Untersuchung blauer Farben kann man sich recht wohl einer guten Petroleumlampe bedienen.

Vorbeschriebene Versuche habe ich trotz ihrer vorläufigen Natur mittheilen zu müssen geglaubt, weil ich fürchte, sobald nicht an ihre Fortsetzung gehen zu können.

II.

Ueber eine fluorescirende Substanz aus dem Kubaholze (Fortsetzung) und über Fluorescenzanalyse.

Der naturforschenden Gesellschaft in Basel in ihrer Sitzung
vom 11. März mitgetheilt

von

Dr. Friedrich Goppelsröder.

1) In diesem Journale Band **101**, 408 habe ich Mittheilung gemacht über eine äusserst intensiv grün fluorescirende Flüssigkeit, welche durch Auflösen des gelben Kubaholzthonerdelacks in Alkohol unter Zusatz von Salzsäure oder durch Vermischen der alkoholischen, ätherischen oder wässerigen Auszüge des Kubaholzes mit einem Thonerdesalze gewonnen werden kann. Indem ich eine Reihe neuer Thatsachen hinzufüge verweise ich auf jene erste Mittheilung.

Vor allem musste ich die Frage entscheiden: welchem Bestandtheile des Kubaholzes die Eigenschaft zukomme beim Zusammenkommen mit Thonerdesalzen zu fluoresciren. Ich stellte daher die beiden Hauptbestandtheile des Kubaholzes, das Morin und das Maclurin (die Moringersäure) in möglichst reinem Zustande dar, wozu ich mich der von Hlasiwetz und Pfaundler (siehe dies. Journ. Band **90** und **94**) beschriebenen Methode bediente. Geraspeltetes Kubaholz aus der Farbholzextractfabrik des Herrn R. Geisy in Basel wurde zu wiederholten Malen mit destillirtem Wasser ausgekocht; die filtrirten Auszüge wurden so stark eingedampft, dass ihr Gewicht etwa halb so viel wie dasjenige des angewandten Kubaholzes betrug; der nach mehrtägigem Stehen gebildete gelbe Absatz wurde zuerst mit kaltem Wasser gewaschen und

dann mit Wasser ausgekocht. Das hierbei zurückgebliebene unreine Morin wurde mit Wasser, welches etwas Salzsäure enthielt, zur Zersetzung der neben Morin vorhandenen Kalkverbindung erwärmt. Der auf ein Filter gebrachte, aus unreinem Morin bestehende, Rückstand wurde mit kaltem Wasser gewaschen und in heissem Alkohol gelöst. Nach Zusatz von Bleizuckerlösung und Bildung von Morinbleioxyd wurde durch die trübe und erwärmte Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas geleitet; die filtrirte alkoholische Lösung des Morins war nur noch schwach gelb gefärbt. Aus der Lösung krystallisirten schwach gelbliche gefärbte Morinkrystalle. Das Maclurin wurde aus der vom rohen Morin abfiltrirten Flüssigkeit gewonnen; indem diese bedeutend concentrirt wurde, schied sich nach der Abkühlung ein Theil des Maclurins aus. Durch Lösen in heissem Wasser, Zusatz von Essigsäure und von möglichst viel Bleizuckerlösung, dann durch Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas durch die warme Flüssigkeit wurde der grösste Theil der gefärbten Unreinigkeiten mit dem niederfallenden Schwefelblei aus der Lösung des Maclurins entfernt.

Hinsichtlich der bereits bekannten Eigenschaften des Morins und derjenigen des Maclurins verweise ich auf die Arbeiten von Delffs und Wagner, von Hlasiwetz und Pfaundler. Als die empfindlichste der bis jetzt bekannten Reactionen auf Morin lernte ich diejenige schätzen, welche sich auf dessen Ueberführung in Isomorin und weiter noch in Phloroglucin durch Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs gründet. Wie bekannt ist, löst man entweder Morin in ätznatronhaltigem Wasser und fügt Natriumamalgam hinzu, worauf man da, wo das Amalgam mit der Flüssigkeit in nächster Berührung steht, eine indigoblaue, und da, wo sich diese blaue Flüssigkeit mit der übrigen gelben mischt, eine grüne Färbung wahrnimmt, oder man lässt das Amalgam auf eine alkoholische mit Salzsäure angesäuerte Morinlösung einwirken, wodurch schnell nach Einbringen des Amalgams die saure Flüssigkeit eine Purpurfärbung annimmt, dann nach und nach rothgelb, gelb und zuletzt gelblich wird. Ist die Flüssigkeit gelblich geworden, so ist das Morin in Phloroglucin umgewandelt, wird aber die Einwirkung des Wasserstoffs dann schon unterbro-

chen, wenn die rothe Färbung am intensivsten ist, so hat man Isomorin.

Als empfindliche Reactionen auf Maclurin kann ich die in Gerhardt's Lehrbuch der organischen Chemie angegebenen mit schwefelsaurem Eisenoxyduloxyd, Kupfervitriol, essigsurem Kupferoxyd, Goldchlorid, doppeltchromsaurem Kali und Ferrocyankalium empfehlen.

2) Nach Darstellung der beiden Hauptbestandtheile des Kubaholzes in möglichst reinem Zustande stellte ich eine längere Reihe von Versuchen mit ihren Lösungen an, deren Hauptresultate ich hiermit in Kürze mittheile.

