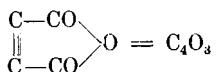


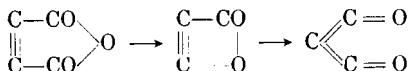
Die Homologie würde in dieser Reihe durch den jeweiligen Hinzutritt von CO bedingt.

Bis jetzt sind trotz vielfältiger Bemühungen alle Versuche zur Darstellung eines Vertreters dieser Reihe — abgesehen vom Kohlensuboxyd selbst — gescheitert.

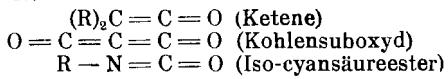
Insbesondere ist es nicht gelungen, des Anhydrids der Acetylendicarbonsäure:



habhaft zu werden, obwohl die Möglichkeit seiner Gewinnung praktisch erprobt wurde²⁶⁾ und obwohl nach Ansicht von E. Ott²⁷⁾ dieses Anhydrid bei der thermischen Zersetzung des Diacetyl-weinsäure-anhydrids als Zwischenprodukt auftreten und dann weiter in Kohlensuboxyd und Kohlenoxyd zerfallen soll:

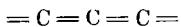


Trotzdem scheint mir die Prognose weiterer „Kohlensuboxyde“ nicht ungünstig zu liegen, wenn man folgendes erwägt: Es besteht eine — sofort in die Augen springende — Ähnlichkeit zwischen Kohlensuboxyd, Ketenen und Isocyanäureestern, die auch in ihren Formeln deutlich hervortritt:

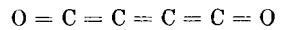


Geruch, chemische Aktivität und Neigung zur Polymerisation findet sich bei nahezu allen diesen Vertretern. Man wird also in der doppelt gebundenen CO-Gruppe den Träger der merkwürdigen Eigenschaften dieser Körerklassen zu suchen haben.

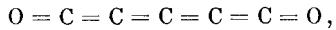
Da sich nun im Bestehen des Kohlensuboxyds die Existenzmöglichkeit der auffallenden Gruppierung:



gezeigt hat, so erscheint es keineswegs ausgeschlossen, daß ähnlich gebaute Kohlensuboxyde mit längerer Kette, wie z. B.



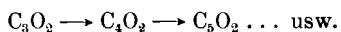
oder



dargestellt werden können.

Es erscheint mir nicht unmöglich, daß bei der Polymerisation des Kohlensuboxyds — sofern sie nicht bei niedriger Temperatur verläuft — durch Abstoßung von $=\text{CO}$ -Gruppen und Zusammenschluß der dadurch freiwerdenden Reste ähnliche Kombinationen in polymerer Form auftreten.

Falls diese Erwägungen richtig sind, wird man eine homologe Reihe von Kohlensuboxyden aufstellen können, bei der die Homologie auf dem Hinzutritt von Kohlenstoff beruht:



Man würde also im Fortschreiten dieser Reihen zu Gebilden gelangen, bei denen allmählich der Einfluß des Sauerstoffs dem Kohlenstoff gegenüber unterliegt und bei denen sich immer mehr der Charakter des Kohlenstoffs ausprägt.

Diese Dinge, ausgehend vom Kohlensuboxyd und den eigentümlichen Erscheinungen bei seiner Polymerisation, eingehend zu verfolgen, scheint mir besonderen Reiz zu bieten.

Im übrigen dürfte ein weiteres, eingehendes Studium der chemischen Umsetzungen des reaktionsfähigen Kohlensuboxyds noch zu manchem wertvollen Fund

²⁶⁾ O. Dieels und M. Reinbeck, Ber. 43, 1271 [1910].

²⁷⁾ E. Ott, Ber. 47, 2388 [1914].

führen, und auch eine genaue physikalische Untersuchung des interessanten Stoffes verspricht bei seiner einfachen Zusammensetzung und bei seiner merkwürdigen Struktur Ergebnisse von besonderem Werte.

[A. 140.]

Über die Anwendung filtrierten ultravioletten Lichtes für die Erkennung und Unterscheidung von künstlichen und natürlichen Gerbstoffen.

Von O. GERNGROSS, N. BÁN und G. SÁNDOR.

Experimentalvortrag mit der „Hanauer Analysen Quarzlampe“ von O. Gerngross anlässlich der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Kiel.

(Eingeg. 11. Juni 1926.)

I. Die Fluoreszenz der Lösungen künstlicher Gerbstoffe.

Es ist bekannt, daß verhältnismäßig spät, erst nachdem die Synthese künstlicher Farben und pharmazeutischer Präparate ihre großen Triumphe erlebt hatte, der „synthetische“ Gerbstoff dem natürlichen vegetabilischen Gerbstoff an die Seite trat. E. Stiasny¹⁾ leitete mit dem Nera dol D im Jahre 1913 im Verein mit der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik die Ära der künstlichen Gerbstoffe ein. Sie haben sich ohne Zweifel bereits jetzt einen unverlierbaren Platz in der internationalen Gerberei als Zusätze zu den Naturprodukten erworben²⁾. Der Gerbereichemiker sah sich beim Auftreten dieser Stoffe vor eine neue schwierige analytische Aufgabe gestellt, nämlich neben der als eine Art künstlicher Gerbstoff schon früher bekannten Sulfitecelluloseblaug auch noch die neuen Ersatzmittel nachzuweisen³⁾.

