XIII. *Ueber das Daseyn eines zweiten krystallisirbaren, fluorescirenden Stoffs in der Rinde der Rofskastanie; von G. G. Stokes.*

(*Quart. Journ. of the chem. Soc. Vol. XI, p. 17.*)

Als ich vor längerer Zeit Aufgüsse von Rinden der verschiedenen Species von *Aesculus* und dem nahverwandten Genus *Pavia* untersuchte, fand ich, daß die merkwürdig starke Fluorescenz, welche die Rofskastanie zeigt, in der ganzen Familie vorkommt. Die Farbe des fluorescirenden Lichts war indeß ungleich, insgemein blau im Genus *Aesculus*, blaugrün im Genus *Pavia*. Diefs allein macht es einleuchtend, daß hier wenigstens zwei fluorescirende Substanzen vorkommen, entweder die eine in der einen Rinde und die andere in der andern, oder, was wahrscheinlicher ist, beide (oder möglicherweise mehr) in beiden Rinden in verschiedenem Verhältnisse.

Als ich einen frischen Schnitt an einem wenigstens zwei Jahre alten Schößlinge dieser verschiedenen Bäume unter einem tief violetten Glase untersuchte, zeigte der Saft, der aus verschiedenen Theilen der Rinde und des Markes ausfloß, ein verschiedenfarbiges fluorescirendes Licht. Folglich mußte eine und dieselbe Rinde mehr als einen fluorescirenden Stoff enthalten; und da die Existenz zweier Stoffe die fluorescirenden Farben der ganzen, botanisch so eng verwandten Familie erklären würde, so schien die zweite der eben erwähnten Voraussetzungen bei weitem die wahrscheinlichere zu seyn.

Zufällig hatte ich einige Stückchen Rofskastanienrinde mit etwas Aether übergossen und die Flasche leicht verkorkt stehen lassen. Als ich nach einiger Zeit die Flasche untersuchte, war der Aether verdampft und eine in zarten Krystallen radial angeschossene Substanz zurückgeblieben. Diese Substanz, welche ich *Paviin* nennen will, liefert bei Lösung in Wasser, wie das Aesculin, eine stark fluores-

cirende Flüssigkeit, deren Fluorescenz auch, wie die des letzteren Stoffes, (vergleichend genommen) durch Säuren zerstört und durch Alkalien wiederhergestellt wird. Die Farbe des fluorescirenden Lichts ist jedoch entschieden anders als die bei reinem Aesculin, von dem ich eine Probe der Güte des Fürsten Salm-Horstmar verdanke; sie ist nämlich nicht himmelblau, sondern blaugrün. Die fluorescirende Farbe eines Aufgusses von Rofskastanienrinde steht zwischen beiden, doch viel näher am Aesculin als am Paviin.

Aller Wahrscheinlichkeit nach verdanken die Aufgüsse der Rinden von den so nahverwandten Geschlechtern Aesculus und Pavia ihre Fluorescenz der Gegenwart des Aesculins und Paviins in verschiedenen Verhältnissen; wobei im Allgemeinen das Aesculin im Aesculus und das Paviin in der Pavia vorwaltet.

Soweit bisjetzt beobachtet worden, sind Aesculin und Paviin in ihren Eigenschaften ungemein ähnlich. Am leichtesten unterscheiden sie sich durch die verschiedene Farbe des fluorescirenden Lichts ihrer Lösungen, ein besonders zuverlässiges Kennzeichen, da zu seiner Beobachtung nicht erfordert wird, daß die Lösungen rein seyen. Das Paviin muß, wie aus der Art seiner ersten Darstellung hervorgeht, löslicher in Aether seyn als das Aesculin. Das letzte wird als unlöslich in Aether beschrieben, ist aber hinreichend löslich, um den Aether fluorescirend zu machen. Das Paviin wird wie das Aesculin, durch Schütteln mit Wasser aus seiner ätherischen Lösung fortgenommen. Obwohl von schwacher Affinität ist es mehr als das Aesculin geneigt, sich mit Bleioxyd zu verbinden. Wird ein Absud von Rofskastanienrinde durch Zusatz einer hinreichenden Menge von Eisenoxyd- oder Thonerde-Salz gereinigt, durch Ammoniak gefällt, filtrirt, das ammoniakalische Filtrat durch sehr verdünntes essigsaures Bleioxyd theilweis niedergeschlagen, das Ganze wieder in Essigsäure gelöst, abermals mit Ammoniak gefällt und filtrirt, so zeigt das Filtrat eine fluorescirende Farbe von dunklerem Blau als die ursprüng-