I. Verhalten des Morins.

Die alkoholische Lösung des reinen Morins fluorescirt nicht, weder im zerstreuten Tageslichte noch im Magnesiumlichte noch in der Geissler'schen Röhre. Der mittelst einer Brennlinsen in die im dunkeln Zimmer aufgestellte Morinlösung geworfene Lichtkegel zeigte eine sehr geringe grünliche Färbung. Ebenso verhielten sich der äthyl- und methylalkoholische, sowie der ätherische Auszug des Kubaholzes oder des Kubaholzextractes. Sobald aber die Morinlösung mit der Lösung eines Thonerdesalzes, z. B. mit der des Alauns, der schwefelsauren- oder essigsuren Thonerde, versetzt oder mit einem Kryställchen von Chloraluminium geschüttelt wird, entsteht jene intensive und schöne grüne Fluorescenz, welche ich an der Lösung des Kubaholzthonerdelacks in salzsäurehaltigem Alkohole beobachtet hatte. Beim Schütteln der Morinlösung mit Thonerdehydrat zeigt sich keine Fluorescenz, erst wenn einige Tropfen Essigsäure zugesetzt werden. Die Fluorescenz ist so intensiv, dass sie noch bei höchst verdünnten Morinlösungen dem Auge sichtbar ist. Hierüber werde ich unter Ziffer 3 nähere Angaben machen.

Gegen andere Substanzen verhielt sich die Morinlösung wie folgt:

Beim Zusatz einer Lösung von Zinkvitriol des Handels zeigte sich grüne Fluorescenz, welche aber bei weitem nicht so schön wie die oben erwähnte und im Verhältnisse zu der durch reines Thonerdesalz erregten bloss eine schwache zu

nennen war. Da ich Verdacht schöpfte, dass der angewandte Zinkvitriol etwas Thonerde enthalten haben möchte, so bereitete ich das reine Salz durch Auflösen chemisch reinen Zinks in verdünnter chemisch reiner Schwefelsäure und Krystallisation. Dasselbe erregte in der Morinlösung nur spurenweise Fluorescenz, welche durch Erhitzen weder zu- noch abnahm. Durch nachherigen Zusatz von Alaunlösung erschien die bekannte prächtige grüne Fluorescenz. Wie Zinkvitriol des Handels verhielten sich Zinkacetat und Zinkchlorid.

Durch Zusatz von etwas Bleiacetalösung entstand eine noch schwächere Fluorescenz als die durch Zinkvitriol erzeugte, durch einen grösseren Zusatz gar keine, ja sogar bei nachherigem Zusatz von Thonerdeacetatlösung kam nur eine schwache Fluorescenz zum Vorscheine.

Zinnchlorürlösung bewirkte keine Fluorescenz, welche auch nach Zusatz einer Thonerdeacetatlösung ausblieb.

Quecksilberoxydulnitratlösung erzeugte sehr schwache gelbgrünliche Fluorescenz; nach Zusatz von Thonerdeacetatlösung und etwas Essigsäure entstand die gewöhnliche Fluorescenz.

Durch Kupfervitriol und Eisenchlorid entstand keine Fluorescenz; nach Zusatz von Alaun trat sie in schwächerem Grade wie gewöhnlich auf.

Salzsaure Beryllerde in wässriger Lösung bewirkte keine Fluorescenz; durch nachherigen Zusatz von Thonerdeacetatlösung kam sie zum Vorscheine.

Durch salpetersauren Baryt, Chlörbaryum, Chlorstrontium, salpetersauren Kalk, Chlorcalcium, schwefelsaure Magnesia, verschiedene Kali-, Natron- und Ammoniaksalze, die Haloidverbindungen des Kaliums, Natriums und Ammoniums wurde nur spurenweise Fluorescenz erzeugt. Selbst bei Anwendung einer verhältnissmässig grossen Menge dieser Stoffe wurde bei weitem nicht die Fluorescenz wie durch einen einzigen Tropfen einer Thonerdesalzlösung hervorgebracht. Ein nachheriger Zusatz von Thonerdeacetatlösung bewirkte aber trotz der Anwesenheit der genannten Stoffe starke Fluorescenz von gewöhnlicher Farbe.

Die Säuren verhielten sich gegen Morinlösung wie folgt:

Durch tropfenweisen Zusatz von Essigsäure entstand keine, dann aber nach Zusatz von Alaunlösung trotz der Anwesenheit einer grösseren Menge von Essigsäure ebenso starke Fluorescenz wie ohne Anwesenheit dieser Säure. Ebenso bewirkte Salzsäure keine Fluorescenz: bei nachherigem Zusatze von Alaunlösung erschien dieselbe nur spurenweise, nach und nach aber gleich schön und intensiv wie ohne Gegenwart von Salzsäure.

Auch Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure zeigten dieses Verhalten.

Arsenige Säure bewirkte keine Fluorescenz; auf Zusatz von Alaun erschien sofort die gewöhnliche.

Borsäurelösung verursachte gelbe Fluorescenz mit grünlichem Stiche. Nach Zusatz von Alaun erschien die schöne grüne. Eine Lösung des Morins in Boraxlösung fluorescirte stark, eine solche in Natronphosphatlösung schwach.

Fluorwasserstoffsäure in concentrirter wässriger Lösung verursachte keine Fluorescenz; selbst nach Abstumpfung der Säure kam sie nicht zum Vorschein, weil durch die Fluorwasserstoffsäure das Morin zerstört wird.

Kieselfluorwasserstoffsäure bewirkte starke dunkelgrüne Fluorescenz; da sie aber etwas Thonerde enthielt, so bin ich über die Ursache der Fluorescenzerregung noch im Ungewissen.

Oxalsäure verursachte keine Fluorescenz; nach Zusatz von Alaunlösung erschien die Fluorescenz zuerst nur wenig, dann aber nach einiger Zeit eben so stark wie ohne Anwesenheit der Säure.

