

## Zum gegenwärtigen Stand der naturwissenschaftlichen Bilduntersuchung.

Von Geh. Rat Prof. Dr. A. EIBNER, Techn. Hochschule München.

(Eingeg. 18. Januar 1932.)

Inhalt: I. Mikrochemischer Nachweis der Farbstoffe. II. Mikrochemischer Nachweis der Bindemittel. III. Bilduntersuchung im Ultraviolett der Hanauer Analysenquarzlampe.

### Einleitung.

Auf dem internationalen Kunstkongreß in Rom 1930 hielt ich einen Vortrag, betitelt: „Zum gegenwärtigen Stand der mikrochemischen Untersuchung von Wand- und Tafelgemälden<sup>1)</sup>.“ Der Hauptinhalt ist in folgendem Schlußsatz zusammengefaßt:

„Der Zweck der mikroskopischen Bilduntersuchung ist nicht nur, zum Nachweis von Übermalungen, Restaurierungen und Fälschungen beizutragen, sondern auch zur Kenntnis der stofflichen Herstellungsart der Werke und der Änderungen hieran im Laufe der Jahrhunderte, um die beste aufzufinden. Zu diesem Zweck sind beim Wand- und Tafelbild die Grundierungen in den Untersuchungsgang einzubeziehen. Wie weit man von der Lösung der Gesamtfrage noch entfernt ist, ergibt der Umstand, daß noch darauf verwiesen werden muß, daß bei diesen Untersuchungen die Feststellung der Bindemittel die Hauptrolle spielt, nicht jene der Farbstoffe.“

Diese aus Arbeiten der Versuchsanstalt in München über das Öltrocknen<sup>2)</sup> und aus der werkstofflichen Entwicklung der Tafelmalerei<sup>3)</sup> gezogene erweiterte Auffassung des Problems Ölbild wird im folgenden der Beurteilung unterstellt:

Das Gesamtgebiet der in Rom gehaltenen 42 Vorträge, worunter zehn werkstofflichen Inhaltes, wurde in Untergruppen geteilt und in Kommissionen behandelt. Keine dieser Kommissionen bezeichnete das ihr zugefallene Gebiet als durchforscht. Als Ursache wurde die noch mangelhaft wirkende Zusammenarbeit der kunstwissenschaftlichen und naturwissenschaftlichen Sachverständigen bezeichnet. Einer der Beschlüsse dieses Kongresses lautet daher, es seien kooperativ arbeitende nationale Forschungsgruppen, zusammengesetzt aus kunstwissenschaftlichen und naturwissenschaftlichen Experten, zu schaffen und deren Ergebnisse auf dem nächsten Kongreß auszutauschen.

Das Schlagwort „Kooperation“, unter dem der Kongreß in Rom 1930 stand, hat einen Zustand zwischen Naturwissenschaft und Kunstwissenschaft, ausübender Kunst und Handwerk aufgezeigt, der seit Jahrhunderten besteht und den man im Laufe der letzten hundert Jahre zuerst in England, dann in Deutschland mit unzulänglichen Mitteln und ohne pädagogisches Ziel zu beseitigen versuchte. Die Arbeiten von Pettenkofer, A. W. Keim, E. von Raehlmann, W. Ostwald auf diesem Gebiet, die Gründung der Gesellschaft für rationelles Malverfahren, der Technischen Versuchsanstalt für Malerei, des Fachblattes „Technische Mitteilungen für Malerei“ und der Versuchsanstalt für Maltechnik in München kennzeichnen den Weg dieser Versuche zur Schaffung werkstofflich rationaler Malverfahren in Bayern. Die seither abgehaltenen Kunstkongresse zeigen Ansteigen des Interesses an der werkstofflichen Behandlung kunstwissenschaftlicher Probleme. Auf dem Kongreß in München 1909 fand nur ein werkstofflicher Vortrag statt: Gasparetz: „Mikrochemische Bilduntersuchung.“ Der Kongreß in Rom 1911 brachte schon drei derartige Vorträge: E. Berger: „Zur Technik der pompejanischen Wandmalerei“, O. Bakenhus: „Über Zinnober“, A. Eibner: „Die zerstörende Wirkung des Zinkweiß auf Buntfarben“. Auf dem Kongreß in Rom 1930 wurden, wie erwähnt, zehn werkstoffliche Vorträge gehalten.

