sie identisch sind, besonders da Hesse angiebt, daß seine Säure beim Erhitzen kein Sublimat giebt. Es mag indessen immerhin auf die wohlbekannte Thatsache aufmerksam gemacht werden, daß derartige Flechtensäuren, die als Derivate des Orcinols aufgefaßt werden können, wie Lecanor- und Everssäure, beim Kochen mit Alkohol sehr leicht ätherartige Verbindungen geben, und daß, während wir den Alkohol bei Darstellung der Barbatinsäure absichtlich ausgeschlossen haben, Hesse nicht nur verdünnten Alkohol und Kalk zur Extraction des Säuregemisches aus der Flechte verwandte, sondern daß er auch seine Usnetinsäure durch Auflösen in heißem verdünnten Alkohol und Verdunsten der Lösung reinigte.

Ueber die Phosphorescenz der organischen und organisirten Körper;

von *Bronislaus Radziszewski.*

(Eingelaufen den 19. April 1880.)

Die Phosphorescenz organisirter Körper zog schon seit langer Zeit die Aufmerksamkeit der Biologen, Physiker und Chemiker auf sich; allein die bisherigen Forschungen über diesen Gegenstand führten keineswegs zur Erklärung des Chemismus dieser Erscheinung, und nur in einem Punkte ist man enig geworden, nämlich, daß das Vorhandensein des Sauerstoffs dabei unumgängliche Bedingung ist. Pflüger *) widmet in seiner Arbeit *über die physiologische Verbrennung in den lebendigen Organismen* den Phosphorescenzerschei-

*) Pflüger's Archiv für gesammte Physiologie 10, 275.

nungen ein umfangreiches Capitel. Gestützt auf die Beobachtungen verschiedener Forscher, deren Aufzählung hier überflüssig sein dürfte, vor allem aber auf die Beobachtungen M. Schultze's *) über die leuchtenden Organe der Lampyrin (Johanniskwurm), wie auch auf die Thatsache, daß das Leuchten durch Reizungen hervorgerufen werden kann, gelangt er zu dem Schlusse, daß die leuchtende Substanz im thierischen Organismus *lebendige Materie ist, denn die Reizbarkeit, so sagt er, ist die erste und wichtigste Function der lebendigen Materie **)*. Nach ihm ist diese leuchtende Materie *lebendiges Eiweiß*, somit zweifelsohne das *Protoplasma*. Andere Forscher, die sich mit diesem Gegenstand befaßten, gelangten zu etwas anderen Schlüssen. So hat T. L. Phipson ***) aus einigen Thieren diese leuchtende Substanz in Form einer grauen, klebrigöligen, nach Capronsäure riechenden Masse gesammelt. Doch hat dieser Forscher weder die chemischen Bedingungen dieses Leuchtens ergründet, noch überhaupt den leuchtenden Körper genauer charakterisirt. Er beschreibt ja weder seine chemische Natur, noch führt er Analysen auf, aus denen wir annehmen könnten, Phipson habe ein chemisches Individuum und nicht ein Gemisch verschiedenartiger Verbindungen untersucht, was mir als unzweifelhaft erscheint. Einen bei weitem größeren Werth haben entschieden die Angaben Panceri's †), welcher, was den *Trachypterus Iris* anbelangt, behauptet, daß es das Fett ist, das bei langsame Oxydation das Leuchten bedingt. Allein auch diesem Forscher gelang es nicht, die eigentlichen Bedingungen dieses

*) Archiv für mikroskop. Anatomie II, 125.

**) a. a. O. S. 285.

***) Compt. rend. 51, 51 und 55, 547.

†) Annales des Sciences naturelles, 5. Série, Études sur la phosphorescence des animaux marins.

Leuchtens zu ergründen und diese Erscheinung künstlich herzustellen. Dieser Umstand ist ja auch die alleinige Ursache, weshalb die Beobachtungen Panceri's, die bis zu einem gewissen Grade, wie aus dem folgenden zu ersehen ist, ganz richtig waren, zur Erklärung dieser Erscheinung und zur Erweiterung unserer Anschauungen über die chemische Natur der das Leuchten hervorrufenden Körper in lebendigen Organismen nicht im mindesten beigetragen haben. Die Hypothesen endlich, nach denen in lebendigen Organismen die selbstentzündliche Modification des Wasserstoffphosphids entstehen und also die Ursache des Leuchtens sein soll, besitzen so wenig Wahrscheinlichkeit, daß es überflüssig wäre, näher auf dieselben einzugehen.

Andrerseits ist es seit lange her bekannt, daß einige organische Körper bis zu *hinreichend hoher Temperatur erwärmt* vor dem eigentlichen Brennen im Dunklen leuchten. Pelletier *) bewies, daß Wachs, ätherische und fette Oele, Zucker und Holz sich derart verhalten. Nach Calloud **) soll auch das Chininsulfat leuchten. Meine in dieser Richtung ausgeführten Versuche beweisen, daß es eine ganze Reihe sich derart verhaltender Körper giebt; ich erwähne hier unter anderen Diphenylpinakon ($C_{16}H_{20}O_2$), Cetyl- und Myricylalkohol, Ol. jecoris aselli und Zeae Maïdis ***), wie auch einige Aldehyde, als Benz- und Zimmtaldehyd, und endlich viele flüchtige Oele. In allen diesen Fällen aber beträgt, wie ich gefunden habe, die zum Hervorrufen dieser Erscheinung nöthige Temperatur 150 bis 170° C., manchmal auch bedeutend mehr. Daß weiter die Anwesenheit von Sauerstoff un-

*) Journal de Pharmacie **V**, 579.

) Répert. de Pharm. **18, 177.

***) Dieses Oel verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn van Marken in Delft.

bedingt nothwendig ist, wie es auch Dessaigues *) für die ihm bekannt gewesenen Körper nachgewiesen hat, habe ich ebenfalls ausnahmslos bestätigt gefunden. E. Becquerel erwähnt in seinem klassischen Werke **) überdies das Leuchten des Amylums und der Maiskörner, ebenso der Terpentin- und Citronenöle, bei letzteren im Augenblicke des Uebergehens in Dampfform unter der Einwirkung der Wärme. Unentschieden läßt er jedoch die Frage, ob in diesem Falle das Vorhandensein des Sauerstoffs unumgänglich nothwendig ist oder nicht; die ganze Erscheinung subsummirt er unter dem Namen „*phosphorescence par la chaleur*.“

Aus dieser kurzgefaßten Zusammenstellung der Forschungen über die Bedingungen und die Natur der leuchtenden organischen Körper geht zur Genüge hervor, daß meine im Jahre 1877 gemachten und publicirten Beobachtungen über das Leuchten des Lophins ***) in der That die erste Arbeit waren, die das Leuchten eines organischen Körpers constatirte, der bei sehr niedriger Temperatur, nämlich schon bei $+10^{\circ}\text{C}$. und sogar noch darunter, sehr stark phosphorescirte — eine Arbeit, bei der an chemisch reinen und vollkommen definirten Verbindungen die Bedingungen des Leuchtens untersucht wurden. Diese Bedingungen sind : a) das Vorhandensein des Sauerstoffs, b) die alkalische Reaction und c) die langsame chemische Wirkung. Die Erkennung der während des Leuchtens des Lophins entstehenden Producte, des benzoësauren Kaliums und des Ammoniaks, führte mich auf den Gedanken, daß das Lophin in Folge der Oxydation des in alkalischer Lösung sich daraus regenerirenden Benzaldehyds leuchte. Diese Hypothese führte mich zur Entdeckung einer ganzen Reihe

*) Journal de Physique t. 68, 69, 73 und 74.

**) La lumière, ses causes et ses effets I, 48.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 10, 70.

sich analog verhaltender organischer Körper *). In die Reihe exact definirter in alkalischer Reaction und bei Anwesenheit von Sauerstoff leuchtender organischer Körper gehören nun : Methylaldehyd, sogenanntes Dioxymethylen, Paraldehyd, Met-aldehyd, Acrolein, Disacryl, Traubenzucker und weiterhin die durch Einwirkung von Ammoniak auf Aldehyde entstehenden Verbindungen, wie Aldehydammoniak, Acrylammoniak, Hydrobenzamid, Lophin, Hydroanisamid, Anisidin, Furfurin, Hydrocuminamid, Hydrocinnamid und andere.