Wie Essigsäure verhält sich die Citronensäure. Die nach Zusatz von Alaunlösung entstehende Fluorescenz wird aber bei Anwesenheit von viel Citronensäure erst nach einiger Zeit so stark wie ohne Gegenwart dieser Säure.

Pikrinsäure in alkoholischer Lösung bewirkte keine Fluorescenz; die durch Alaunlösung zum Vorschein kommende ist schwächer wie ohne Gegenwart von Pikrinsäure.

Ameisensäure, rechte Camphersäure, Harnsäure, Hippursäure, und Carbolsäure verursachten keine Fluorescenz; wohl aber trat dieselbe von normaler Stärke und Schönheit nach Alaunzusatz ein.

Die Aetzalkalien: Ammoniak, Kali und Natron bewirkten gelbe Fluorescenzen, welche durch nachherigen Zusatz von Alaunlösung und Abstumpfung des Alkalis mit Salzsäure in die gewöhnliche grüne umgewandelt wurde. Die gelbe Fluorescenzen erscheint namentlich stark beim Hineinhalten in den Brennpunkt einer Brennlinsen. Auch in der Geissler'schen Röhre zeigt sie sich sehr schön, wenn auch weniger stark.

Die durch Thonerdesalze fluorescirend gewordene Morinlösung verhält sich bei nachherigem Zusatze anderer Stoffe so:

Durch Zusatz starker Essigsäure verliert sie nichts an Fluorescenzen; diese verschwindet aber durch Zusatz von Schwefelsäurehydrat und kommt nach Neutralisation wieder ebenso schön und intensiv wie vorher zum Vorschein. Selbst viel Salzsäure vermindert die Fluorescenzen nicht. Durch Zusatz von Bleiacetat- oder Bleinitratlösung und etwas Essigsäure geht die durch Thonerdeacetatlösung erregte Fluorescenzen zum grossen Theile verloren, durch genügenden Zusatz von Bleisalz verschwindet dieselbe fast ganz. Wird hernach das Blei mit Salzsäure als Chlorblei gefällt, so zeigt die davon abfiltrirte Flüssigkeit wieder die ursprüngliche schöne Fluorescenzen.

Durch Zusatz von Zinnchlorürlösung verschwindet je nach deren Menge die Fluorescenzen entweder ganz oder zum Theile.

Durch Chlorkalium, Chlorstrontium, Chlorbaryum, schwefelsaure Magnesia, Kali- oder Natronsalze wird sie nicht vermindert, wobei jedoch zu bemerken ist, dass bei allen bisher beschriebenen Versuchen im zerstreuten Tageslichte beobachtet wurde, wobei, wie aus späteren Angaben erhellt, das Auge die Empfindlichkeit nicht besitzt, welche nöthig ist um geringe Unterschiede in der Stärke und im Tone der Fluorescenzen wahrzunehmen. Ich werde nicht ermangeln scharfe und einlässliche Versuche anzustellen. Für jetzt mögen die erwähnten Resultate genügen, um zu beweisen, dass die durch die genannten Stoffe in einer Morinlösung hervorgebrachte Fluorescenzen hinsichtlich ihrer Stärke und Schönheit in keinem Verhältnisse zu derjenigen steht, welche Thonerdesalze hervorrufen, ja dass die durch Thonerdesalze erzeugte durch Zusatz der anderen Stoffe zum Theil oder ganz wieder aufgehoben wird.

Durch Kochen der mit essigsaurer Thonerdelösung in Fluorescenz versetzten Morinlösung entsteht ein gelber Niederschlag, welcher aus einer Verbindung von Thonerde mit Morin besteht, gleichzeitig geht die Fluorescenz verloren. Wird während des Kochens die sich verflüchtigende Essigsäure ersetzt, so bleibt die Flüssigkeit klar und die Fluorescenz verschwindet nicht.

Oxydirende Agentien verhalten sich gegen Morinlösung folgendermaassen:

Chromsäure bewirkt nicht Fluorescenz, aber dunklere Färbung; bei nachherigem Zusatze von Alaun tritt keine Fluorescenz ein. Die Chromsäure wandelt das Morin selbst bei starker Verdünnung und gewöhnlicher Temperatur durch Oxydation in andere Stoffe um.

Jodlösung zerstört die durch Thonerdesalze in einer Morinlösung erregte Fluorescenz (in Folge Oxydation).

Mit etwas Schwefelsäure vermischte Kalipermanganatlösung wurde bis zur Entfärbung mit Morinpulver geschüttelt. Die von dem durch Reduction der Uebermangansäure entstandenen Manganoxyd abfiltrirte Flüssigkeit war farblos und ohne Spur von Fluorescenz; nach Neutralisation derselben mit Kalilösung und Vermischen mit Alaunlösung entstand keine Spur von Fluorescenz, welche aber sofort nach Zusatz von Morin eintrat. Als bei einem zweiten Versuche eine alkoholische Morinlösung mit Kalipermanganatlösung geschüttelt wurde verschwand die rothe Färbung nach einiger Zeit; die Flüssigkeit war dann gelbbraun im durchscheinenden, hell schmutzig grüngelb im reflectirten zerstreuten Tageslichte, lebhafter fluorescirend im Magnesiumlichte und im Brennpuncte einer Linse, durch welche das Sonnenlicht concentrirt wurde.