Im Dezember 1922 wandte sich die Lederfabrik C. F. Rose in Feuerbach bei Stuttgart an den einen von uns mit dem Ersuchen, einen gerberisch sich abnorm verhaltenden Eichenholzextrakt auf Verfälschung mit künstlichem Gerbstoff zu prüfen. Eine sichere Entscheidung ließ sich mit den vorhandenen Methoden nicht treffen. Wir verfielen nun auf die Idee, den fraglichen Extrakt auf Fluorescenzerscheinungen zu untersuchen, denn nach der Patentliteratur werden für die Synthese künstlicher Gerbstoffe einige durch Fluorescenz ausgezeichnete Rohstoffe, so Naphtholsulfosäuren, Derivate der Salicylsäure, Sulfosäuren der Anthracenreihe und anderer höherer Kohlenwasserstoffe, ferner die Säureharze der Mineralölreinigung benutzt.

Diese Überlegung hat sich tatsächlich als richtig erwiesen und zu einer raschen Entscheidung in dem damaligen Gutachten geführt. Während die auf 1:1000 verdünnten Lösungen natürlicher Gerbstoffe bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht mit wenigen Ausnahmen nicht nur nicht fluorescieren, sondern eine starke

¹⁾ E. Stiasny, D.R.P. 262 558 vom 12. 9. 1911 (12. 7. 1913).

²⁾ Interessant in diesem Zusammenhange ist eine Publikation von R. Dru: Un produit moderne bien utile designé par un pseudonyme „Le Tannin synthétique“. Le Cuir Technique 17, 348 (1925); Chem. Centr. 1926, I. 2643. Nicht mitgeteilt in dieser Arbeit ist — und auch in Deutschland dürfte es wenig bekannt sein — daß die von dem Verfasser erwähnten Namen belgischer, französischer, englischer und amerikanischer künstlicher Gerbstoffe fast alles Pseudonyme für in Deutschland erfundene Produkte sind!

³⁾ Eine Zusammenstellung der bisherigen Arbeiten über die Erkennung künstlicher Gerbstoffe und Sulfitecellulose-Ablaugen findet sich in unserer ersten Publikation: „Die Fluoreszenzprobe, ein neuartiger Nachweis künstlicher Gerbstoffe in natürlichen vegetabilischen Gerbextrakten“, Collegium 1925, 565.

Absorption speziell für ultraviolettes Licht zeigen, erstrahlen unter den gleichen Bedingungen die Lösungen der meisten und wichtigsten künstlichen Gerbstoffe in prachtvollem, vielfach sehr charakteristischem Licht (vgl. Tabelle 1 und 2).

Tabelle 1.
Fluoreszierende künstliche Gerbstoffe.
(Wässerige Lösung 1 : 1000.)

Nr.	Gerbstoff	Herstellende Firma	Fluoreszenz
1	Gerbstoff F (Leukanol)	B. A. S. F. Röhm u. Haas, Philadelphia	violett
2	Gerbstoff FC	B. A. S. F.	"
3	Gerbstoff G 3	Gebr. Graf, Köln	"
4	Ordoval G (Sorbanol)	B. A. S. F. Röhm u. Haas, Philadelphia	hellblau
5	Ordoval 2 G	B. A. S. F.	"
6	Neradol ND	" " "	dunkelviolett
7	Neradol FB	" " "	"
8	Gerbstoff Kárpáti	Griesheim-Elektron	blauviolett
9	Ewol	Renner u. Co.	rosa
10	Carbatan A	" " "	violett
11	Carbatan R	Jucker u. Co.	"
12	Carbatan Spezial	Deutsch-Koloniale	himmelblau
13	Tannesco	Gerb- u. Farbstoffwerke	schwach violett
14	Embasol	"	violett
15	Queol D	"	stärker violett
16	Bleich-Deka	"	"
17	Queol	"	"
18	Deka Extrakt	Rophil-Extr. G. m. b. H.	violett
19	Hansa	Byk-Guldenwerke	"
20	Saxonia	Usines Callenelle, Belgien	hellblau-violett
21	Calnel B	"	"
22	Calnel P	C. Peufaillit, Paris	himmelblau
23	Diatan CC	"	hellblauviolett
24	Diatan OO	"	"

Tabelle 2.
Nicht fluoreszierende künstliche Gerbstoffe.
(Wässerige Lösung 1 : 1000.)