Der weitere Verlauf der diefsbezüglichen Versuche nöthigte mich, eine neue endgültige Bestätigung der Hypothese anzustreben, welche als Grund für das Leuchten des Lophins annimmt, daß der sich regenerirende, also in statu nascendi befindliche Benzaldehyd in alkalischer Lösung oxydirt wird. Ich war nämlich bei meinen Versuchen über die Constitution des Lophins, die ich nächster Zeit veröffentlichen werde, zu dem interessanten Schlusse gelangt, daß das in Essigsäure aufgelöste Lophin beim Behandeln mit Kaliumpermanganat hauptsächlich zwei Producte liefert, nämlich Benzamid und Dibenzamid. Da nun, wie allgemein bekannt, sowohl Benzamid, als auch Dibenzamid beim Kochen mit Alkalien neben benzoësaurem Kalium Ammoniak liefert, so war es in Anbetracht der oben angedeuteten Oxydation in saurer Lösung zweifelhaft, ob in alkalischer Lösung ebenfalls zuerst in Folge der Sauerstoffeinwirkung Benzamid und Dibenzamid gebildet werden, die sich sofort weiter zersetzen, oder ob schon anfänglich Ammoniak und Benzaldehyd entstehen, welcher letzterer alsdann sich mit dem Sauerstoff verbindet und Benzoëssäure liefert. Die in dieser Richtung angestellten Versuche sind noch nicht beendigt. Für die letzte Hypothese des

*) Compt. rend. 84, 305 und Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 10. 821 und 493.

Chemismus des Leuchtens des Eophins scheint jedoch der Umstand zu sprechen, daß Benzaldehyd bis zum Sieden erhitzt im Dunkeln wenn auch nur schwach leuchtet, indem er sich beim Uebergang in Dampfform, somit in statu nascendi, mit der umgebenden Luft mischt. Versetzt man ihn aber mit Magnesiumoxyd (käuflche gebrannte Magnesia) oder besser mit Baryumhydroxyd (verwittertem Baryumoxyd), so findet das Leuchten schon bei gewöhnlicher Temperatur statt und ist bei 60 bis 70° C. recht stark und ziemlich lange andauernd. Ebenso verhalten sich Oenanthol, Zimmtaldehyd (also auch Ol. Cassiae), Cuminaldehyd und andere. Diese Thatsachen schienen also meine früher ausgesprochene Hypothese zu bestätigen; allein die Nothwendigkeit directer Beweise erkennend, hoffe ich in Bälde eine neue Reihe diesbezüglicher Untersuchungen veröffentlichen zu können, die diese Sache nach der einen oder der anderen Richtung hin endgültig entscheiden werden.

Wenn wir die Oxydation aller dieser Körper mittelst chemischer Formeln ausdrücken, so erblicken wir zwischen ihnen und dem Phosphor eine Analogie in der Hinsicht, daß die zur Oxydation nöthige Anzahl der Sauerstoffatome stets ungrad ist, z. B.:

Aldehyde von der allgemeinen Formel $R\text{-COH} + O = R\text{.CO}_2\text{H}$;
 polymerisirte Aldehyde $(R\text{-COH})_3 + O_3 = 3 R\text{.CO}_2\text{H}$;

Aldehydammoniake $R\text{-CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{NH}_3 \end{smallmatrix} + O = R\text{.CO}_2\text{NH}_4$;

Hydrobenzamid u. s. w. $(R\text{.CH})_3\text{N}_3 + O_3 + 3 H_2O = 3 R\text{.CO}_2\text{H} + 2 NH_3$.

Während des Leuchtens nun, wie überhaupt während sehr langsamer oder stürmischer Oxydation findet die Spaltung der Sauerstoffmolecule statt. Während des Leuchtens des Phosphors beweisen diese Spaltung nicht nur die Oxydationsproducte (P_2O_5 und $2H_3PO_3 = 3H_2O + P_2 + O$ oder auch $2H_3PO_3 = 3H_2O + P_2 + O_3$), sondern auch und zwar haupt-

sächlich das gleichzeitig entstehende Ozon, das, als aus dreiatomigen Moleculen bestehend, nur in der Weise aus den zweiatomigen Moleculen des gewöhnlichen Sauerstoffs entstehen konnte, daß eine gewisse Anzahl der letzteren in Atome zerrissen wurde. Allein in alkalischer Reaction entsteht kein Ozon, und so mußte der Beweis für diese Spaltung und die Erklärung der Rolle, die der active d. h. atomistische Sauerstoff bei den Phosphorescenzerscheinungen spielt, anderweitig gesucht werden. — Schönbein, Löw, Schär, Fudakowski, Berthelot u. A. haben bewiesen, daß eine große Anzahl organischer Körper existirt, welche die Eigenschaft besitzen, bei langsamer Oxydation die Sauerstoffmoleculc zu zerreißen, wobei Ozon und Wasserstoffsuperoxyd entstehen. Einige derselben, wie es hauptsächlich Löw und Fudakowski bewiesen, besitzen auch noch die Eigenschaft, diesen activen Sauerstoff, höchst wahrscheinlich im atomistischen Zustande, in sich einzuschließen. Wenn somit unsere Meinung über den Einfluß des activen Sauerstoffs bei den Phosphorescenzerscheinungen richtig ist, so sollten die zu der letzten Klasse gehörigen Körper *par excellence* phosphoresciren und zwar in dem Maße und so lange, als ein solcher activer Sauerstoff in ihnen vorhanden ist. Die in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben eine unzweideutige Antwort.

Die Eigenschaft den activen Sauerstoff zurückzuhalten besitzen hauptsächlich die Terpene von der allgemeinen Formel $C_{10}H_{16}$, vor allem das Terpentinöl selbst [Schönbein, Löw *)] und die aromatischen Kohlenwasserstoffe [Berthelot **), Fudakowski ***)]. Aus meinen diesbezüglichen

*) Zeitschrift für Chemie 1871, 609.

**) Bull. soc. chim. Paris 1867, S. 109.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 106.

Versuchen geht hervor, dafs fast alle ätherischen Oele unter gewissen Umständen, von denen unten die Rede sein wird, im Stande sind zu phosphoresciren. Speciell habe ich ermittelt, dafs zu solchen gezählt werden müssen das Terpentin-, Citronen-, Bergamotten-, Cajeput-, Lavendel-, Rosmarin-, Pfefferminz-, Rosen-, Kümmel-, Anis-, Calmus-, Geranium-, Dill-, Nelken-, Cascarillen- und Pinöl und noch viele andere. Die zu den Versuchen verwendeten Oele waren vollkommen rein und stammten aus der Fabrik Schimmel & Comp. in Leipzig, der ich zuvor mitgetheilt hatte, dafs die Oele zu wissenschaftlichen Zwecken dienen sollten. Wo es noch nöthig erschien, habe ich diese Oele selbst rectificirt oder durch fractionirte Destillation in ihre Componenten zerlegt. Dabei zeigte sich zunächst, dafs der active Bestandtheil aller dieser Oele die Terpene der allgemeinen Formel $C_{10}H_{16}$ sind, und weiter, dafs ihre Oxydationsproducte nicht phosphoresciren. So z. B. können Terpentinöl, Carven, Menthen, Citren u. s. w. leuchten, dahingegen besitzen Terpin, Campher, Carvol und Menthol diese Eigenschaft nicht. Im allgemeinen verhalten sich diese Terpene folgendermafsen: Einzelne, namentlich die höher siedenden, leuchten schon ohne irgend welchen Zusatz in der Siedehitze, im Momente des Zusammentreffens ihrer Dämpfe mit der atmosphärischen Luft. Immer aber ist diefs Leuchten nur ein schwaches und von kurzer Dauer. Andererseits leuchten sie recht stark und verhältnifsmäfsig lange, wenn sie mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung erwärmt werden und das Gefäfs, in dem man den Versuch ausführt, stark geschüttelt wird. Auch kommt das Leuchten deutlich zum Vorschein, wenn man die erwärmten Terpene mit trockenem Kalium-, Natrium-, Calcium- oder Baryumhydroxyd, oder mit Magnesiumoxyd, oder schliesslich (jedoch nicht in allen Fällen) mit Kaliumcarbonat vermischt. Je stärker die Base, desto stärker ist auch das Leuchten; die