Wird eine alkoholische Morinlösung mit Silbernitrat in der Kälte geschüttelt, so wird Silber ausgeschieden. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit ist röthlich braungelb oder gelblich rothbraun im durchscheinenden, grünlich braungrau im reflectirten Lichte. Wird das Sonnenlicht durch eine Brennlense darauf geworfen, so zeigt sich schön gelbe starke Fluorescenz. Ueber die Eigenschaften dieser neuen gelb fluores-

cirenden Substanz werde ich später Mittheilung machen. Jedenfalls ist dieselbe ein Product der Oxydation. Wird Morinlösung mit Silbernitratlösung erwärmt, so zeigt die vom Silberniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit keine Fluorescenz, ist aber dunkler gefärbt. Hiebei bilden sich nicht fluorescirende Producte einer weiter geschrittenen Oxydation.

Ebenso wird das Morin durch Goldchloridlösung in eine gelbe fluorescirende Substanz verwandelt. Die durch Schönbein mittelst übermangansaurem Kali aus wässriger Brasilinlösung erhaltene gelbe fluorescirende Flüssigkeit erhielt ich ebenfalls bei Einwirkung von Goldchlorid auf Brasilinlösung, wie sich dieselbe überhaupt mit Hülfe oxydirender nicht zu heftig wirkender Agentien zu bilden scheint. Auch andere Chromogene aus Farbhölzern werden sich ähnlich wie Brasilin und Morin verhalten.

II. Verhalten des Maclurins.

Die wässrige Lösung des nach der kurz beschriebenen Methode erhaltenen möglichst reinen Maclurins zeigte weder im zerstreuten Tageslichte, noch in der Geissler'schen Röhre, noch in dem durch eine Brennlense concentrirten Magnesium- oder Sonnenlichte beim Experimentiren in einem dunkeln Raume Fluorescenz; nach Zusatz von etwas Salzsäure und Alaunlösung zeigte sich weder im zerstreuten Tageslichte noch im concentrirten Magnesiumlichte, in der Geissler'schen Röhre hingegen und im concentrirten Sonnenlichte spurenweise Fluorescenz. Nach Zusatz von etwas Morin erschien die sehr schöne grüne Fluorescenz, so dass, wie schon die Versuche mit den Auszügen des Kubaholzes dargethan haben, die Anwesenheit sogar von vielem Maclurin die Fluorescenz durch Spuren von Morin nicht zu verhindern vermag. Die in der Geissler'schen Röhre und im concentrirten Sonnenlichte nach Zusatz von angesäuerter Alaunlösung zur Maclurinlösung beobachtete spurenweise Fluorescenz mag von Spuren von Morin herkommen, welche bei der jetzigen Darstellungsmethode des Maclurins wohl kaum davon abzutrennen sind. Die Trennung beider Körper beruht ja nur auf der ungleichen Löslichkeit derselben in Wasser, auf der ziemlich leichten

Löslichkeit des Maclurins und auf der Schwerlöslichkeit des Morins.

Bei solchen Trennungsmethoden der Körper wird von einer vollständigen Trennung derselben niemals die Rede sein können; ein Gemenge, das aus Spuren von Morin und sehr viel Maclurin besteht, wird sich in Wasser vollständig auflösen. Die Massenwirkungen spielen in der Chemie und so namentlich auch bei allen unseren analytischen Arbeiten eine grosse Rolle und können namentlich bei quantitativen Analysen nicht ganz erwogen werden. Aus denselben Gründen kann den Anfängern in der Analyse nicht genug anempfohlen werden, bei Anwendung von Reagens und sonstigen chemisch- oder physikalisch wirkenden Mitteln hinsichtlich der angewandten Menge innerhalb der nöthigen Schranke zu bleiben, eine wesentliche Bedingung für das Gelingen der Arbeit.

Eine weniger sorgfältig gereinigte, etwas Morin enthaltende, Maclurininlösung, welche längere Zeit bei Gegenwart von etwas Essigsäure in Porzellengefässen aufbewahrt worden war, also unter Umständen wo sie etwas Thonerde, wenn auch nur Spuren, aufnehmen konnte, zeigte in der Geissler'schen Röhre schon für sich allein längs dem elektrischen Lichtfaden einen grünen Rand, und eine deutliche grüne Färbung des oberen Randes der Flüssigkeit. Eine durch Morin und Thonerde verunreinigte Maclurininlösung zeigt also für sich allein schon Fluorescenz. In einer solchen nicht genügend gereinigten morinhaltigen Maclurininlösung erscheint dann auf Zusatz von Alaunlösung eine schon im zerstreuten Tageslichte sichtbare schöne Fluorescenz.

3) *Versuche über den Grad der Verdünnung einer Morininlösung, bei welchem noch durch Zusatz von Thonerdesalzlösungen die Fluorescenz zum Vorschein kommt, und über die Anwendbarkeit der Thonerdesalze zur Nachweisung höchst geringer Spuren von Morin.*

Die an einem Gemische von Thonerdesalzlösung mit Morininlösung beobachtete Fluorescenz erscheint schon bei ausserordentlicher Verdünnung der Morininlösung, worüber die nachfolgenden einer längeren Versuchsreihe entnommenen und in

einer Tabelle zusammengestellten Resultate Aufschluss ertheilen.

Die mit Thonerdesalzlösungen versetzten Morinlösungen wurden bei den verschiedenen Versuchsreihen auf verschiedene Arten, und zwar durch zerstreutes Tageslicht, durch concentrirtes Sonnenlicht, durch concentrirtes Magnesiumlicht und in der Geissler'schen Röhre beleuchtet. Zu der Versuchsreihe No. I wurden je 20 C.C. Morinlösung angewandt und mit einer genügenden Menge der Thonerdesalzlösung versetzt; die in kleinen Reagensgläsern befindliche Flüssigkeit wurde im zerstreuten Tageslichte beobachtet.