Nr.	Gerbstoff	Herstellende Firma
1	Gerbstoff HS	B. A. S. F.
2	Holzkohlegerbstoff	" " "
3	Humuskohlegerbstoff	" " "
4	Gerbstoff W	Bayer
5	Resorcingerbstoff	B. A. S. F.
6	Neradol D ⁴⁾	" " "
7	Clarex F	L. Peufaillit, Paris
8	Clarex O	" " "
9	Prytan	" " "
10	Maxyntan	H. M. Mc Arthur u. Co. Liverpool
11	Nerathan	Laboratoire Garrique, Fory /s. Seine
12	Cortannol	Weiler ter Meer
13	Carbatan N	Renner u. Co.
14	Carbatan F	" " "

Als Lichtquelle verwendeten wir ursprünglich eine Liliput-Bogenlampe (Firma Leitz), wie sie für die Ultramikroskopie Verwendung findet, und ließen ihren Strahlenkegel durch die 1000 fach verdünnte, zu untersuchende und im Reagenzglas befindliche, filtrierte Lösung fallen. Ganz außerordentlich besser gelingt jedoch die „Fluoreszenzprobe“, wenn man ausschließlich ultraviolettes Licht verwendet, wie es von der kürzlich auf dem Markt erschienenen „Analysen-Quarzlampe“⁵⁾ der Quarzlampen G. m. b. H., Hanau a. M., geliefert wird. Diese Quecksilberquarzlampe ist mit einem Dunkelglas-Lichtfilter versehen, welches nur das dem Auge unsichtbare Ultraviolett des Wellenbereiches von

⁴⁾ Es ist kaum zweifelhaft, daß die nicht fluoreszierenden ausländischen Gerbstoffe Prytan, Maxyntan, Clarex F und O. Nerathan Nachahmungen von Neradol D sind.

⁵⁾ Die große Bedeutung dieser Lampe für allerlei analytische Zwecke ist für jeden, der mit ihr gearbeitet hat, klar. Vgl. z. B. R. Robel, diese Zeitschrift 39, 608 [1926], ferner ibid. S. 691 und 697.

etwa 405—310 durchläßt. Ein gewöhnlicher Stoff erscheint daher, wenn man ihn in den unter dem Brenner angeordneten Beobachtungsraum bringt, vollkommen dunkel. Fluoreszierende Stoffe, welche dadurch ausgezeichnet sind, daß sie den auftreffenden Lichtstrahl in einen Strahl anderer, meist größerer Wellenlänge, also ins sichtbare Gebiet transformieren, leuchten hingegen im dunkeln Raum vielfach prachtvoll auf. Für unsere Versuche stellen wir die Vergleichslösungen — etwa 20 ccm in Glasschälchen von 4 cm Durchmesser — in den Beobachtungsraum. Selbst in Verdünnungen von 1:1000000 sind die Fluoreszenzen bei den meisten der in Tabelle 1 bezeichneten Präparate noch deutlich wahrnehmbar. Es ist noch zu erwähnen, daß geringe Zusätze von Alkali die himmelblaue Fluoreszenz von Tannesco enorm verstärken, Säure eine Farbveränderung nach Grün hervorruft. Bei den verschiedenen Sulfitcellulosepräparaten einschließlich Embasol (Tabelle 1, Nr. 14—20) tritt beim Alkalischmachen ein Umschlag der Flüssigkeit von Violett in Grasgrün ein, worauf im nächsten Abschnitt dieser Arbeit noch eingegangen werden wird. Ein Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzreaktion und der Procter-Hirstschen Anilin-Salzsäurereaktion, die bei Sulfitcelluloseablaugungen und vielen künstlichen Gerbstoffen eintritt, besteht nicht, denn z. B. geben die sehr stark fluoreszierenden Gerbstoffe Ordoval G und 2G, ferner Tannesco gar keinen oder nur sehr geringen Procter-Hirst, während die verschiedenen Neradol-D-Typen bei positivem Procter-Hirst nicht fluoreszieren.

Nicht verschwiegen darf werden, daß die natürlichen Gerbstoffe in Gemischen mit den synthetischen Produkten für die Fluoreszenz der letzteren ein beträchtliches Auslösungsvermögen besitzen, doch sind in den auf 1:1000 verdünnten Lösungen 10—20 % der Kunstprodukte noch mit absoluter Sicherheit wahrnehmbar. Nur Gerbstoff F und die verschiedenen Sulfitablaugungen werden durch die Auslösung besonders stark betroffen, so daß erst eine Beimengung von 30—40 % mit Bestimmtheit zu erkennen ist. Wir sind jedoch damit beschäftigt, die verschiedene Adsorbierbarkeit der künstlichen und natürlichen Gerbstoffe an Tonerde und anderen Adsorbenzien, ferner ihre verschiedene Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und ihr verschiedenes Verhalten bei Fällungsreaktionen zu einer weiteren Ausbildung der jetzt schon wertvolle Dienste leistenden Fluoreszenzprobe zu verwenden.

II. Über Fluoreszenserscheinungen bei natürlichen Gerbstoffen⁶⁾.

Während die im vorigen Abschnitt geschilderten Fluoreszenzen der wässrigen künstlichen Gerbstofflösungen gleichmäßig klar die ganze Flüssigkeit bei der Bestrahlung durchleuchten, erscheinen die natürlichen auf 1:1000 verdünnten Gerbstoffextrakte dunkel und vergleichsweise wenig charakteristisch gefärbt. Eine gewisse Ausnahme machen, soweit wir bis jetzt beobachteten, Eichenholzextrakte, die gleichmäßig undurchsichtig grün fluoreszieren, ferner die folgenden Extrakte, welche bei der Bestrahlung im Schälchen an der Oberfläche einen scharfen, leuchtenden Fluoreszenzring erkennen lassen. Er ist bei Donga rötlich-fahl, bei Fichte und Malutto blauviolett, bei Quebracho und Tizera gelbgrün. Ansäuren vermindert in allen Fällen die Erscheinung, während Alkalischmachen bei Donga eine Verstärkung bei gleichzeitigem Umschlagen nach Orange, bei Fichte und Malutto eine Verstärkung in sehr charakteristischer Weise nach Grasgrün bewirkt, ganz ähnlich, wie wir sie bei den Sulfitcellulose-