Leuchtkraft nimmt jedoch bald ab und zwar schon wenn der grösste Theil des Terpens noch gar nicht angegriffen ist. Kräftiges Umschütteln ruft das Leuchten manchmal wiederholt hervor, jedoch verliert auch dieses Reizmittel alsbald seine Wirkung. Um nun die Ursache dieser eigenthümlichen Erscheinung näher kennen zu lernen resp. klar zu legen, erlaube ich mir einige mit Terpenen angestellte Versuche zu beschreiben. — a) Terpentinöl, als reines gekauft, zeigte nach meinem Thermometer und bei einem Barometerstand von 735 mm den constanten Siedepunkt 156° C. Von dem nicht rectificirten Oel gofs ich ungefähr 100 ccm in einen Literkolben, versetzte mit einigen Stücken reinen Natriumhydroxyds und erwärmte das Ganze bis 120° C. Nach dem Uebertragen des Kolbens in einen dunklen Raum schüttelte ich seinen Inhalt recht stark, und alsbald zeigte er die schöne Erscheinung der Phosphorescenz. Es zeigte sich, dafs die ganze flüssige Masse leuchtet, namentlich an den Berührungstellen des Natriumhydroxyds mit dem Oele. Nach Verlauf einiger Zeit war das Leuchten nur noch auf der Oberfläche sichtbar; beim Umschütteln kam es zwar wieder zum Vorschein, jedoch schon bei weitem schwächer. Nach Ablauf einiger Zeit, nachdem trotz erneuten Erwärmens und kräftigen Umschüttelns die Stärke des Leuchtens dermafsen abgenommen hatte, dafs man es nur mit Mühe beobachten konnte, decantirte ich das Terpentinöl von dem Natriumhydroxyd und destillirte ersteres ab. Während der Destillation siedete fast die ganze Menge constant bei 156° C. und nur anfänglich erschien das Destillat wegen ausgeschiedenen Wassers etwas trübe. Der im Kolben übrig gebliebene geringe Rest stellte einen harzähnlichen Körper vor, den ich jedoch bis jetzt der äufserst geringen Quantität halber, die mir zu Gebote steht, nicht näher untersuchte. Dieses so rectificirte Oel versetzte ich von neuem mit Natronhydrat und erwärmte wie beim

ersten Male bis 120° C. Es stellte sich jedoch alsbald heraus, daß dieß destillirte Oel die Eigenschaft zu leuchten eingebüßt hatte. Erst nach längerem kräftigen Umschütteln und Mischen mit atmosphärischer Luft fing es an schwach und zwar nur auf der Oberfläche zu leuchten; vollständig der Ruhe überlassen verlor es die Fähigkeit zu leuchten gänzlich. Einen Theil dieses destillirten Oels setzte ich in einem nicht verstopften Kolben der Einwirkung des Tageslichts aus. Nach Verlauf von 12 Stunden versetzte ich den Inhalt des Kolbens mit einigen Stücken reinen Natriumhydroxyds und erwärmte. Jetzt kam das Leuchten mit der früheren Stärke alsbald zum Vorschein und überhaupt wiederholten sich alle oben erwähnten Erscheinungen. Diesen Versuch wiederholte ich mehrere Male stets mit demselben Erfolge. Bemerken muß ich noch, daß das leuchtende Terpentinöl activen Sauerstoff enthielt, da es Indigolösung entfärbte und mit Wasser vermischt dem letzteren die Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxyds ertheilte. Das nicht leuchtende Terpentinöl besaß diese Eigenschaften gar nicht. Eben dieselben Erscheinungen wurden beobachtet, als ich zu den Versuchen das Cajeput-, Lavendel-, Citronen-, Bergamotten- oder andere ähnliche Oele gebrauchte. Die Louchtkraft dieser letzteren war sogar größer, aber auch hier dauerte das Leuchten nicht lange, und zwar ist es ganz gleichgültig, ob man das Kali in alkoholischer Lösung oder trocken anwendet; wichtig ist dabei nur, wie in allen anderen Fällen, das Umschütteln. — b) Das Calmus- und das Bernsteinöl eignen sich vortrefflich zum Nachweis der Wichtigkeit der alkalischen Reaction. Das Calmusöl gehört zu den den Sauerstoff gierig absorbirenden Terpenen. Wenn wir zu einer leuchtenden Lophinlösung etwas von diesem jedoch ganz reinen Oele hinzusetzen, so hört das Leuchten für einige Zeit vollständig auf, weil eben der Sauerstoff absorbirt wird. Wurde dieses Oel eine zeitlang der Einwirkung des Lichts

und der Luft ausgesetzt und alsdann bis zum Sieden erwärmt, so leuchtet es gar nicht; wenn man es aber jetzt mit wässriger Kaliumhydroxydlösung vermischt, so fängt es an zu leuchten und zwar desto stärker, je concentrirter die alkalische Lösung war. Es leuchtet auch, wenn wir es mit festem Aetzkali, Magnesiumoxyd, ja sogar wenn wir es mit Kaliumcarbonat versetzen. In ein trocknes Baryumhydroxyd enthaltendes Probirröhrchen eingegossen leuchtet es schon bei gewöhnlicher Temperatur und sehr schön und hell bei 45° C. Ebenso verhält sich auch Dillöl. — Dieselbe Thatsache, d. h. die Wichtigkeit der alkalischen Reaction, bestätigt das Verhalten des Bernsteinöls. Dieses Oel reagirt bekanntlich auch wenn es ganz frisch bereitet wurde, sauer. In diesem Zustande leuchtet es selbst bis zum Sieden erhitzt gar nicht. Versetzt man es jedoch mit trockenem Baryum- oder Natriumhydroxyd und erwärmt gelinde, so leuchtet es stark und ziemlich lange. Hier muß ich noch erwähnen, daß auch die Sylvinsäure, der Bestandtheil verschiedener Harze, im Beisein von Sauerstoff und Alkalien sehr hübsch leuchtet, und zwar in wässriger wie auch in alkoholischer Lösung, besonders aber wenn man sie in Toluol oder Ligroin aufgelöst auf festes Aetznatron gießt, erwärmt und stark mit atmosphärischer Luft vermischt. Ebenso verhalten sich selbstverständlich alle Harze, welche diese Säure enthalten.

Gehen wir jetzt zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen über, da die Resultate, welche ich mit ihnen erhalten, meiner Ansicht nach, für die Phosphorescenztheorie entscheidend sind. Berthelot *) hat zuerst gezeigt, daß die aromatischen Kohlenwasserstoffe, der Einwirkung der Luft und des Sonnenlichtes ausgesetzt, saure Reaction annehmen und activen Sauerstoff enthalten, der Indigolösung entzärt. Fudakowski **)

*) Bull. soc. chim. Paris 1867, S. 169.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 106.

hat diese Versuche mit chemisch reinem Benzol bezüglich der Sauerstoffozonisierung erweitert und ergänzt. Als ich das Verhalten dieser Körper in Anbetracht ihrer Leuchtfähigkeit studirte, stellte es sich heraus, daß reines Benzol, Toluol, Aethyl-, Propyl-, Butylbenzol, Xylol und Cymol sowohl für sich, als auch mit Aetznatron bis zum Sieden erhitzt nicht leuchten. Waren aber diese Kohlenwasserstoffe in nicht ganz gefüllten Gefäßen der Einwirkung der directen Sonnenstrahlen ausgesetzt, so daß sie in Folge dessen die Eigenschaft Indigo zu entfärben erhalten haben, so leuchten sie mit Natriumhydroxyd erwärmt im Dunklen sehr deutlich und zwar hauptsächlich beim Umschütteln und an den Berührungsstellen mit den Natronstücken. Nach einiger Zeit hört das Phosphoresciren vollständig auf und die Kohlenwasserstoffe leuchten alsdann auch nach dem Abdestilliren unter den oben angegebenen Bedingungen nicht. Setzt man sie aber wieder der Einwirkung der Luft und der directen Sonnenstrahlen aus, so erlangen sie von neuem die Fähigkeit zu phosphoresciren. Am schwächsten von allen aromatischen Kohlenwasserstoffen leuchtet das Benzol, seine Homologen besitzen diese Eigenschaft in weit höherem Grade. Das in meinem Besitze befindliche Xylol, das ich vor Jahren von Kahlbaum in Berlin bezog und das seit jener Zeit in einer lose verkorkten Flasche an einem Orte, wohin Sonnenstrahlen Zugang fanden, aufbewahrt wurde, besaß diese Eigenschaft im höchsten Grade; mit alkoholischer Kalilösung erwärmt leuchtete es lange und sehr hell, wogegen andere Kohlenwasserstoffe für gewöhnlich eine höhere Temperatur als die des siedenden Alkohols erforderten. Sowohl das zu diesen Versuchen benutzte Benzol, wie auch Toluol, Aethylbenzol u. s. w. habe ich selbst nach den besten Methoden dargestellt und auf's sorgfältigste gereinigt. Das benutzte Benzol wurde aus Benzoësäure, das

Toluol aus Phenylelessigsäure, das Aethylbenzol u. s. w. synthetisch erhalten.