liche Flüssigkeit; während, wenn man die mit Bleioxyd verbundenen fluorescirenden Substanzen (die Verbindung selbst ist nicht fluorescirend) wieder in Ammoniak auflöst, die Farbe, verglichen mit der ursprünglichen, ins Grüne neigt. Die erforderliche Lösung erhält man am leichtesten aus den Bleiverbindungen, mittelst eines doppelt kohlensauren Alkalis, welches die doppelte Rolle eines Alkalis und einer Säure spielt, indem es dem Bleioxyde Kohlensäure abtritt und dem vom kohlensauren Blei Abfiltrirten die Alkalinität verleiht. Auf diese Weise, nöthigenfalls durch Wiederholung des Processes mit dem vom ersten Niederschlage Abfiltrirten, erhält man sehr leicht eine Lösung, die für die fluorescirende Farbe des Aesculins als normal zu betrachten ist. Eine nahe genug als normal für das reine Paviin anzusehende Flüssigkeit erhält man, wenn man ein Absud von Eschenrinde macht, eine beträchtliche Menge Thonerdesalz zusetzt, durch Ammoniak niederschlägt und filtrirt. Durch eine partielle Fällung in der beschriebenen Weise ist es sehr leicht eine Mischung von Aesculin und Paviin als eine Mischung nachzuweisen, selbst wenn man mit sehr kleinen Mengen operirt.

Man muß wohl bedenken, daß die charakteristische fluorescirende Farbe einer Lösung diejenige des fluorescirenden Lichts ist, welches von der Flüssigkeit *direct* ins Auge gelangt. Selbst wenn eine Lösung der reinen Substanz, obwohl concentrirt genug um die Fluorescenz vollkommen zu entwickeln, beinahe farblos im durchgelassenen Lichte wäre, könnte sie, wenn sie unrein wäre, eine Farbe zeigen, insgemein eine Art Gelb, was das durch sie hin gesehene Blau grün erscheinen liefse. Auf die fluorescirende Farbe trauen, wie sie durch eine sie abändernde farbige Lösung gesehen wird, hiefse sich auf eine Analyse verlassen, die nicht mit der zu erforschenden Substanz, sondern mit einer sie enthaltenden Mischung angestellt wäre. Indefs läßt sich bei Auszügen von Rofskastanien und ähnlichen Substanzen die wahre fluorescirende Farbe, trotz der bedeutenden Farbe der Lösung, leicht beobachten.

Die beste Methode, die wahre fluorescirende Farbe zu beobachten, besteht darin, die Flüssigkeit stark zu verdünnen, und mittelst einer in einem Brett befestigten Linse ein verdichtetes Bündel Sonnenlicht hineinzuleiten, in solcher Weise, daß zwischen dem fluorescirenden Bündel und dem Auge eine möglichst geringe Dicke der Flüssigkeit zu liegen komme. Wenn auch eine Schicht der verdünnten Lösung von dieser Dicke merklich gefärbt ist, wird die Farbe des fluorescirenden Lichts nicht merklich modificirt werden durch die nachherige Absorption. Diefes erfordert indeß Sonnenlicht, welches nicht immer zu haben ist. Eine andere vortreffliche Methode, welche nur Tageslicht verlangt, und, bei Untersuchung der Rofskastanienrinde, die erstere praktisch überflüssig macht, ist die folgende, bei welcher man am besten thut, die Lösungen ziemlich concentrirt oder wenigstens nicht außerordentlich verdünnt anzuwenden.

Man stellt ein Glasgefäß mit Wasser ans Fenster und schwärzt den Boden des Gefäßes inwendig, indem man ein Stück Tuch oder Sammet in das Wasser versenkt, oder auf eine andere Weise. Die auf ihre fluorescirende Farbe zu vergleichenden Flüssigkeiten bringt man in zwei Reagensgläser, hält diese fast lothrecht in dem Wasser, oben etwas abgeneigt vom Fenster, und betrachtet das fluorescirende Licht von obenher, ausseits der Reagensgläser. Da bei weitem der größere Theil des fluorescirenden Lichtes von einer sehr dünnen Schicht der Flüssigkeit nächst der Oberfläche, auf welche das Licht einfällt, ausgeht, so haben die fluorescirenden Strahlen nur eine sehr kleine Dicke der farbigen Flüssigkeit zu durchlaufen, bevor sie das Auge erreichen. Das Wasser erlaubt diejenigen fluorescirenden Strahlen zu entweichen, die sonst an der äußeren Fläche der Reagensgläser nach innen reflectirt worden wären; und die Intensität des Lichtes, dessen Farbe zu beobachten ist, wird durch Verkürzung verstärkt. Der Beobachter würde gut thun, eine fluorescirende Flüssigkeit anzuwenden, die durch Zusatz irgend einer nicht fluorescirenden, indifferenten Substanz eigends gelb gemacht worden wäre: so