⁶⁾ Vgl. die erste Mitteilung, O. Gerngross und G. Sándor: „Die Fluoreszenzprobe II. Über die Fluoreszenserscheinung natürlicher Gerbstoffextrakte im ultravioletten Lichte“. Collegium 1926. S. 1. Die neuen Versuche wurden durch Herrn Kingnor Tsou ausgeführt.

ablaugepräparaten in unserer ersten Publikation beschrieben haben. Die Quebracho- und Tizeraflorescenz wird durch Alkali in Folge Verdunkelung der Lösung unterdrückt.

Auffallender ist jedoch die kürzlich von L. Meunier und A. Bonnet⁷⁾ gemachte Beobachtung, daß beim Eintauchen von Faserstoffen in die Lösungen von Quebracho und Tizera die Faserstoffe eine leuchtend gelbe Fluorescenz annehmen. Sie schreiben die Ursache dieser Erscheinung dem Fisetin zu, von dem seit langem bekannt ist⁸⁾, daß es im Quebrachoholz vorkommt. Wie wir fanden, tritt diese gelbe adsorptive Fluorescenzreaktion regelmäßig auch bei allen bis jetzt von uns untersuchten Mimosaeextrakten auf.

Auch einige andere käufliche Gerbextrakte zeigten in sehr geringem Maße die gelbe Faser-Fluorescenz, so ein Hemlockrinden-, verschiedene Kastanien-, Eichen-, Mangrovenextrakte, endlich ein Mirobalan-Tannin-Extrakt. Der Ausfall der so schwachen Reaktion scheint aber nicht charakteristisch für diese wässrigen Extrakte zu sein, da sie bei manchen Handelswaren und bei manchen im Laboratorium von uns selbst aus den betreffenden Gerbmaterien gemachten Extrakten nicht erscheint, so daß wir wohl nur das sehr starke Auftreten in erster Linie bei Quebracho und Tizera und in zweiter Linie die sehr deutliche aber geringere gelbe Faserfluorescenz für Mimosa als mit Bestimmtheit charakteristisch erklären können.

Ganz besonderes Interesse beansprucht es jedoch, daß, wie wir fanden, auch unser nationales pflanzliches Gerbmittel, die Fichtenrinde — die Fichte (Rottanne, *Picea vulgaris*) ist übrigens der verbreitetste Baum Deutschlands⁹⁾ — durch eine besonders charakteristische, prachtvoll violett leuchtende Fluorescenz ausgezeichnet ist, die beim Eintauchen von Cellulose, am besten an reiner Watte, in verdünnte wässrige Fichtenextrakte erscheint. Selbst in 1 000 000 fach verdünnten käuflichen Fichtenrindenextrakten tritt die Erscheinung noch deutlich zutage. Wir haben damit begonnen, dieser Fluorescenzreaktion und der Erforschung ihrer Ursachen unser besonderes Augenmerk zu widmen. Es sei vor allem erwähnt, daß außer Fichte auch ebenso stark Malettorindenextrakte (*Eucalyptus occidentalis*), käufliche sowohl wie von uns aus der Rinde bereitete, die violette Faserfluorescenz geben, ferner die Lärchenrinde. Im Holz ist der fluorescente Stoff ebenfalls vorhanden, aber viel fester gebunden, so daß er erst bei mehrstündigem Erhitzen unter Druck in Lösung zu gehen beginnt. Dieses Vorkommen im Holz ist vor allem die Ursache der weiter unten erwähnten violetten Fluorescenz des ungebleichten Sulfatzellstoffes. Unsere Tannen- und Kiefern rinden enthalten ihn so gut wie gar nicht.

Schwache, aber doch unverkennbare lila Faserfluorescenz machte sich bei einem festen und einem flüssigen, direkt aus U. S. A. bezogenen Hemlockrinden-Extrakt (*Abies canadiensis*) bemerkbar, so daß die Erscheinung bei Hemlock wohl als wesentlich aufgefaßt werden kann. Ungeachtet fielen hingegen die Versuche bei 15 verschiedenen Kastanienextrakten aus, die wir teils fertig in festem und flüssigem Zustaude aus Deutschland, Jugoslawien, Frankreich, Italien und U. S. A. durch die gütige Vermittlung unserer

⁷⁾ L. Meunier und A. Bonnet, Comtes Rend. 180, 2038. 1925; Journal Society Leather Trades Chemists 9, 340. 1925.

⁸⁾ Perkin und Gunell, J. Chem. Soc. 69, 1303. 1896; L. Jablonski und H. Einbeck, Collegium 1921, 188; K. Freudenberg, die Chemie der natürlichen Gerbstoffe, Berlin 1920, S. 136.

⁹⁾ H. Gnamm, die Gerbstoffe und Gerbmittel, Stuttgart 1925, S. 178.