Aus meinen Versuchen geht weiter hervor, daß die Fettkörper, besonders aber die fetten Oele und ihre einzelnen Bestandtheile, ebenfalls zu den phosphorescirenden Körpern gehören. Bekanntlich besitzen diese Körper gleichfalls die Fähigkeit, bei langsamer Oxydation die Sauerstoffmolecule zu ozonisiren. Es hatte sich herausgestellt, daß in alkalischer Reaction leuchten können: die Oelsäure und die Producte der trocknen Destillation derselben (Sebacylsäure nicht), die Elaïdin-, Ricinusöl-, Gaïdin-, Brassidin- und Behensäure, wie auch ihre Salze, also die sogenannten Seifen, und endlich ihre Glycerinester oder die fetten Oele im engeren Sinne des Wortes. Löst man frisch dargestellte Oelsäure in alkoholischer Kaliumhydroxydlösung auf, so bemerkt man, namentlich beim Umschütteln, kurz dauerndes Leuchten. Wenn man aber dann, also zu der schon nicht mehr leuchtenden Lösung, einen Tropfen concentrirter Wasserstoffsuperoxydlösung hinzusetzt, so erblickt man einen Lichtstreifen, der gleichzeitig mit dem Tropfen nach dem Boden des Gefäßes sich hinzieht. Ebenso verhalten sich die Ricinusöl- und andere Säuren. Bei weitem hübscher tritt die Phosphorescenz zum Vorschein, wenn man die Oelsäure im gleichen Volum reinen Toluols auflöst und mit dieser Lösung einige Stücke Kalium- oder Natriumhydroxyd übergießt, denn dann leuchtet die ganze Masse, namentlich beim Erwärmen und Umschütteln recht stark, die Oelsäure verwandelt sich langsam in Seife, die in Toluol suspendirt eine gallertartige, namentlich an den Berührungsstellen mit Natron leuchtende Masse bildet. Beim stärkeren Erwärmen entwickeln sich auch Gasblasen, deren chemische Natur ich bis jetzt noch nicht ermitteln konnte. Dieselbe Erscheinung läßt sich auch bei der Elaïdin- und der Ricinusölsäure beobachten. Die Kalium- oder Natriumhydroxydstücke leuchten

nach dem Herausnehmen aus den Flüssigkeiten auf ihrer Oberfläche noch lange. Sowohl die zu diesen Versuchen benutzte Oelsäure als auch die Ricinusölsäure enthielten activen, Indigolösung entfärbenden Sauerstoff. — Fast ganz gleiche Erscheinungen finden statt, wenn man mit eigentlichen Fetten experimentirt. Dieselben leuchten ähnlich der Oelsäure, wie schon oben angedeutet, auf ihrer Oberfläche, wenn sie bei Luftzutritt auf 150 bis 170° C. erwärmt werden. Löst man sie jedoch in Benzol, Toluol, Ligroin oder Chloroform und versetzt mit einigen Stücken Aetznatron, so leuchten sie namentlich beim Umschütteln schon in gewöhnlicher Temperatur und sehr hübsch und ziemlich lange beim Erwärmen auf 50 bis 60° C. So verhalten sich das Oliven-, Mandel- und Maisöl, besonders aber Leberthran, der wie ich gefunden habe in hohem Grade die Eigenschaft Indigolösung zu entfärben besitzt und somit ebenfalls activen Sauerstoff enthält. Alle diese Körper der oben beschriebenen Procedur einige Zeit ausgesetzt büßen das Leuchtvermögen ein, gewinnen es jedoch wieder, wenn man sie in offenen Gefäßen der Einwirkung der Luft aussetzt und nachher das Gefäß schüttelt. Ich werde noch Gelegenheit haben auf diesen Umstand zurückzukommen.

Die nächste Gruppe der in alkalischer Reaction leuchtenden Körper bilden die Alkohole. Allein es leuchten nur diejenigen Alkohole, die mehr als 4 Kohlenstoffatome im Molecul besitzen. Eine scheinbare Ausnahme von dieser Regel bildet der Allylalkohol. Ich muß jedoch bemerken, daß Allylalkohol fast immer Spuren von Acrolein enthält. In chemisch reinem Zustande leuchtet Allylalkohol sowie Allylamin gar nicht. Ebensowenig leuchten Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl- und Isobutylalkohol, und zwar leuchten sie weder allein noch mit Alkalien bis zum Sieden erhitzt. Dahingegen leuchten alle andern einatomigen Alkohole, vom Amylalkohol aufwärts, wenn sie mit Kalium- oder Natriumhydroxyd erwärmt werden, und zwar

desto stärker, je höher ihr Siedepunkt liegt, also je größer ihr Moleculargewicht ist. Solche Alkohole, wie der Cetylalkohol, Diphenylpinakon (erhalten durch Einwirkung von Wasserstoff auf Acetophenon) oder Cholesterin leuchten schon beim Erwärmen für sich bis 160° C. und sehr leicht mit alkoholischer Kalilösung vermischt. Ihr Licht besitzt eine grüne Färbung. Diese Alkohole und namentlich das Cholesterin in Chloroform oder Toluol gelöst und auf ein Stück Natriumhydroxyd gegossen leuchten sehr stark, besonders beim Umschütteln oder beim Anstoßen des Gefäßes gegen die Hand. Auch muß bemerkt werden, daß alle oben erwähnten Alkohole sehr leicht oxydirende Eigenschaften annehmen, was durch Vermischen mit verdünnter Indigolösung, die schnell entfärbt wird, constatirt werden kann. Höchstwahrscheinlich verlieren diese Alkohole zuerst Wasserstoff und werden zu Aldehyden, und der in dieser Weise entstehende active Sauerstoff verbindet sich in alkalischer Reaction mit Aldehydmoleculen, was hier den Chemismus der Phosphorescenz ausmacht. Diefß läßt sich folgendermaßen ausdrücken :

Für diese Hypothese sprechen auch die interessanten Forschungen Hoppe-Seyler's *), der im allgemeinen dem Entstehen des activen Sauerstoffs in lebenden Organismen sehr richtig eine wichtige Rolle beilegt; seinen Beobachtungen zufolge entsteht der active Sauerstoff durch Reduction des gewöhnlichen **). Meinerseits erlaube ich mir zu bemerken, daß ein jeder oxydirbare Körper zugleich in diesem Sinne reducirend wirkt. Dafür spricht das Verhalten der Aldehyde,

*) Physiologische Chemie von Dr. F. Hoppe-Seyler I, 126 und Archiv für gesammte Phys. II, 1

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft II, 155:

Aus dem Gesagten erhellt, daß verschiedene organische Körper alsdann leuchten, wenn sie sich in alkalischer Reaction mit activem Sauerstoff chemisch verbinden. Da aber der active Sauerstoff während langsamer Oxydation entsteht, so wird die Thatsache erklärt, weshalb die langsame Oxydation auch die günstigste Bedingung für die Phosphorescenzerscheinungen ist. Allerdings entsteht der active Sauerstoff auch während der stürmischen Oxydation, aber alsdann findet die Erscheinung statt, die wir Verbrennung nennen. Im allgemeinen also ruft der Act der Verbindung der vereinzelter Sauerstoffatome (und höchst wahrscheinlich auch anderer Elementaratome) mit den Bestandtheilen des verbrennlichen Körpers da wo die sich verbindenden Atome aufeinandertreffen eine solche Erhöhung der Temperatur hervor, daß Leuchten eintritt, und je nachdem dieß Leuchten nur in vereinzelter Punkten oder an sehr vielen Stellen auf einmal stattfindet, nennen wir es *Phosphorescenz* oder *Verbrennung*. Die alkalische Reaction ist für die organischen Körper am günstigsten, denn einerseits erleichtert sie das Freiwerden des in Ozon, Wasserstoffsuperoxyd oder in organischen Körpern befindlichen activen Sauerstoffs, andererseits ist es sehr wahrscheinlich, daß die in Folge der chemischen Bindung von Sauerstoff mit Kohlenstoff freiwerdende Wärmemenge in alkalischer Lösung größer ist als in saurer — eine Ansicht, die ohne Bezug auf Phosphorescenzerscheinungen Berthelot im Jahre 1867 ausgesprochen hat *). Solche Körper, wie Tannin, Gallus- und Pyrogallussäure leuchten, obwohl sie sich in alkalischer Reaction sehr lebhaft oxydiren, doch nicht, und zwar scheint