Bei der Versuchsreihe No. II wurde in einer kleinen Geissler'schen Röhre nach Zusatz des Thonerdesalzes beleuchtet. Zur Beobachtung des oberen Randes der Flüssigkeit ist es nöthig die senkrecht stehende Röhre nicht ganz zu füllen. Schon bei Anwendung eines Cubikcentimeters lassen sich die aufgezählten Resultate erzielen.

Bei Versuchsreihe No. III wurden je 100 C.C. der mit Thonerdesalzlösung versetzten Morinlösung in Cylinder von der Grösse der Quevenne'schen Crémometer gefüllt, welche auf einem schwarzen Tische oder vor einer schwarzen Wand aufgestellt wurden. Die Flüssigkeit wurde sowohl von der Seite als auch von oben betrachtet. Noch besser stellt man die Cylinder in einen schwarzen Kasten und lässt das Sonnenlicht durch eine Oeffnung auf die Flüssigkeit fallen, indem man von oben beobachtet.

Bei Versuchsreihe No. IV wurde dieselbe Menge Morinlösung wie bei No. III angewandt, das Sonnenlicht wurde aber mit Hülfe einer Brennlense concentrirt und die Färbung des in die Flüssigkeit geworfenen Lichtkegels beobachtet. Das Auge wurde vor dem directen Sonnenlichte geschützt. Auch hier leistet der schwarze Kasten vortreffliche Dienste, kann jedoch gar wohl entbehrt werden.

Bei Versuchsreihe No. V wurde mit Magnesiumlicht beleuchtet. Entweder brennt man im dunkeln Zimmer vor der betreffenden Flüssigkeit einen Magnesiumdraht ab und beobachtet die über und vor einer schwarzen Fläche stehende Flüssigkeitsschichte sowohl von der Seite als auch von oben,

Grad der Verdünnung der Morinlösung.	Versuchsreihe No. I. 20 C.C. Morinlösung. Nach Zusatz des Thonerdesalzes in Reagensgläsern im zerstreuten Tageslichte beobachtet.	Versuchsreihe No. II. In der Geissler'schen Röhre beleuchtet.
No. 1. 1 C.C. enthielt $\frac{1}{40}$ Mgrm. Morin. Gehalt $\frac{1}{40000}$.	Sofort sehr schöne starke Fluorescenz.	Sofort sehr schöne starke Fluorescenz.
No. 2. 1 C.C. enthielt $\frac{1}{100}$ Mgrm. Morin. Gehalt $\frac{1}{100000}$.	Sofort sehr schöne ziemlich lebhaft Fluorescenz, natürlich schwächer wie bei 1.	Sofort sehr schöne lebhaft Fluorescenz, natürlich schwächer wie bei 1.
No. 3. 1 C.C. enthielt $\frac{1}{1000}$ Mgrm. Morin. Gehalt $\frac{1}{1000000}$.	Sofort grüne Färbung im reflectirten Lichte, aber lebhafter nach mehrstündigem Stehen.	Sofort deutliche Fluorescenz, schöner wie bei Versuchsreihe 1.
No. 4. 1 C.C. enthielt $\frac{1}{4000}$ Mgrm. Morin. Gehalt $\frac{1}{2000000}$.	Erst nach 8 Minuten grüne Färbung im reflectirten Lichte, auch nach 24 Stunden nur sehr geringe Fluorescenz.	Sofort deutliche, aber sehr schwache, nach 24 Stunden sehr deutliche, wenn auch schwache Fluorescenz.
No. 5. 1 C.C. enthielt $\frac{1}{3000}$ Mgrm. Morin. Gehalt $\frac{1}{3000000}$.	Erst nach 8 Minuten grüne Färbung im reflectirten Lichte.	Sofort keine Fluorescenz; nach 24 Stunden war die Flüssigkeit und noch deutlicher der Rand grün.
No. 6. 1 C.C. enthielt $\frac{1}{4000}$ Mgrm. Morin. Gehalt $\frac{1}{4000000}$.	Erst nach 8 Minuten grüner Schimmer im reflectirten Lichte. <i>Grenze.</i>	Sofort keine Fluorescenz; nach 24 Stunden oben am Rande deutlicher grüner Saum.
No. 7. 1 C.C. enthielt $\frac{1}{5000}$ Mgrm. Morin. Gehalt $\frac{1}{5000000}$.	Nach 8 Minuten grüner Schimmer im reflectirten Lichte?	Keine Fluorescenz; erst nach 24 Stunden oben am Rande deutlicher grüner Saum. <i>Grenze.</i>
No. 8. 1 C.C. enthielt $\frac{1}{6000}$ Mgrm. Morin. Gehalt $\frac{1}{6000000}$.	Selbst nach 24 Stunden keine Spur von Färbung.	Keine Fluorescenz, nach 24 Stunden oben am Rande deutlich grün.