Freunde bezogen, ferner solcher, die wir uns aus verschiedenen Hölzern und Rinden selbst bereitet haben. Einige der Präparate zeigten schwach gelbe, einige schwach lila, einige gar keine adsorptive Fluorescenz. Ein von uns selber gepflückter junger Kastanienzweig (*Castania vesca*), den wir, Holz samt Rinde, im Laboratorium mit heißem Wasser extrahierten, gab deutlich lila Fluorescenz. Nach all dem scheint es uns wahrscheinlich, daß wechselnde, auf jeden Fall geringe Mengen des lila und des gelb fluoreszierenden Stoffes je nach Alter und Varietät in Holz und Rinde der Edelkastanie enthalten sind¹⁰⁾. Bei verschiedenen Eichenextrakten des Handels fiel die Wattefluorescenz-Reaktion entweder negativ oder ganz schwach lila aus, während im Laboratorium ohne Druckerhitzung selbst extrahierte Eichenhölzer und Rinden in keinem Falle Faserfluorescenz zeigten. Es ist durchaus möglich, daß die Art der Extraktion, wie die weiter unten angeführte Erfahrung mit Fichtenholz lehrt, eine Rolle spielt. Wenn somit der Ausfall der Faserfluorescenz-Reaktion bei wässrigen Extraktten von Eichen und *Castania vesca*, die ja auch eine Eichenart ist, unsicher ist, kann doch erwähnt werden, daß alkoholische und Acetonlösungen von allen Eichen- und Kastanienpräparaten unverkennbar lila fluorescierten. Die Lösungen aus Kastanienrinde fluorescieren sogar außerordentlich stark blau bis blau-violett, aber der in der Lösung fluorescente Stoff wird von Watte nicht adsorbiert!

Es läßt sich leicht feststellen, daß der violett fluoreszierende Stoff genau lokalisiert in der sogenannten lebenden sekundären Rinde der Fichte und Lärche seinen Sitz hat. Während der äußere, tote Teil der Rinde sowohl wie das Holz dieser Bäume unter der Analysenlampe verhältnismäßig wenig fluorescieren, erstrahlt der innere, an das Cambium grenzende Teil der Rinde in wahrhaft überraschender Pracht, wenn man die äußere Rindenborke durch einen Schnitt mit dem Messer zurückklappt. Frische, zerkleinerte käufliche Rinde von Fichte und Maletto, besonders die junger Bäume, zeigt auch noch die lila Fluorescenz, die bei Maletto einen Schimmer ins Rötliche hat. Alte, lange gelagerte Rinde fluoresciert als solche nicht mehr, doch tritt bei der Extraktion immer noch die Wattefluorescenz in kaum verminderter Stärke auf.

Schon einfaches Schütteln mit kaltem Wasser löst den fluorescenten Stoff von seinem Träger ab. Die Lösung nimmt dabei, wenn nicht zuviel Gerbstoff mit gelöst wird, eine bläuliche Fluorescenz an. Noch leichter löst sich der fluorescente Stoff in warmem Alkohol und Aceton mit lila, weniger in Essigester mit gelblich-lila Fluorescenzfarbe, noch weniger in Äther. In diesen organischen Mitteln findet violette Wattefluorescenz statt. Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform nehmen ihn so gut wie gar nicht auf. In verdünnten wässrigen Lösungen (z. B. auf 1:10 000 verdünnten käuflichen Fichtenextrakten) wird der fluorescente Stoff ziemlich rasch zersetzt. Nach mehreren Tagen ist die Wattefluorescenz schon sehr stark vermindert, besonders wenn Pilzwucherungen stattfinden, doch läßt sich die Fluorescenz durch Zusatz geringer Mengen Sublimat in der Lösung weitgehend konservieren. Gegen verdünnte Säuren ist er relativ resistent, verdünnte Alkalien schädigen ihn rascher; außerordentlich rasch wird er durch saure sowohl wie alkalische Chlorkalklösungen vernichtet.

Die sekundäre Fichtenrinde sowohl wie die durch Eintauchen in die Lösungen fluorescierend gemachte Watte verlieren ihre lila Fluorescenz bei längerer Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, was man dadurch sehr schön beobachten kann, daß die den Strahlen abgewandten Teile der Präparate im Gegensatz zu den dem Licht zugekehrten beim Umwenden ihre heftige Fluorescenz beibehalten haben.

Seine auffallendste Eigenschaft ist die praktisch völlig irreversible spezifische Adsorption an alle Arten

¹⁰⁾ Auf die Unterschiedlichkeit des Ausfalls der Extraktion von Kastanienholz ist öfters hingewiesen worden. Vgl. L. Pollak, Collegium 1917, 23; M. Smalc und S. Wladika, Collegium 1921, 237; H. Gnamm, I. c. S. 134.

Cellulose, besonders an Watte¹¹⁾). Da die natürlichen Gerbstoffe, wie erwähnt, die Fluoreszenz stark behindern, muß man besonders beim Arbeiten mit konzentrierteren Gerbstofflösungen die Watte gut spülen, damit die Faserfluoreszenz in aller Schönheit erscheinen kann. Besonders in saurer Lösung tritt die Adsorption auf. Aus alkalischer Lösung findet sie überhaupt nicht statt. In die grün fluoreszierende, alkalische Lösung getauchte Watte zeigt nach wiederholtem gründlichem Spülen mit Wasser auch beim Sauermachen keine Spur einer Fluoreszenz. Spült man dagegen nicht genügend ab, und legt man dann die Watte in die Säure, so tritt die irreversible lila Fluoreszenz auf. Wolle, Seide, Haare, Hautpulver haben auch in saurer Lösung nicht die Fähigkeit, den fraglichen Stoff irreversibel festzuhalten, so daß man die Möglichkeit hat, auf diese Weise bis zu einem gewissen Grade die fluorescenten von den eigentlichen gerbenden Verbindungen zu trennen.