*) Berthelot (Bulletin de la société chimique de Paris 1867, 395) sagt in einer Note : „Mais la quantité de chaleur dégagée par un même poids d'oxygène fixé sur la matière oxydable est vraisemblablement plus grande dans une liqueur alcaline que dans une liqueur acide“.

der Grund der zu sein, dafs sie während der Oxydation in mehrere kleinere Molecule gespalten werden, in Folge wovon ein grofser Theil der Wirkungsenergie nur dazu verbraucht wird, um die chemische Bindung der Kohlenstoffatome aufzuheben. Es ist aber auch möglich, dafs diese Körper während der Oxydation sich hauptsächlich mit unzerspaltenen Sauerstoffmoleculen verbinden *). In den letzteren wird nämlich ein Theil der chemischen Bewegung zum Erhalten des Gleichgewichts der beiden Sauerstoffatome verbraucht. Sobald aber ein Sauerstoffatom von seinem Begleiter befreit ist, äufsert sich die dadurch vergrößerte Bewegungsenergie desselben beim Anstossen an ein Kohlenstoffatom, beziehungsweise an ein organisches Molecul, durch die Erzeugung eines solchen Wärmegrades, dafs an den Stellen, wo die chemische Verbindung zu Stande kommt, das Leuchten beginnt. Dafs dieses Leuchten in der That nur an einzelnen Stellen und nicht in der ganzen Masse stattfindet, kann man, wie schon Quatrefages gezeigt hat **), leicht mittelst des Mikroskops erkennen, und zwar ist man bei 150 maliger Vergrößerung im Stande, diefs für einen jeden Körper bestimmt festzustellen. Dafs es dem Beobachter erscheint, als phosphorescire die ganze Oberfläche, ist leicht erklärlich durch die Zerstreuung des Lichtes, wie es ja bei einer anderen Gelegenheit Biot und Becquerel (Vater) bewiesen ***). Hier mufs ich bemerken, dafs mit meiner Ansicht die Beobachtungen einiger Forscher im Widerspruch stehen; so z. B. bemerkten Quatrefages †), der sich eines gewöhnlichen Thermometers, und Panceri ††), der sich

*) H. Struve, Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 68, 432.

**) Compt. rend. 31, 618.

***) Des forces physico-chimiques et de leur intervention dans la production des phénomènes naturels. Paris 1875, 83.

†) Compt. rend. 31, 619.

††) Annales des Sciences naturelles l. c. 4 und 27.

eines Thermomultiplikators bediente, während des Leuchtens einiger Seethiere keine Temperaturerhöhung. Auf Grund dessen meint Panceri, die Phosphorescenz beruhe auf der gänzlichen Umwandlung der Wärme in Licht. Diese Beobachtungen lassen sich aber sehr leicht erklären, sobald ich weiter unten gezeigt haben werde mit welch' äußerst kleinen Mengen die chemischen Processe vor sich gehen, welche die Phosphorescenz hervorrufen. Ferner dient die durch Fabre *) beobachtete Thatsache, daß *Agaricus Olearius* während des Leuchtens bei weitem mehr Kohlensäureanhydrid liefert, als zu der Zeit in welcher er nicht leuchtet, zum Beweise, daß während des Leuchtens der Oxydationsproceß viel lebhafter ist und also mehr Wärme entwickelt werden muß. Aber auch ohne diese Beobachtung kann man sich leicht die von Panceri und Quatrefages erhaltenen Resultate erklären, ohne überhaupt an den allgemein herrschenden Theorien über die Natur der Wärme und des Lichtes und des Zusammenhanges zwischen denselben zu rütteln. — Es wird ja genügen hierzu die genialen Ideen C. Maxwell's, welche einen so entscheidenden Einfluß auf die kinetische Theorie der Gase ausübten, zu adoptiren. Das Gesetz Maxwell's lautet: „Die möglichen Werthe, welche die Componenten der molecularen Geschwindigkeiten annehmen können, sind auf die vorhandene Zahl von Moleculen nach derselben Regel vertheilt, nach welcher die Methode der kleinsten Quadrate die möglichen Beobachtungsfehler auf die angestellten Beobachtungen zu vertheilen vorschreibt“ **). Nach diesem Gesetze beruht das Gleichgewicht eines gegebenen Gases keineswegs auf der Gleichheit der Bewegungen seiner Theilchen. Im Gegentheile kann die Geschwindigkeit der Bewegung einzelner Theile in den Grenzen

*) Compt. rend. 11, 1245.

**) O. Meyer, die kinetische Theorie der Gase, 1877, 86.

von 0 bis ∞ stattfinden. Daraus folgt, daß ein Gas von 15 bis 20° C. Molecule einer jeden Temperatur von -273° bis $+\infty$ enthalten kann. — Allerdings kommen nach dem Maxwell'schen Gesetze die niedrigsten Temperaturen bei weitem öfter als die höchsten vor, unter gewissen speciellen Bedingungen aber können die letzteren öfter als gewöhnlich auftreten. Eine solche specielle Bedingung ist z. B. der Zustand der außerordentlichen Verdünnung des Gases, wie er in den Geißler'schen Röhren herrscht, was so schön die interessanten Versuche von Crookes über die strahlende Materie beweisen — Versuche, welche nicht nur das Maxwell'sche Gesetz bestätigen, sondern auch gleichzeitig einen sehr hübschen Beweis für die Richtigkeit der theoretischen Auseinandersetzungen von Clausius liefern. Daß das Maxwell'sche Gesetz auch für flüssige und feste Körper gültig ist, ist höchst wahrscheinlich, und ich wage die Meinung auszusprechen, daß die so eben beschriebenen Versuche über die Phosphorescenz diese Wahrscheinlichkeit zu einer experimentell bewiesenen Thatsache erheben dürften. Die allgemeine Temperatur eines Körpers kann somit verhältnißmäßig niedrig sein, und dennoch können einzelne Molecule desselben eine sehr hohe Temperatur haben.

Als Beweis dafür, daß die Phosphorescenz nur ein specieller Fall der gewöhnlichen Verbrennung ist, können noch nachstehende Thatsachen dienen. Wie bekannt, ist Kaliumpermanganat vermischt mit concentrirter Schwefelsäure ein in hohem Grade oxydirender Körper. Aether, Alkohol, Terpentin, Benzol u. s. w. entzünden sich in Berührung mit diesem Gemisch sofort. Wenn man in einen kleinen, organischen Staub enthaltenden Kolben ein wenig erwärmte Schwefelsäure gießt und einige Kryställchen Kaliumpermanganat hinzusetzt, so bemerkt man beim Schütteln im Dunkeln — aber nur im Dunkeln — einen Streifen gelben Lichtes. Bei Anwendung

