelle *O* gibt ein paralleles Strahlenbündel, das durch das Absorptionsgefäß *K* auf den Spalt des Spektrographen fällt (Fig. 1). Als Lichtquellen dienen: eine Quarzlampe mit Wolframband oder das Licht eines in Luft brennenden Magnesiumbandes. Beide Lichtquellen geben ein zum Zweck dieser Arbeit hinreichend weit ins Ultraviolett reichendes kontinuierliches Spektrum.

<sup>1)</sup> Doliński i Dzierwoński, Bull. Acad. Crac. 1914, S. 389—398; 1915, S. 44—57. Dzierwoński i Litiński, Bull. Acad. Crac. 1925, S. 197—205.

<sup>2)</sup> Die das Fluorocyklen betreffenden, in dieser Arbeit angeführten Ergebnisse, sind von Frl. Frączek erhalten worden. Die Arbeit wird demnächst im Druck erscheinen.

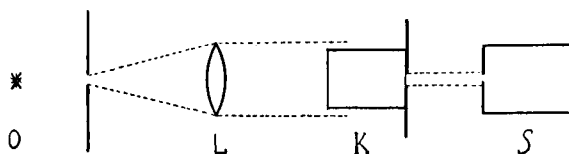


Fig. 1.

Die zu den Untersuchungen dienenden Substanzen wurden in Benzollösung verwandt, deshalb konnten die Absorptionsmessungen nur bis 2850 Å nach kurzen Wellenlängen hin reichen, da das kurzwelligere Gebiet bei den angewendeten Schichtdicken (1 mm—10 cm) vom Benzol absorbiert wird.

Das Auftreten der Naphtalingruppe  $C_{10}H_6$  machte eine Untersuchung des Absorptions- und Fluoreszenzspektrums dieser Gruppe nötig. Sie tritt selbständig in der Substanz Naphtalin  $C_{10}H_8$  auf. Es wurde chemisch reines Naphtalin von Merck verwendet.

a) Das Absorptionsgebiet von Naphtalin umfasst die Wellenlängen von 3250—2850 Å. Die Aufnahmen haben ausser dem nicht in Banden aufgelösten Bereich von 2930—2850 Å das Auftreten von 7 Banden erwiesen. Die Wellenlängen der Bandenmaxima sind in Tabelle I enthalten.

Diese Banden treten nur bei speziellen, von der Konzentration, Schichtdicke, Expositionsdauer u. s. w. abhängigen Versuchsbedingungen auf. Sie sind schwach und diffus, so dass die Bestimmung der Lage der Maxima mit ziemlich grossen Fehlern (bis 10 Å) behaftet sein kann.

b) Das Absorptionsspektrum des Acenaphtens  $C_{12}H_{10}$  reicht von 3400 bis 2850 Å und besteht aus 9 Banden (Tab. I).

c) Das Biacen,  $C_{24}H_{16}$ , dessen Molekül aus zwei Acenaphtengruppen besteht, in denen je ein  $H_2$ -Teilchen ausfällt und durch doppelte Bindung der C-Atome ersetzt ist, weist ein Absorptionsspektrum auf, das im Wellenlängenbereich von 4100—2850 Å liegt und aus 9 Banden besteht. Die Lage der Maxima (Tab. I), die aus den Mikrophotometerkurven bestimmt wurde, ist konstant und von der Konzentration unabhängig. (Die Konzentrationen wurden von  $10^{-3}$  bis  $10^{-6}$  gr/cm<sup>3</sup> variiert). Die erhaltenen Banden können in zwei deutlich verschiedene Gruppen zusammengefasst werden. Zur ersten Gruppe (A) gehören die vier ersten Banden, von langen Wellenlängen an gerechnet; sie treten stark und deutlich auf. Zur zweiten Gruppe (B) — die fünf übrigen Banden, die schwach und infolgedessen schwerer ausmessbar sind.

d) Das Absorptionsspektrum des Fluorocyklens  $C_{48}H_{28}$ , dessen Molekül, wie man aus der Strukturformel ersieht, aus 2 verbundenen Biacengruppen besteht, setzt sich an 7 Banden (Tab. I) zusammen, in

denen man ebenfalls, ähnlich wie im Biacen, 2 Bandengruppen (A) und (B) unterscheiden kann.