Versuchsreihe No. III. 100 C.C. Morinlösung angewandt. Im Quevenne'schen Crénom- eter auf schwarzer Unterlage und vor schwarzer Wand be- obachtet.	Versuchsreihe No. IV. 100 C.C. Morinlösung angewandt. Concentrirtes Sonnenlicht ange- wandt; die Färbung des Licht- kegels beobachtet.	Versuchsreihe No. V. Magnesiumlicht angewandt.
Starke Fluorescenz im schwarzen Kasten.	Sehr starke Fluorescenz, schön grüner Lichtkegel.	Sehr starke Fluorescenz, schön grüner Lichtkegel.
Viel weniger als bei 1, aber noch lebhaft fluores- cirend.	Lebhafte Fluorescenz, wenn auch geringer wie bei 1.	Lebhafte Fluorescenz, wenn auch geringer wie bei 1.
Noch sehr deutliche Fluo- rescenz, aber viel geringer wie bei 2.	Sehr deutlich grüner Lichtkegel.	Sehr deutliche Fluo- rescenz.
Sehr deutlich grüne Fär- bung der Flüssigkeit im reflectirten Lichte.	Deutlich grüner Licht- kegel.	Schon nach 4 Minuten sichtbare Fluorescenz.
Deutlich grüne Färbung der Flüssigkeit.	Schwach grüner Licht- kegel.	Nach 24 Stunden Spur von Fluorescenz.
Spur von Fluorescenz.	Noch deutlich aber schwach grüner Licht- kegel; die ganze Flüssig- keit zeigte grünlichen Schimmer.	Nach 8 Minuten grüne Färbung im reflectirten Licht.
Sofort keine Fluorescenz; nach einiger Zeit grüner Schimmer im reflectirten Lichte. <i>Grenze.</i>	Sehr schwach grünlich gefärbter Lichtkegel; die Flüssigkeit war farblos.	Nach 8 Minuten grünliche Färbung im reflectirten Lichte.
	Kaum erkennbare grüne Färbung des Lichtkegels. <i>Grenze.</i>	Nach 8 Minuten sehr schwache grünliche Fär- bung im reflectirten Lichte. <i>Grenze.</i>

oder man bedient sich, was weit mehr zu empfehlen ist, der von den Photographen angewandten Magnesiumlampe, durch deren Schirm das Licht nach einer bestimmten Richtung geworfen wird. Durch eine Brennlinse concentrirt man dasselbe und stellt im Brennpunkte die zu untersuchende Morinlösung auf. Vor diese kann man noch ein Kobaltglas halten. Auch hier bedient man sich mit Vortheil eines schwarzen Kastens.

Aus diesen Angaben erhellt, von welcher Intensität die in Morinlösung durch Thonerdesalze hervorgerufene Fluorescenz ist. Wenn nur ein einziger Cubikcentimeter Flüssigkeit mit einem Gehalte von nur $\frac{1}{6000}$ Mgrm. Morin in Untersuchung genommen wird, so beobachtet man beim Hineinwerfen des durch eine Brennlinse concentrirten Sonnen- oder Magnesiumlichtes in die in einem dunkeln Raume stehende Flüssigkeit eine grünliche Färbung. Weiter geht für mein Auge die Empfindlichkeit nicht; bei einer Verdünnung von $\frac{1}{5000000}$ kann über die grüne Färbung des Lichtkegels gar kein Zweifel walten.

Wenn das Sonnenlicht zur Verfügung steht, so ist die so sehr empfindliche Methode No. IV die einfachste, um die Fluorescenz zu beobachten; natürlich muss möglichst alles nicht von der Flüssigkeit reflectirte Licht vom Auge fern gehalten werden. Bei Mangel an directem Sonnenlichte ist Magnesiumlicht anzuempfehlen, namentlich wenn eine Photographenlampe und eine Brennlinse angewandt werden. Eine vor der im Brennpunkte aufgestellten Flüssigkeit eingeschaltete kobaltblaue Glasplatte thut gute Dienste. In der Geissler'schen Röhre zeigt sich die Fluorescenz besonders schön. Die damit in Versuchsreihe II erhaltenen Fluorescenzerscheinungen wären noch auffallender und schöner gewesen wenn in einem schwarz ausgekleideten und nicht in einem weiss gegypsten Zimmer experimentirt worden wäre.

Schon bei blosser Betrachtung im zerstreuten Tageslichte lässt sich bei einer nur 3 Zoll hohen in einem Reagensgläschen befindlichen Schichte Morinlösung sofort nach deren Vermischen mit Thonerdesalzlösung bei $\frac{1}{1000000}$ Gehalt an Morin die grüne Fluorescenz wenn auch nur in schwachem Grade wahrnehmen; bei $\frac{1}{3000000}$ Gehalt zeigt sich deutlich grüne Färbung im re-

flectirten Lichte nach Verfluss von 8 Minuten. Bei einer dreimal höheren Schichte (Versuchsreihe III) lässt sich sogar bei nur $\frac{1}{4000000}$ Gehalt eine Spur von Fluorescenz wahrnehmen.

4) *Versuche über den Grad der Verdünnung einer Thonerde-lösung, bei welchem noch durch Zusatz von Morinlösung die Fluorescenz zum Vorscheine kommt, und über die Anwendbarkeit des Morins zur Nachweisung höchst geringer Spuren von Thonerde.*

Bei Anwendung von je 100 C.C. der verdünnten in Cylindern von der Grösse der Quevenne'schen Crémometer befindlichen Alaunlösung zeigte sich nach Beimischung von je 1 C.C. Morinlösung bei einem Gehalte von $\frac{1}{20000}$ Alaun sofort lebhaft grüne, bei $\frac{1}{40000}$ etwas schwächere, bei $\frac{1}{50000}$ schwache Fluorescenz.

Bei Anwendung eines einzigen Cubikcentimeters Alaunlösung beobachtete ich, indem die Flüssigkeit in einem Porzellanschälchen sich befand, bei einem Gehalte von $\frac{1}{10000}$ (0,00012 Grm. Alaun in 1 C.C.) im blossen zerstreuten Tageslichte deutliche grüne Fluorescenz, bei Anwendung eines Brennglases einen sehr deutlichen grünen Lichtkegel. Beim Ausgiessen der Flüssigkeit zeigte selbst der dünne Strahl Fluorescenz. Bei $\frac{1}{20000}$ zeigte sich deutliche grüne Fluorescenz im zerstreuten Tageslichte und sehr deutlich grüner Lichtkegel bei Anwendung eines Brennglases; bei $\frac{1}{40000}$ schwache aber deutliche Fluorescenz, bei $\frac{1}{80000}$ nur bei Anwendung eines Brennglases eine Spur von Fluorescenz.