vollkommen reiner Gefäße und Materialien kann man diese Erscheinung nicht wahrnehmen. — Die zweite Thatsache ist die folgende. Wie ebenfalls allgemein bekannt ist, verbinden sich einige Säureanhydride sehr begierig mit Wasser, wobei ihre Temperatur sich sehr erhöht. Wenn wir also Phosphorsäureanhydrid, das zweimal im trocknen Sauerstoffstrome sublimirt wurde, in ein Becherglas hineinwerfen und mit Wasser übergießen, so erblicken wir im Dunkeln ein sehr hübsches grünes Leuchten. — Schliesslich haben Berthelot's calorimetrische Untersuchungen über die theilweise Oxydation organischer Körper gezeigt, dass dieselbe Menge Sauerstoff, wenn sie sich mit Alkoholen verbindet und diese in Säuren mit gleichviel Kohlenstoffatomen verwandelt, sehr verschiedene Wärmemengen frei macht. So z. B. werden beim Uebergange von Methylalkohol in Ameisensäure + 37 Calorien frei, während durch dieselbe Menge Sauerstoff bei der Oxydation des Cetylalkohols zu Palmitinsäure + 90 Calorien, somit weit mehr als das doppelte, frei werden. Aus diesen und anderen Beobachtungen zieht Berthelot den wichtigen Schluss, dass die bei der Verbindung einer und derselben Menge Sauerstoff mit Fettkörpern freiwerdende Wärmemenge für die ersten Sauerstoffäquivalente desto gröfser ist, je gröfser das Molecul des Fettkörpers ist *). Uebereinstimmend mit den obigen Resultaten geht aus meinen Untersuchungen hervor, dass solche Alkohole, die 1 bis inclusive 4 Kohlenstoffatome im Molecul besitzen, während ihrer Oxydation in alkalischer Lösung nicht leuchten, während Alkohole mit mehr Kohlenstoffatomen und besonders solche wie Cetyl-, Myricylalkohol, Diphenylpinakon, Cholesterin u. s. w. unter den besagten Bedingungen sehr leicht zum Leuchten gebracht werden können. Diese That-

*) Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie par Berthelot, Paris 1874, I, 97.

sachen beweisen vollständig, daß die Phosphorescenz keineswegs ein Leuchten ohne Wärme, wie es Panceri meinte, ist, sondern ein Leuchten einzelner bis zu entsprechend hoher Temperatur erwärmter Molecule. Es ist nun gewiß, daß alle anderen Phosphorescenzerscheinungen, hervorgerufen durch Reibung, Anstoßen, Krystallisation, Erwärmen, Elektrizität und Beleuchtung sich mit Zugrundelegung des Maxwell'schen Gesetzes bei weitem besser erklären lassen, als auf jede andere Weise. Die Physiker sehen meiner Ansicht nach zu viel Ähnlichkeit und Zusammenhang zwischen der Fluorescenz und Phosphorescenz durch Beleuchtung. Denn nicht nur die Anwendung der Stokes'schen Gesetze auf diese Art der Phosphorescenz stößt auf große Schwierigkeiten, sondern es müßten außerdem, falls die Phosphorescenz in der That nur ein höherer Grad der Fluorescenz wäre, alle phosphorescirenden Körper fluoresciren, und zwar in sehr hohem Grade. Allein es ist allgemein bekannt, daß es nicht der Fall ist; übrigens haben schon auf diesen Umstand viele Forscher, unter anderen Angelo Secchi*), öfters hingewiesen.

Zu den Phosphorescenzerscheinungen der organisirten Körper übergehend muß ich bemerken, daß die über diesen Gegenstand handelnde biologische Literatur recht zahlreich und zerstreut ist. Einige Autoren haben sich bemüht dieselbe zusammenzustellen; in dieser Beziehung verdienen erwähnt zu werden nachstehende Werke, Broschüren resp. Aufsätze: 1) Gmelin's *Handbuch der Chemie*, 5. Aufl., Bd. I, S. 170. 2) Pflüger, *über die physiologische Verbrennung in den lebendigen Organismen* (Archiv für gesammte Physiologie, Bd. 10, S. 275). 3) E. Becquerel, *la lumière, ses*

* L'unité des forces physiques par le P. A. Secchi, 2. édition, Paris 1874, 210.

causes et ses effets, Bd. I, S. 409. 4) Della Valle, *la luce negli animali*, Napoli 1875. In Anbetracht dessen wäre es überflüssig, schon durch andere gesammelte Thatsachen nochmals zu wiederholen, und deshalb werde ich mich im weitem Verlaufe meiner Arbeit nur auf jene Angaben berufen, die für die Erklärung der Ursachen und Bedingungen der zu besprechenden Erscheinung entscheidend sein können.

Vor allem muß constatirt werden, daß die Qualität des bei lebendigen Organismen beobachteten Lichtes identisch ist mit der Qualität des Lichtes, das man bei dem Leuchten der von mir untersuchten Verbindungen bemerkt. In dieser Hinsicht behaupten alle Autoren, das Licht der organisirten Körper sei im allgemeinen weiß, mit grünlich-gelber Nüance, meistens jedoch überwiege die grüne Färbung. Man findet dies bestätigt am vermoderten Holze, dessen Lichtfarbe weiß, an der Lampyris, deren Lichtfarbe grün, und endlich an vielen Seethieren, deren Lichtfarbe, wie ich selbst mehrmals während meines zweimaligen Aufenthaltes auf der Insel Norderney beobachtet habe, gelblich-grün ist. Die Färbung des Lichtes aller von mir untersuchten Verbindungen ist ebenfalls weiß mit grünlich-gelber Nüance. Man kann das Ueberwiegen der grünen Färbung leicht wahrnehmen beim Leuchten des in Amylalkohol aufgelösten Lophins (in welchem Aetzkali aufgelöst wurde) und besonders während des Leuchtens des Protogens in Toluollösung, die mit Aetzkali- oder -natronstücken oder noch besser mit etwas organischen Basen, von denen gleich die Rede sein wird, versetzt wurde. Das Terpenöl liefert gelbliches, die Fette geben fast ganz weißes Licht. Spectralanalytische Prüfungen führen zu denselben Resultaten. Panceri *) und A. Secchi gelangten bei ihren ersten spectralanalytischen Beobachtungen zu dem Resultate, daß das

*) Annales des Sciences natur. 1 c. 66.

durch Pyrosoma und andere Seethiere gelieferte Licht monochromatisch ist. Phipson *) behauptet gleichfalls, dafs diefs Licht monochromatisch sei und im Spectroskope nur zwischen den Linien E und F einen Lichtstreifen liefere. Jedoch hat sich Secchi **) später (in Folge der Vervollständigung der Spectroskope), als er nochmals das Licht der Lampyris und der Pyrosoma untersuchte, überzeugt, dafs man in der That ein fortlaufendes Spectrum erhält, wiewohl die rothe und die violette Farbe nur sehr schwach zum Vorschein gelangen. Den spectralanalytischen Beobachtungen zu Folge, die ich über das Leuchten des Lophins (mit einem Spectroskope, das nur ein Prisma besafs) angestellt habe, kann man einen Lichtstreifen zwischen D und F wahrnehmen; allein das stärkste Licht kommt auf den beiden Seiten der Linie E (auf der Mikrometerscala zwischen 60 und 80) zum Vorschein. Experimentirt man aber mit einem Steinheil'schen, mit zwei Prismen versehenen Spectroskop, so erhält man ein fortlaufendes Spectrum, in dem nur die rothe und violette Endfarbe fehlten (auf der Mikrometerscala von 30 bis 150). Es gelang mir nicht, das Licht noch weiter zu zerlegen, denn bei Anwendung grosser Spectroskope mit vier Prismen sowie auch mit fünf Prismen à *vision direct* ist die Zerstreuung des Lichtes so stark, dafs man fast nichts mehr sehen kann. In jedem Falle, also auch im fortlaufenden Spectrum, sieht man am deutlichsten einen graulichen Lichtstreifen zu beiden Seiten der Linie E. Die Resultate dieser Beobachtungen, die ich öfters und stets mit demselben Erfolge mit sehr vielen leuchtenden Kohlenstoffverbindungen wiederholte, scheinen mir aus zwei Gründen wichtig: 1) weil dieselben die Identität dieses Lichtes mit dem Lichte der Organismen constatiren und 2) weil, wie schon

*) Compt. rend. 61, 641.

**) Dasselbst 75, 321.

viele Spectrologen und in der letzten Zeit N. Lockyer beobachtet haben, alle Metalloïdoxyde sich derart verhalten, daß sie vor allem einen grünen Lichtstreifen liefern, der erst bei allgemein hoher Temperatur des untersuchten Körpers in einzelne Linien zerfällt.