Die Maxima der Absorptionsbanden sind:

Tabelle I.

Gruppe	Naphtalin	Acenaphten	Biacen	Fluorocyklen
A		3380 Å 3332 3280	4035 Å 3805 3607 3418	4110 Å 3842 3612 3370
B	3235 Å 3180  3130 3080  3030 2982 2930	3235 3185  3135 3085  3028 2980	3240 (3185) s. schwach 3132 3075  2982  2875	3230 3185  3132 (3078) s. schwach

II. *Fluoreszenz*. Das durch die Quarzlinse *L* kondensierte Licht eines Kohlenbogens fiel auf ein quaderförmiges Fluoreszenzgefäß aus Quarz (Fig. 2). Das Fluoreszenzspektrum wurde mittels eines Spektrographen, dessen Dispersion 30 Å pro mm betrug, photographiert.

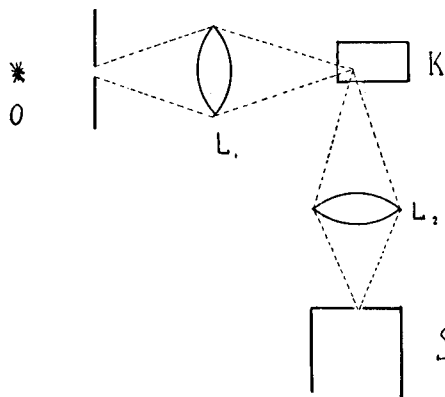


Fig. 2.

a) In den Benzollösungen des Naphthalins und Acenaphtens konnte keine Emission festgestellt werden.

b) Wie aus den Untersuchungen von Frau Bieniek hervorgeht, besteht das Fluoreszenzspektrum des Biacens aus 3 starken deutlichen Banden. Weitere Untersuchungen, die auf Kodaks panchromatischen Platten durchgeführt wurden, haben die Existenz einer vierten, schwächeren Bande und eines nicht in Banden

aufgelösten, bis 6500 Å nach langen Wellenlängen reichenden Fluoreszenzgebietes festgestellt. Die Wellenlängen der Maxima der Fluoreszenzbanden betragen:

I. 4158 Å	III. 4628 Å
II. 4343 Å	IV. 5034 Å

c) Das Fluoreszenzspektrum des Fluorocyklens besteht ebenfalls aus 3 starken und deutlichen Banden und aus einer vierten schwächeren langwelligeren Bande, die Fr. M a k o w i e c k a erhalten hat.

Die Maxima liegen bei folgenden Wellenlängen:

I. 4060 Å	III. 4685 Å
II. 4390 Å	IV. 5030 Å

Diese Fluoreszenzspektren wurden weiter bei Erregung mit gefilterter Strahlung untersucht. Als Filter dienten: gewöhnliches Glas, das das kurzwellige Gebiet bis 3400 Å absorbiert und W o o d sches Glas. Es konnten keine Unterschiede in der Intensitätsverteilung der Fluoreszenz festgestellt werden. Es wurde auch monochromatische Erregung versucht. Zu diesem Zweck wurde mittels des sehr lichtstarken Doppelmonochromators von v a n C i t t e r t ein schmaler, die Breite der betreffenden Absorptionsbande nicht überschreitender Wellenlängenbereich ausgesondert. Es zeigte sich, dass die den Absorptionsbanden der Gruppe A entsprechenden Wellenlängen das ganze Fluoreszenzspektrum erregen, während die übrigen unwirksam sind.