Ein besonderes Interesse gewinnt diese violette Fluoreszenz der Fichtenrinde noch dadurch, daß sie offenbar im nahen Zusammenhang mit der ihr völlig gleichen Fluoreszenz des ungleichbleibenden Sulfitzellstoffes steht. Wie kürzlich H. Kirmreuther, E. Schlumberger und W. Nipppe¹²⁾ in einer interessanten Arbeit mitteilen, fluoresciert ungebleichter Sulfitzellstoff in violetter Farbe, während gebleichter Zellstoff und Natronzellstoff schwach bläulich fluorescieren. Diese Autoren bestätigen auch die schon früher von uns publizierten Beobachtungen über die Fluoreszenz von Sulfitzellstoffen und deren Farbenumschlag nach Grün durch Alkali. Auch der violett fluoreszierende Zellstoff zeigt ferner beim Alkalischmachen diesen Farbenumschlag wie die violetten Adsorbate der fraglichen fluoreszierenden Fichtenrindensubstanz an der Watte. Desgleichen stimmt die Chlorkalk- und Alkaliempfindlichkeit und die Resistenz gegen Säuren bei beiden Fluorescenzen überein, und es erscheint demnach wohl verständlich, daß der alkalischem aufgeschlossene Natronzellstoff und gebleichter Sulfitzellstoff die Erscheinung nicht geben. Die genannten Autoren meinen nun: „..., daß das violette Fluoreszenzlicht des Zellstoffs von einem durch die Sulfitlauge bereits veränderten Inkrustenbestandteile ausgesandt wird. Man könnte an eine Lignosulfosäure denken, die noch nicht vollkommen aus dem Verbande mit der Cellulose abgespalten ist.“ Unsere Beobachtungen an der sekundären lebenden Fichtenrinde und die Kaltwasserextraktion des fluorescenten Stoffes aus der Rinde beweisen, daß er bereits in der Pflanze vorgebildet ist. Auch im Holze ist er vorhanden, allerdings viel fester und in einer von uns noch nicht geklärten Weise gebunden. Selbst durch Kochen des Holzes mit Wasser ist er nicht in Lösung zu bringen und erst bei der D r u c k e r h i t z u n g von völlig rindenfreien Fichtenspähnen mit der 15fachen Menge destillierten Wassers bei 120° entstehen Extrakte, welche im wesentlichen die charakteristischen Fluoreszenzercheinungen der Rindenauszüge zeigen. Die jüngst geäußerte Ansicht¹³⁾, daß die Fluoreszenz des Zellstoffes von

¹¹⁾ Von allen von uns untersuchten künstlichen fluoreszierenden Gerbstoffen zeigt nur E w o l an Watte eine stark irreversible und zwar rosa fluoreszierende Adsorption. C a r b a t a n N. u. E., die in Lösung nicht fluorescieren, verraten sich durch gelbe Wattefluoreszenz als offenbar Quebrachophlobaphene enthaltend.

¹²⁾ H. Kirmreuther, E. Schlumberger und W. Nipppe, „Über Fluoreszenzversuche an technischen Sulfitzellstoffen“. Der Papierfabrikant, 1926, Heft 7, S. 106.

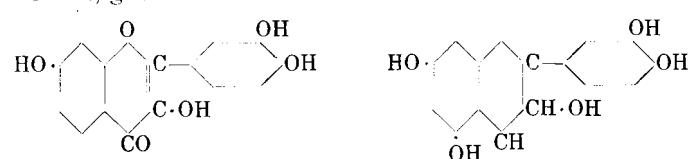
¹³⁾ C. W. Leupold, ibid. Heft 26, S. 397.

kolloidem S ch w e f e l herröhre, ist wohl indiskutabel, da nach unseren Beobachtungen weder wässrige Dispersions noch Adsorbate von kolloidem Schwefel („Sulfidal“ Heyden) an Papiermasse unter der Lampe fluorescieren.

Ob der fluorescente Stoff in der Sulfitablauge durch den Prozeß im Kocher wesentlich verändert wird, können wir noch nicht mit Bestimmtheit sagen. Rohe Zellstoffablauge sowie vergorene „Schlempe“ und besonders die für gerberische Zwecke vorbereiteten Sulfitzellstoffablauen Hansa, Saxonia, Queol, Queol D, Deka-Extrakt, Bleichdeka zeigen auf jeden Fall eine geringere „Faserfluoreszenz“ als verdünnte Fichtenrinden-Extrakte, obwohl die Fluoreszenz in den genannten wässrigen Flüssigkeiten ganz außerordentlich stark ist. Ja man kann durch länges Stehenlassen verdünnter Sulfitzellstoffablauen es soweit bringen, daß die „Faserfluoreszenz“ so gut wie ganz verschwunden, die „Flüssigkeitsfluoreszenz“ jedoch noch intensiv vorhanden ist.