Aus meinen oben auseinandergesetzten Beobachtungen geht hervor, daß die so oft in lebendigen Organismen angetroffenen Körper, wie Lecithin, Fette, Cholesterin, Spermacet (Cetylalkohol), Wachs (Myricylalkohol), ätherische Oele, Gallensäuren, Traubenzucker und vielleicht auch die Aldehyde und ihre Derivate zu den unter gewissen Bedingungen leuchtenden Körpern gehören. Es ist aber auch klar, daß man die Anwesenheit anorganischer Basen wie Kali, Natron, Kalk, Baryt, Magnesia und selbst Kaliumcarbonat in größerer Menge weder in lebendigen noch todtten Organismen zulassen kann. Ich stellte mir also zur Aufgabe, solche Basen ausfindig zu machen, die entweder stets in den lebendigen Organismen vorkommen, oder wenigstens in gewissen Fällen darin entstehen können. In dieser Richtung angestellte Versuche überzeugten mich zuerst, daß die Pflanzenbasen, wie Chinin, Atropin, Morphin, Veratrin und andere, das Leuchten nicht bedingen. Diefs ist ja übrigens aus den Arbeiten Binz's über Chinin ersichtlich *). Ob aber Chinin in dem Grade ungünstig auf den Oxydationsproceß einwirken könnte, daß es die Verminderung des Leuchtens phosphorescirender Körper bewerkstelligen könnte, habe ich trotz der Ausführung dahin zielender Versuche nicht ermitteln können. Dahingegen überzeugte ich mich, daß die Basen von der allgemeinen Formel $R_4-N-O-H$, wie nicht minder — und dies halte ich für außerordentlich wichtig — Cholin und Neurin, die oben erwähnten anorganischen Basen vollständig zu ersetzen im Stande sind. Von den

*) Archiv für exper. Pathologie und Pharmakologie II, 23.

Basen der allgemeinen Formel $R_4\text{-N-OH}$ bediente ich mich nachstehender: $(\text{CH}_3)_4\text{N-OH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{N-OH}$ und $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{N-OH}$. Ich bezweifle nicht, daß auch die anderen Basen dieser allgemeinen Formel und vielleicht auch Phosphoniumbasen $R_4\text{-P-OH}$ sich ebenso verhalten werden. Was das Cholin, $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{NO}_2$, anbelangt, das ich zu meinen Versuchen benutzte, so wurde es auf zweierlei Weise: a) synthetisch nach der Wurtz'schen Methode*) und b) aus Eigelb-Lecithin dargestellt. Neurin, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$, wurde ebenfalls auf zweierlei Weise erhalten und zwar a) synthetisch nach Hoffmann**) und b) aus Protagon nach Liebreich***). Erwärmt man Lophin mit Alkohol und versetzt mit der ersten besten der obigen organischen Basen, wenn auch nur in sehr geringer Menge, so wird das Lophin sofort aufgelöst und leuchtet im Dunkeln sogar unter $+10^\circ\text{C}$. Ganz ebenso verhalten sich die Fette, z. B. Leberthran, der in Toluol aufgelöst und mit einigen Tropfen einer Cholin- oder Neurinlösung versetzt sofort schon bei $+10^\circ\text{C}$. leuchtet und sehr stark und verhältnißmäßig lange beim Erwärmen. Diefs gilt auch von den Terpenen und anderen oben erwähnten Körpern sowohl, wie auch von allen organischen Basen die ich oben aufgezählt. Cholesterin bedarf zum Hervorrufen des Leuchtens einer ziemlich großen Menge organischer Base; dagegen braucht Protagon in Toluol gelöst nur wenig und leuchtet nach Zusatz von Neurin oder Cholin bald, namentlich beim Umschütteln; gelinde (bis 45°C .) erwärmt verbreitet es ein starkes grünliches Licht. Auch verhalten sich so der Cetylalkohol, das Acrolein, die Sylbinsäure u. s. w.

Wenn wir jetzt unser Augenmerk darauf richten, daß in

*) Compt. rend. **66**, 772.

) Dasselbst **47, 558.

***) Diese Annalen **134**, 29.

Trachypterus Iris, wie es *Panceri* angiebt, das flüssige Fett der leuchtende Körper ist, daſs *Lecithin* (Protagon), *Cholesterin*, *Spermacet* u. s. w. sehr oft und in ziemlicher Menge im Eiergelb, im Gehirne, Sperma, den weissen Blutkugeln, Pflanzensamen, Sporen, Pilzen, Hefen und dergleichen vorkommen, daſs das *Lecithin* in gewissen Fällen sich zerlegen und *Neurin* und *Cholin* bilden kann, daſs das von *Letellier* aus *Agaricus muscarius* und *bulbosus* isolirte *Amanitin* laut der schönen Arbeit *E. Harnack's* *) identisch ist mit dem *Cholin*, daſs *Agaricus olearius* und *Agaricus igneus* zu den hübsch leuchtenden Pilzen gehören, und endlich daſs das morsche Holz nur in Folge eines Pilzes leuchtet, der wohl zu der Art *Agaricus* gehört — so glaube ich, ohne Ueberschätzung meiner Resultate behaupten zu dürfen, wir können die Frage über die Ursachen und Bedingungen der Phosphorescenz nicht nur der organischen sondern auch der organisirten Körper als eine Aufgabe betrachten, die mit Hülfe obiger Untersuchungen gelöst ist. Es ist weiter sehr wichtig zu wissen, daſs während des Leuchtens organischer Körper nur außerordentlich kleine Mengen in Betracht kommen. Schon im Jahre 1877 **) habe ich auf einige Bemerkungen des Herrn *Chevreul* antwortend gezeigt, daſs 14 g *Lophin* vollständig genügen, um die Flüssigkeit in welcher es aufgelöst wurde durch volle 14 Tage leuchtend zu machen, und daſs sie während der Zeit 2,2 g Sauerstoff verbraucht. Da ich aber damals das Volumen dieser Flüssigkeit nicht gemessen habe, so habe ich jetzt den Versuch, jedoch nur mit 1,82 g *Lophin*, wiederholt. Diese Menge wurde mit 25 com concentrirter alkoholischer Kalilösung übergossen und es zeigte sich, daſs sie 20 volle Tage und Nächte in ihrer ganzen Masse leuchtete, was ich viermal täglich und

*) Archiv für exp. Pathologie und Pharmakologie 4, 168.

**) Compt. rend. 84, 657.

zweimal in jeder Nacht controlirte. Aber noch am 25. Tage konnte man ein wenn auch schon sehr schwaches Leuchten bemerken. — Nehmen wir an, dafs im Laufe von 20 Tagen die ganze angewandte Menge Lophin zerlegt wurde, so folgt, dafs in einer Stunde für 0,00379 g Lophin 0,000607 g Sauerstoff nöthig waren um die 25 ccm Flüssigkeit leuchtend zu erhalten. Darnach kann man sich leicht vorstellen, welch' verschwindend kleine Menge der leuchtenden Substanz und des Sauerstoffs, einen kleinen Bruchtheil eines Cubikcentimeters, z. B. eine leuchtende Bacterie, dergleichen Dr. Nüesch *) zu beobachten Gelegenheit hatte, verbraucht. So machte ich z. B. bei meinen ersten Versuchen mit organischen Basen folgende Beobachtung: Ein in meiner Sammlung befindliches Glasgefäfs, in dem sich vor drei Jahren Cholin befand, lieferte mit Alkohol ausgespült eine Flüssigkeit, die kaum alkalisch reagirte. Mit dieser Flüssigkeit übergofs ich Lophin: sie bewirkte, dafs letzteres sich ziemlich leicht löste und nachher volle zwei Tage leuchtete **). — Die zweite Bemerkung die ich zu machen habe bezieht sich auf die Thatsache, dafs das Umschütteln oder Rütteln der leuchtenden Gemische günstig auf die Phosphorescenz einwirkt. Meiner Ansicht nach übt

*) Gaea 112, Nr. 9, S. 549.