Wie die durch die Gruppe B absorbierte Energie umgebildet wird, konnte bisher nicht aufgeklärt werden. Es wurde keine durch die absorbierte Energie bedingte Fluoreszenz festgestellt. Es entstand die Frage, ob nicht eine deutliche photochemische Reaktion durch den Absorptionsprozess hervorgerufen wird. Zu diesem Zweck wurden die Benzollösungen von Biazen in Glas- und Quarzgefäßen einer mehrtägigen Wirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt. Weder Veränderung der Fluoreszenzfähigkeit noch Farbenänderung der Substanz wurden jedoch festgestellt. Selbst nach mehrstündiger Belichtung sehr dünner Schichten (1—1,5 mm Dicke) durch eine starke Lichtquelle machte sich keine Veränderung der Substanz bemerkbar.

#### Z u s a m m e n s t e l l u n g u n d S c h l u s s f o l g e r u n g e n .

Die hier untersuchten Substanzen weisen, wie man aus den oben angegebenen Zahlenwerten ersieht, teilweise gemeinsame Banden auf, die ihrer Lage, Breite und Schärfe nach den Naphtalinbanden entsprechen. Die Naphtalingrouppe absorbiert also Licht von den ihr entsprechenden Frequenzen im gewissen Grade unabhängig von den übrigen, das Molekülkomplex bildenden Atomgruppen.

Noch deutlicher äussert sich die Unabhängigkeit der Naphtalingruppe in der Fluoreszenz. Naphtalin und Acenaphten weisen keine Fluoreszenz auf. Auch im Biacen tritt bei monochromatischer Erregung mit den, den Naphtalinbanden entsprechenden Frequenzen keine Fluoreszenz auf. Wenn man dazu die Strukturformeln der Verbindungen beachtet und bemerkt, dass das Acenaphten, das die Gruppe  $CH_2-CH_2$  besitzt, keine Fluoreszenz aufweist und dass im Biacen die Gruppe  $\begin{matrix} CH_2 & CH_2 \\ | & | \\ C = & C \end{matrix}$  die Fluoreszenz bedingt, so scheint der Schluss berechtigt, dass für die Fluoreszenzerscheinungen der einzig verschiedene Faktor beider Verbindungen,  $C=C$ , verantwortlich sein muss. Daraus könnte man folgern, dass Benzollösungen derjenigen Kohlenwasserstoffverbindungen, die doppelt gebundene C-Atome haben, Fluoreszenzstrahlung aufweisen sollten. Dieser Schluss muss jedoch eine Einschränkung erleiden: Die Fluoreszenz der Lösungen ist nämlich ein sehr empfindliches Phänomen, dass von der Konzentration, Temperatur, Viskosität und hauptsächlich vom Lösungsmittel abhängt. Deshalb muss man andererseits beachten, dass die nächsten Nachbargruppen der in der Fluoreszenz aktiven Atomgruppe desselben Moleküls dennoch einen Einfluss auf diese Fluoreszenz ausüben können.

#### Zusammenfassung der Ergebnisse.

- Es wurden: 1) 7 Absorptionsbanden des Naphtalins,  
 2) 9 „ „ des Acenaphtens,  
 3) 9 „ „ und eine neue Fluoreszenzbande des Biacens aufgefunden.  
 4) Die entsprechenden Absorptionsbanden wurden bestimmten Atomgruppen zugeordnet.  
 5) Es wurde festgestellt, dass in den oben erwähnten Substanzen die im Bereich der Naphtalinbanden liegenden Wellenlängen keine Fluoreszenz erregen.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. Dr. S. Piękowski für seine wertvollen Ratschläge und sein stetes Interesse an dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Herrn Prof. D z i e w o Ń s k i bin ich für die Überlassung der notwendigen Substanzen zum besten Dank verpflichtet.

*Institut für Experimentalphysik der Universität Warschau.*

Eingegangen am 10. Oktober 1932.