Es bleibt nun noch die interessante Frage nach der Natur des fluorescenten Stoffes in Fichte-, Lärche- und Malettorinde zu klären. Daß weder ein Harz, noch die Cellulose, noch das Lignin, noch der eigentliche Gerbstoff der Träger der Erscheinung ist, haben wir bewiesen. Aber auch das Coniferin^{13a)}, das im Cambialsaft der Fichte¹⁴⁾ und z. B. auch im Spargel¹⁵⁾, ferner das Syringin (Methoxylconiferin), das sich im Flieder findet, kommen nicht in Frage. Denn wie wir feststellten, fluorescieren die Extrakte von Stengeln bzw. Zweigen letzterer Pflanzen nicht. Ferner geben die wässrigen Lösungen des Coniferins, dessen Kristalle selber wohl sehr schön lila wie unsere Adsorptionsverbindungen an Watte fluorescieren, nicht die Spur einer Faserfluoreszenz. Auch der bekannte, stark fluoreszierende Stoff der Kastanie, das Aesculin, kommt nicht in Betracht. Seine wässrigen Lösungen fluorescieren himmelblau, genau wie Tanneso, und sie zeigen merkwürdigerweise beim Alkalischmachen auch genau die auffallende Fluoreszenzverstärkung wie dieses Kunstprodukt, aber auch nicht einmal andeutungsweise Faserfluoreszenz.

Das ähnliche Verhalten der violett fluoreszierenden Substanz mit dem Fisetin, die Tatsache, daß beide mit dem Gerbstoff vergesellschaftet vorkommen — bei Quebracho im Holz, bei Fichte und Lärche in der Rinde — lassen es möglich erscheinen, daß der Träger der von uns entdeckten violetten Fluoreszenz dem Fisetin nahesteht. Wir bitten, uns die Bearbeitung dieser Frage, mit der wir beschäftigt sind, zunächst vorzubehalten. Die Untersuchung scheint in Anbetracht der nahen Verwandtschaft des Fisetins I mit dem Catechin, dem nach K. Freudenberg¹⁶⁾ die Formel II zu kommt, gewiß lohnend.



I. Fisetin.

II. Epicatechin.

Wir möchten nicht verfehlten, den deutschen Gerbextraktfabriken, die fast ausnahmslos uns durch die Überlassung von Präparaten unterstützten, ferner Prof. Schwalbe in Eberswalde, der Firma C. F. Roser in Feuerbach bei Stuttgart,

^{13a)} Wir verdanken eine Probe kristallisierten Coniferins der Liebenswürdigkeit von Prof. Schwalbe, Eberswalde.

¹⁴⁾ F. Tiemann und W. Haarmann, B. 7, 603 [1874].

¹⁵⁾ E. O. v. Lippmann, B. 18, 3335 [1885]; 25, 3221 [1892].

¹⁶⁾ K. Freudenberg, H. Fikentscher, M. Harder und O. Schmidt, A. 444, 185 [1925].

gart, Dr. Pollak in Aussig, I. A. Wilson in Milwaukee und Prof. R. Pilger vom botanischen Museum in Dahlem für mancherlei Anregung und Überlassung von Materialien herzlichst zu danken.

[A. 154.]

Über die Fluorescenz von Ölen im ultravioletten Licht.

Von Prof. Dr. FRITZ CRONER, Berlin-Schöneberg.

(Eingeg. 11. Juni 1926.)

Aus den Veröffentlichungen von van Ledden-Hulstbosch¹⁾ und L. I. Busse²⁾ ist bereits bekannt, daß Öle unter dem Einfluß von ultraviolettem Licht fluorescieren. Die Versuche der genannten Autoren waren mit Hilfe der sogenannten „Analysenlampe“ der Quarzlampengesellschaft G. m. b. H. ausgeführt worden; es ist dies bekanntlich eine Quecksilberlampe nach Art der künstlichen Höhenonne, bei der die für das Auge sichtbaren Strahlen fast ganz durch ein dunkles Glasfilter zurückgehalten werden und beinahe reine ultraviolette Strahlen hindurchtreten können.

Es erschien mir nun interessant festzustellen, ob sich diese Lampe für die analytische Öluntersuchung, resp. innerhalb welcher Grenzen gebrauchen läßt. Die Gesellschaft stellte mir eine solche Lampe für einige Versuche in liebenswürdiger Weise zur Verfügung.

Die ersten Versuche wurden mit Ölproben angestellt, die sich in Form von Flecken auf Papier befanden und schon von der Gesellschaft angefertigt waren. Ich habe hier folgendes gefunden:

Vaselinfleck leuchtet deutlich hellblau.

Leinölfleck leuchtet sehr schwach.

Maschinenöl I (unbekannter Zusammensetzung) Fleck leuchtet gelblich.

Maschinenöl II (unbekannter Zusammensetzung, wahrscheinlich stark mineralölhaltig), Fleck leuchtet blau,

Rüböl, fast gar nicht,

Erdnußöl, dgl.

Lanolin leuchtet schwach bläulich.

Viel interessanter waren aber die Versuche, die mit den pflanzlichen Ölen selbst angestellt wurden, wobei ich darauf Wert legte zu ermitteln, ob eine vorherige Erhitzung auf die Fluorescenz eine Wirkung ausübt.