**) Lophin ist überhaupt für Alkalien sehr empfindlich. Man kann es mit Vortheil als Reagens für Seife gebrauchen, namentlich um zu bestimmen, ob solche freies Kali oder Natron enthält, oder ob die letzteren schon in Form von Carbonaten vorhanden sind, was oft sowohl für die Fabrikanten wie auch die Käufer wichtig ist. Mittelst Reagenspapier kann man dies nicht ermitteln, denn darauf wirken ja sowohl die alkalischen Hydroxyde wie auch Carbonate ganz gleich. Setzt man aber zu einer alkoholischen Seifenlösung (am besten gebraucht man Amylalkohol) einige Milligramme Lophin und erwärmt, so leuchtet sie, falls nur Carbonate vorhanden, gar nicht, enthält aber die Seife wenn auch nur Spuren freies Natron oder Kali, so erblickt man in der Dunkelheit hübsches Leuchten.

hier dieses Mischen oder Umschütteln nur den Einfluss aus, dass der in der Flüssigkeit aufgelöste Sauerstoff in directe Berührung mit dem zu oxydirenden Körper kommt. Ich überzeugte mich nämlich, dass auch in anderen Fällen solches Rütteln ähnliche Wirkungen hervorruft. So z. B. leuchten das Chlor- und Fluorsilicium schon durch leichtes Reiben der Geißler'schen Röhre; ich habe mich aber überzeugt, dass alle anderen verdünnten Gase unter gewissen Bedingungen durch Schütteln, Anstoßen leuchtend gemacht werden können. Zu dem Zwecke reibt man irgend eine Geißler'sche Röhre, gleichviel ob sie verdünnten Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid oder Chlorzinn enthält, stark mit einem Tuchlappen; man erblickt dann nach einer gewissen Zeit ein schwaches Leuchten. Ueberlässt man jetzt die so behandelte Röhre der Ruhe, so erlischt das Licht sofort, stößt man aber nun mit der Röhre an die Hand oder einen anderen Gegenstand an, so erblickt man ein starkes Licht, das sich manchmal längs der ganzen Röhre erstreckt. Es spielt hier entschieden die durch Reibung hervorgerufene Electricität eine gewisse Rolle, allein es lässt sich nicht bestreiten, dass auch das Umschütteln resp. Anschlagen, die eine Art Verwirrung oder Störung der synchronistischen Molecularbewegung zu Stande bringen, wodurch die Molecule öfter an einander und an die Gefäßwände anstoßen, ebenfalls dazu das ihrige beitragen. Dessen eingedenk können wir uns leicht die Reizbarkeit der leuchtenden Materie organisirter Wesen erklären. Pflüger legt dieser Reizbarkeit großes Gewicht bei, es lässt sich jedoch nicht in Abrede stellen, dass auch die leblose Materie sich ganz in derselben Weise verhält. Von den zahlreichen in dieser Hinsicht von mir angestellten Versuchen erlaube ich mir nur einen zu beschreiben, der wohl als typisch angesehen und auch mit anderen Körpern leicht ausgeführt werden kann. In einen Literkolben goß ich ungefähr 300 ccm

einer aus gleichen Theilen, reinem Toluol und Leberthran bestehenden Mischung, versetzte dieselbe mit einigen Stücken reinem Natriumhydroxyd (dieselben Dienste thun auch organische Basen) und erwarnte gelinde. Jetzt der Ruhe überlassen leuchtet das Gemisch im Dunkeln *nicht*; es genügt aber schon ein leichtes Umschütteln, ja sogar nur rasches Neigen, um sofort ein schönes, wie ein Blitzstrahl durch die ganze Masse durchlaufendes Licht zu erblicken. Mischt man den Kolbeninhalt stark durch, so leuchtet die ganze Masse hauptsächlich an der Oberfläche und an den Berührungsstellen mit dem Natriumhydroxyd. Thut man dieß längere Zeit, so wird seine Leuchtkraft erschöpft. Es könnte scheinen, als wäre dieß eine Folge der Temperaturerniedrigung; dem aber ist nicht so, denn lüßt man den Kolben in Ruhe, so leuchtet sein Inhalt nach 2 Stunden, nachdem die Temperatur bis auf $+10^{\circ}$ C. gesunken ist, beim Umschütteln vom neuem stark, erlischt aber nach Verlauf einiger Zeit wieder u. s. w. Diese Erscheinung kann man an demselben Gemische tagelang, und zwar bis sich die ganze Menge Leberthran in eine dunkle schmierige und alsdann nicht mehr leuchtende Masse verwandelt hat, beobachten. Ein schwacher galvanischer Strom war nicht im Stande das Mischen resp. Umschütteln zu ersetzen. — Hat nun das Reizen eines Thieres nicht dieselben Folgen? Unter dem Einflusse verschiedener Erregungsmittel krümmen sich die Thiere, und so kommt der in ihnen befindliche active Sauerstoff in directe Berührung mit der leuchtenden Substanz. Die Beobachtungen Perron's und Treviranus' über die Pyrosomen und Medusen, die sich fortwährend strecken und krümmen und namentlich während des Krümmens stark leuchten, lassen sich ganz auf dieselbe Weise erklären. Die Reizbarkeit eines Thieres ist also nur insofern beim Hervorrufen der Phosphorescenz wichtig, als sie Ursache seines Krümmens resp. Zusammenziehens ist, wodurch dieselben Folgen,

wie es die des Mischens oder Umschüttelns eines Kolbeninhaltes sind, hervorgerufen werden. Viele Autoren bezeugen einstimmig, daß Thiere bei zu lange andauerndem Reize momentan zu leuchten aufhören und diese Eigenschaft erst nach Verlauf einiger Zeit wieder erlangen. Allein dieß geschieht nicht deshalb, weil etwa dieses Leuchten von dem Willen des Thieres abhinge, sondern, wie ich es oben zur Genüge bewiesen, deshalb, weil der Vorrath an activem Sauerstoff während des länger dauernden Leuchtens erschöpft wurde und weil, ebenso wie bei dem erwähnten Versuche mit Leberthran, zur Ergänzung neuer Mengen des activen Sauerstoffs in dem Thiere eine gewisse Zeit nöthig ist. Das Vorhandensein des activen Sauerstoffs im Innern der organisirten Körper scheint mir eine sehr wichtige physiologische Thatsache zu sein. Angesichts dessen erscheint mir auch die Frage über die Lebensfähigkeit der Bacterien in einer von Sauerstoff befreiten Atmosphäre in einem anderen Lichte, obwohl ich weit davon entfernt bin, diese von Pasteur und Nencki bewiesene Möglichkeit *nur* in dieser Weise erklären zu wollen. Für mich ist nur die Beobachtung Quatrefages *) von Wichtigkeit. Er bemerkte, daß die Quelle des Lichtes in den Leuchtthierchen (*Noctiluca*) im Innern ihrer Organismen sich befindet, und daß Wasserstoff, Kohlensäure und Sauerstoff keinen Einfluß weder auf die Verminderung noch Verstärkung des Leuchtens ausübten, wohingegen die Reizung eine Verstärkung des Lichtes nach sich zog, und Quatrefages folgerte daraus, daß in diesem Falle der chemische Proceß (Oxydation) mit der Phosphorescenzerscheinung nichts gemein habe. Wer aber nur einmal ein leuchtendes Natronstück am Boden eines Kolbens, in dem sich eine Lösung von Oel oder Terpentin in Toluol oder Ligroin befindet, beim Herumschwenken des

*) *Compt. rend.* 31, 619.

Kolbens gesehen, der wird gewiss die vollständige Analogie dieser Erscheinung mit den Beobachtungen Quatrefages' einsehen.

Schliesslich mufs ich noch bemerken, dafs einzelne Details dieser Untersuchungen weitere, und in gewissen Fällen die Kräfte eines einzelnen Chemikers übersteigende Beobachtungen erheischen. Da jedoch ich selbst wie auch einzelne meiner Schüler in verschiedenen Richtungen diesen Gegenstand schon in Angriff genommen haben, so wäre es vielleicht wünschenswerth, dafs Collegen, die sich mit diesem Gegenstande befassen wollten, zuerst eine Rücksprache mit mir nehmen würden, damit nicht gleichzeitig ein und dasselbe Thema bearbeitet werde.

Lemberg in Galizien, Universitätslaboratorium.

Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium zu Halle a. S.

112. Triacetondiamin;

von *W. Heintz.*

In der Arbeit „Ueber die Existenz des Acetonins“ *) erwähne ich einer basischen Substanz **), deren Platinchloridverbindung ich bisher nur hatte analysiren können. Es war mir daher bis dahin nur möglich, festzustellen, dafs dieser Körper, trotz der Aehnlichkeit, welche er in der Zusammensetzung mit Städeler's und Mulder's Acetonin darbietet, damit doch nicht verwechselt werden kann. Ich mufste es

*) Diese Annalen 201, 102.

**) Dasselbst 201, 108 f.