könnte eine Portion der oben erwähnten normalen Aesculinlösung durch Zusatz von Kaliumeisencyanid gelb gemacht werden. Je vollständiger die fluorescirenden Farben des Gelb und der fast farblosen Flüssigkeit übereinstimmen, desto vollkommener ist die Beobachtungsweise. Wenn bei diesem Versuche Kaliumeisencyanür, statt des Eisencyanids, angewandt wird, so besteht der hervorstechendste Effect in einer Verringerung der Intensität des fluorescirenden Lichts, was davon herrührt, daß die von diesem Salz ausgehende Absorption mehr auf die activen oder fluorogenischen Strahlen wirkt als auf die fluorescirenden. Da Substanzen von ähnlichem Charakter in einer unreinen Flüssigkeit vorkommen können, so darf der Beobachter aus mangelhafter Lebhaftigkeit des fluorescirenden Lichts nicht immer auf Armuth an fluorescirenden Substanzen schließen.

Die Existenz des Paviins erklärt vielleicht die Widersprüche der von verschiedenen Chemikern gegebenen Analysen des Aesculins. Ich muß indess erwähnen, daß ich drei Proben von Aesculin angetroffen habe, die alle frei von Paviin waren. Der Grund, warum das Aesculin aus einem Paviin enthaltenden Absude rein erhalten wurde, ist wahrscheinlich der, daß das erstere in der Rofskastanienrinde das letztere sehr überwiegt. Ein Absud dieser Rinde lieferte mir eine reichliche Menge von Aesculinkrystallen, während das Paviin, neben einer scheinbar noch überschüssigen Menge Aesculin, in der Mutterlauge zurückblieb. Ich werde vielleicht künftig der Gesellschaft die angewandte Methode mittheilen, wenn ich Muße habe, sie näher zu untersuchen; für jetzt will ich nur sagen, daß ich mittelst ihrer in wenig Stunden krystallisirtes Aesculin erhalten kann, ohne ein anderes Lösemittel als Wasser anzuwenden. Bei der gewöhnlichen Methode erfordert, wie beschrieben wird, die erste Krystallisation des Aesculins an 14 Tage.

Wegen der, gegen das Aesculin, anscheinend kleinen Menge des Paviin in der Rofskastanienrinde würde ein Chemiker, der diese Substanz zur Analyse zu haben wünschte, wahrscheinlich wohl thun, die Rinde vom Genus *Pavia* zu

analysiren, falls diese Rinde zu haben wäre. Der Reichtum einer Rinde an Paviin, im Vergleich zum Aesculin, läßt sich beurtheilen, wenn man eine kleine Portion derselben mit Wasser in einem Reagensglase kocht; diejenigen Rinden, welche reichlich Paviin enthalten, liefern ein Absud, welches fast genau dieselbe fluorescirende Farbe hat, wie das von Eschenrinde.

Eine krystallisirbare Substanz, die eine stark fluorescirende Lösung liefert, ist neuerlich in der Eschenrinde vom Fürsten Salm-Horstmar entdeckt worden ¹⁾, der mir eine Probe davon verehrte. Diese Substanz, die von dem Entdecker *Fraxin* genannt worden, ist in ihren optischen Eigenschaften dem Paviin so ähnlich, daß sie durch dieselben schwerlich, wenn überhaupt, von diesem unterschieden werden kann; da aber das Fraxin als unlöslich in Aether angegeben wird, so kann es doch nicht füglich identisch seyn mit dem Paviin, welches sich aus diesem Lösemittel im krystallinischen Zustand absetzt. Ich finde jedoch, daß das Fraxin hinreichend löslich ist in Aether, um diesen fluorescirend zu machen, so daß, nach Allem, die Frage eine graduelle ist, die nicht eher genügend beantwortet werden kann, als bis das Paviin in größerer Menge dargestellt worden ist.

XIV. *Positive und negative Fluorescenz.*
Phosphorescenz und Fluorescenz;
von H. Emsmann zu Stettin.

In dem von mir bearbeiteten Artikel »*Zerstreuung des Lichtes*« des physikalischen Lexicons von Marbach, zweite Auflage, von Cornelius, Bd. VI 1859, S. 1081 habe ich ausgesprochen: »Ein Gedanke drängt sich unwillkürlich

1) Pogg. Ann. Bd. C (1857), S. 607.