Nun enthalten 474,37 Gewichtstheile Alaun 51,26 Gewichtstheile Thonerde. Bei der Verdünnung der Alaunlösung von 1 Theil Alaun mit 50,000 Theilen Wasser enthielt 1 Cubikcentimeter derselben nur 0,00002 Grm. Alaun und darin sind nur 0,0000021 Grm. oder $\frac{1}{500}$ Mgrm. Thonerde enthalten. Wie aus den mitgetheilten Resultaten hervorgeht lassen sich aber noch kleinere Mengen Thonerde bei Anwendung von nur 1 C.C. Flüssigkeit an einer zwar sehr schwachen Fluorescenz erkennen.

Résumé.

1) Die thonerdefreien alkoholischen oder ätherischen Auszüge des Kubaholzes (*morus tinctoria*) fluoresciren nicht.

Wenn sie aber unter Zusatz einer Säure mit einem löslichen Thonerdesalze versetzt werden, so erscheint prachtvoll grüne Fluorescenz. *Der aus dem Auszuge des Kubaholzes durch ein Thonerdesalz unter Abstumpfung dessen Säure erhaltene gelbe Niederschlag, der sogenannte Kubaholzthonerdelack, löst sich in salzsäurehaltendem Alkohol zu einer prachtvoll grün fluorescirenden Flüssigkeit auf. Zu Vorlesungsversuchen eignet sich dieses Präparat wegen der Schönheit und Intensität der Fluorescenz ganz besonders, auch wegen des geringen Preises selbst grosser, aus jeder chemischen Farbfabrik zu erhaltenden Massen.*

2) Die Lösungen der beiden Hauptbestandtheile des Kubaholzes, des Morins und des Maclurins (der Moringersäure), fluoresciren für sich allein nicht. Wenn aber die Lösung des Morins mit etwas Thonerdesalzlösung vermischt wird, so tritt die unter 1) erwähnte prachtvoll grüne intensive Fluorescenz auf. Die Lösung des reinen Maclurins zeigt dieses Verhalten nicht, wenn sie aber nur Spuren von Morin enthält, so fluorescirt sie nach Zusatz von Thonerdesalz. Eine Morinlösung, welche etwas Thonerde in sich aufgenommen hatte, zeigt für sich allein schon Fluorescenz.

3) a Die empfindlichste Methode, um in höchst verdünnten Lösungen das Morin nachzuweisen ist die, dass man nach Zusatz von etwas Thonerdesalzlösung den durch eine Brennlinsen in die Flüssigkeit geworfenen Lichtkegel beobachtet. $\frac{1}{6000}$ Mgrm. Morin, gelöst in 1 C.C. verdünnten Alkohols, kann an der grünen Färbung des Lichtkegels erkannt werden.

b Die empfindlichste Methode, um Spuren von Thonerde nachzuweisen, ist die, dass man zu deren Lösung etwas Morinlösung setzt und dann auf gleiche Weise wie bei a verfährt. Noch $\frac{1}{600}$ Mgrm. Thonerde als Salz in 1 C.C. Wasser gelöst liess sich an der grünen Fluorescenz entdecken.

4) Die durch Vermischung der Lösungen anderer Metallsalze mit Morinlösung oder umgekehrt erzeugte grüne Fluorescenz ist im Vergleiche zu der beim Zusammenkommen von Morin und Thonerdesalzen auftretenden eine geringe oder nur spurenweise zu nennen, und dürfte möglicherweise von kleinen Mengen oder blossen Spuren von auf die oder jene

Weise aufgenommenen Thonerde herrühren. Schon schwachsaure Flüssigkeiten möchten im Stande sein beim längeren Aufbewahren in Glas- und namentlich in Porzellangefäßen Thonerde hieraus aufzulösen, deren Gegenwart bei nur sehr geringen Mengen durch die gewöhnliche Analyse nicht, nach Zusatz aber von Morinlösung durch die grüne Fluorescenz sich kundgiebt. Indessen kommt hier in Betracht, dass die durch Thonerdesalze erzeugte Fluorescenz durch geringeren oder grösseren Zusatz von gewissen Metallsalzlösungen vermindert oder ganz aufgehoben werden kann. Sollte sich durch fernere Versuche mit selbst präparirten chemisch reinen Stoffen die Thatsache herausstellen, dass die grüne Fluorescenz nur durch Thonerdesalze erregt werden kann, so wäre damit nicht gesagt, dass auf solche Weise Spuren von Thonerde in jeder beliebigen Mischung mit anderen Stoffen nachgewiesen werden können, da die Anwesenheit anderer Stoffe die Erscheinung der Fluorescenz zum Theile oder ganz verhindern kann. Wichtig scheint mir die Thatsache zu sein, dass Kalk-, Baryt-Strontian-, Magnesia-, Beryllerde-, Kali-, Natron und Ammoniaksalze, sowie gewisse Mineralsäuren, ferner auch organische Stoffe wie Maclurin u. s. w. nach meinen bisherigen Beobachtungen die hier besprochene Fluorescenz nicht verhindern, sondern ihr Auftreten höchstens verzögern. Da aber in den meisten Fällen der Analytiker bei Untersuchung von Gemischen oder chemischen Verbindungen auf ihre einzelnen Bestandtheile diese so viel wie möglich in gewisse Klassen und Gruppen trennen muss, ehe er die einzelnen Stoffe nachzuweisen im Stande ist, so kann auch hier eine Beeinflussung durch die durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen fällbaren Metalle von vorn herein unmöglich gemacht werden. Von organischen Stoffen ist die Thonerde wie jede feuerfeste unorganische Substanz durch Glühen an der Luft zu befreien.