Benutzt wurde Soya-, Rüb- und Sesamöl. Die Öle befanden sich in offenen Petrischalen.

Soyaöl roh fluorescierte an der Oberfläche blau, die Flüssigkeit selbst hatte einen gelbgrünen Reflex.

Soyaöl auf 70° vorerhitzt zeigte das gleiche Verhalten,

auf 150° vorerhitzt fluorescierte etwas dunkler,

auf 200° vorerhitzt fluorescierte wesentlich dunkler.

Rüböl, roh, fluorescierte an der Oberfläche graublau, die Flüssigkeit selbst zeigte kanariengelben Reflex.

Rüböl, auf 70 und 150° vorerhitzt, zeigte gleiches Verhalten,

auf 200° vorerhitzt himmelblaue Fluorescenz.

Sesamöl roh und auf 70° erhitzt, hatte hellgraue Fluorescenz und einen wasserblauen Reflex,

auf 150° vorerhitzt dunkler blau,

auf 200° vorerhitzt dunkelblau.

Ein Gemisch mehrerer oben genannter Öle ergab eine unklare Mischfarbe.

Petroleum (Handelsware) gab eine tiefblaue Farbe.

Fügte man Petroleum einem der genannten Pflanzen-

rohöle zu, so machte sich ein Zusatz von einigen Prozent nur sehr schwach geltend. Fügte man aber etwa 25% zu, so trat die tiefblaue Petroleumfluorescenz deutlich in Erscheinung.

Wenn man aus diesen Versuchen Schlüsse ziehen will, so kann man folgendes sagen:

1. Im ultravioletten Licht zeigen die verschiedenen Öle, in unbedeckten Schalen dem Licht ausgesetzt, teils eine charakteristische Fluorescenz an der Oberfläche, teils eine sehr eigenartige Färbung der Flüssigkeit selbst.

2. Dunkle blaue Fluorescenz an der Oberfläche deutet auf Erhitzung auf Temperatur über 150° oder

3. auf ein Gemisch von pflanzlichem (vielleicht auch tierischem Öl) mit Mineralöl.

4. Eine unklare Mischfarbe deutet auf ein Gemisch verschiedener vegetabilischer oder animalischer Öle.

Ich behalte mir vor, diese Untersuchungen zu ergänzen, glaube aber schon jetzt den Schluß ziehen zu können, daß die Anwendung der ultravioletten Strahlen bei der Analyse von Fetten und Ölen noch eine wichtige Ergänzung in der chemischen Analyse bilden wird. [A. 155.]

Zur Nomenklatur der Holzverkohlungs-erzeugnisse.

Von Dr. G. BUGGE, Konstanz.

(Eingeg. 23. Mai 1926.)

H. Mallison hat in seiner Schrift: „Teer, Pech, Bitumen und Asphalt“ (Halle 1926) den verdienstvollen Versuch gemacht, in das Durcheinander von Benennungen auf dem Gebiete der bituminösen Stoffe, der Teere und Peche, etwas Ordnung zu bringen. Die Holzverkohlungs-industrie ist nicht unmittelbar an der um die Bedeutung des Wortes „Bitumen“ entbrannten Streitfrage beteiligt *). Dagegen interessiert sie die Frage der Benennung derjenigen ihrer Produkte, die man als Teere und Peche bezeichnet. Es sei daher im folgenden erlaubt, als Beitrag zu den Bestrebungen, eine einheitliche Benennung der erwähnten Erzeugnisse herbeizuführen, einige Bemerkungen zu diesem Thema zu machen.

Im Einklang mit Mallison wird man die künstlich durch zersetzende Destillation organischer Naturstoffe gewonnenen Teere und Peche stets nach dem Ausgangsprodukt bezeichnen, also beim Holzteer von Laubholztee oder Nadelholztee sprechen. Für letzteren ist auch die Bezeichnung Kienteer üblich. Will man die Holzteere nach dem Arbeitsverfahren einteilen, durch das sie erhalten werden, so wird man entweder von Absatztee oder von Blasenteer reden, je nachdem, ob es sich um den bei der Verkohlung des Holzes durch Absetzenlassen des flüssigen Destillationsproduktes erhaltenen Teer, oder um den bei der Destillation des rohen Holzessigs als Rückstand hinterbleibenden Teer handelt. Am zweckmäßigsten charakterisiert man Holzteer nach dem Verkohlungsapparat, der zu seiner Gewinnung verwendet wurde, also z. B. als Meiler-, Gruben-, Ofen- bzw. Retorten- oder Holzgeneratorteer¹⁾. Will man in der Kennzeichnung einer Teersorte noch weiter gehen, so wird man gleichzeitig dabei noch zum Ausdruck bringen, ob es sich um einen Laub- oder Nadelholztee handelt.

Die bei der Destillation von Holzteer erhaltenen Teerdestillate sind in Übereinstimmung mit den Mallisonschen Vorschlägen als Holzteeröle, die Destillations-

*) S. auch Z. ang. Ch. 39, 684 [1926].

¹⁾ In dem Mallison schen Schema wird nur ein aus Braunkohle erhaltenen Generatorteer erwähnt.