Das hier mitgetheilte Mittel um höchst geringe Spuren von Thonerde zu entdecken, ist unstreitig von hoher Wichtigkeit für den Mineralogen und Geognosten, wohl auch für den Thier- und Pflanzenphysiologen. Ueberhaupt ist es eine ernste Aufgabe der Chemie möglichst scharfe Unterscheidungsmittel für die verschiedenen Qualitäten von Materie aufzufinden,

wobei namentlich auch die Umstände zu ermitteln sind, welche die Reactionen in der oder jener Weise beeinflussen.

Den physikalisch-chemischen Reactionen kann nicht genug Aufmerksamkeit geschenkt werden. Indem ich auf eine neue Methode der Nachweisung des Morins und namentlich der Thonerde aufmerksam mache, spreche ich die Ueberzeugung aus, dass dieser Fall nicht vereinzelt bleiben wird, sondern dass wir an einer Reihe organischer und unorganischer Substanzen dieselbe Eigenschaft „nach Zusammenkommen mit anderen Substanzen, nicht aber für sich allein, Fluorescenz zu zeigen“ beobachten werden. Ferneren Versuchen bleibt es vorbehalten darüber zu entscheiden ob auch in forensischer Hinsicht wichtige Stoffe diese Eigenschaft besitzen; es wäre diess von hoher Wichtigkeit für die chemische Toxikologie und gerichtliche Chemie, namentlich da unwägbare Spuren von Substanz durch die Fluorescenzanalyse nachgewiesen werden können; ich denke an Reste von leicht veränderlichen Giften.

5) Indem ich beim Zusammenmischen von Thonerde und Morinlösungen die Erscheinung der Fluorescenz beobachtete drängte sich mir die Frage auf: auf welche Weise wirken diese Stoffe auf einander ein, haben wir es hier bloss mit einer physikalischen oder mit einer chemisch-physikalischen Erscheinung zu thun? Nach den Resultaten meiner bisherigen Versuche scheint das letztere der Fall zu sein. Kleine Mengen von Thonerdesalzlösung verursachen in einer verdünnten Morinlösung eine nicht geringere Fluorescenz wie in einer concentrirten, und umgekehrt; setzt man aber zur letzteren eine weitere entsprechende Menge Thonerdesalzlösung, so erscheint eine im Verhältnisse stärkere Fluorescenz. Es bildet sich Morinthonerde, welcher die Fluorescenzerscheinung zuzuschreiben ist.

6) Durch gewisse oxydirende Agentien wie z. B. durch salpetersaures Silberoxyd wird das Morin in eine gelb fluorescirende Substanz verwandelt. Die Silberlösung muss in der Kälte mit der Morinlösung geschüttelt werden, wobei sehr rasch Silber ausgeschieden wird und die gelbe Fluorescenz sehr schnell sich zeigt. Beim Erwärmen der Morinlösung mit

der Silberlösung tritt die gelbe Fluorescenz nicht auf; wohl aber werden weitere Oxydationsproducte gebildet, welche die Erscheinung der Fluorescenz nicht zeigen. Will man die gelbe fluorescirende Substanz längere Zeit hindurch aufbewahren, so muss das überschüssige Silbersalz entfernt werden, indem sonst namentlich bei Einwirkung des Sonnenlichtes die gelbe fluorescirende Substanz zerstört, respective weiter oxydirt wird, noch schneller beim Eindampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade.

Beim Zusammenbringen der Morinlösung mit Aetzkali oder Aetznatron wird die Flüssigkeit gelb fluorescirend. Ueber die in beiden Fällen stattfindende chemische Umwandlung des Morins und über die chemische Beschaffenheit der auf beiden Wegen erhaltenen gelb fluorescirenden Substanzen werde ich später Mittheilungen machen, sowie über weitere im Zusammenhange stehende Thatsachen. Ich habe Grund die Vermuthung auszusprechen, dass auch Bestandtheile anderer Farbhölzer ähnlich wie Morin unter passenden Umständen in fluorescirende Producte umgewandelt werden und ähnlich wie Morin eine Anwendung bei der Fluorescenzanalyse finden können.

An diese kurze Mittheilung der bisherigen Resultate hoffe ich möglichst bald über die nach verschiedenen Richtungen hin weiter ausgedehnten Versuche berichten zu können.

An die in der Basler Naturforschenden Gesellschaft an zwei Abenden gehaltenen Vorträge, an welche ich Versuche mit dem Magnesiumlichte und mit der Geissler'schen Röhre zur Bestätigung des Gesagten anreichte, knüpfte sich eine längere Discussion, aus welcher ich die Bemerkung des Herrn Prof. Fritz Burckhardt hervorhebe, dass schon Robert Boyle sich der einzigen damals bekannten fluorescirenden Substanz, nämlich des Aufgusses von *lignum nephriticum* zu chemischen Zwecken bedient habe, indem er als sauer die Körper ansah, durch deren Einwirkung die Fluorescenz aufhöre, als alkalisch aber die, durch deren Einwirkung die Fluorescenz wieder hergestellt werde. (Siehe Boyle, *Experim. et considerat. de Coloribus*. Pars III. Exper. X und besonders *Corollarium Exper. X.*)