Internationale Bedeutung erlangte die Forschung über Malmaterialien und Malweisen, als in Amerika durch A. Gardner das Bureau of Standards für Anstrichstoffe und An-

strichverfahren entstand. Diese Gründung veranlaßte nach dem Kriege in Deutschland die Organisation der Materialprüfungen der Technik in einer Reihe von Ausschüssen, wovon einer die Anstrichstoffe behandelt. Von diesem ging im Jahre 1926 die Gründung des Fachausschusses für Anstrichtechnik beim Verein Deutscher Ingenieure aus, nachmals unter Mitwirkung des Vereins deutscher Chemiker. In der Gründungssitzung wurde davon ausgegangen, daß auf diesem Gebiete die Forschung stark zurückgeblieben war und daher erneut einzusetzen habe. Zahl, Art und Verschiedenheit der zu berücksichtigenden Aufgaben kennzeichnete auf dieser Sitzung der Direktor des Materialprüfungsamtes Berlin-Dahlem, Prof. Memmler, mit den Worten: „Ein einzelner Kopf faßt es nicht, was hier zu schaffen ist.“ Die damals gegründete wissenschaftliche Arbeitsgruppe des Fachausschusses bestand ursprünglich aus acht Spezialforschern mit ebenso vielen Aufgaben. Ölbilderkunde und Anstrichtechnik werden also erst dann einwandfrei arbeiten, wenn die Ölforschung beendet ist. In Deutschland besteht seit dem Jahre 1925 die Zentralstelle für Öl- und Fettforschung. Sie hat die Sichtung und Förderung der Untersuchungsmethoden übernommen. Die für die Bilderkunde zu leistende Arbeit ist vom Naturforscher nur in Zusammenarbeit mit dem Kunstwissenschaftler und Maler sachgemäß durchführbar. Die folgenden Mitteilungen bilden Ergänzungen zum Buche des Verfassers: Entwicklung und Werkstoffe der Tafelmalerei; München 1928.

Anstrichtechnik und Malerei haben seit den Urzeiten Farben und Bindemittel aus allen drei Naturreichen zusammengetragen und miteinander verwendet. Die Bilderkunde verlangt also Bestimmung und Qualifikation aller Farbstoffe und sämtlicher Bindemittel; die Kenntnis des Verhaltens beider in Mischung miteinander und jene der möglichen üblen Folgen auf die Erhaltung der Werke. Sie verlangt die Kenntnis der Trockenvorgänge sämtlicher Bindemittel und deren Folgen für den Bildbestand. Sie bedient sich dabei der Mikroskopie, Mikrochemie, des Röntgenverfahrens und des Ultravioletts. Die Bilderkunde verlangt also eingehende Kenntnisse des Bearbeiters auch in Strahlenkunde; aber auch in optischer Farbenlehre und in Kunstwissenschaft. Die Zahl der hier zu stellenden Anforderungen macht also Arbeitsteilung schon unter den naturwissenschaftlichen Sachverständigen nötig.

In der Versuchsanstalt in München wurde die hier lösbare Teilarbeit in Anlehnung an die Arbeiten von Raehlmann, Gasparetz und W. Ostwald am Gegenstand campanische Wandmalerei begonnen und auf die Entwicklung dieser aus der Vorzeit sowie auf die mittelalterliche und spätere Wandmalerei ausgedehnt<sup>4)</sup>. Für die campanische Wandmalerei ergab sich, daß sie ein von der Technik der einfarbigen Wandfelder abhängiges gemischtes Fresco-Secco-Verfahren ist. Es wurde weiter gefunden, daß die Enkaustik nicht griechischen Ursprungs ist, sondern ägyptischen. Ein im Museum für ägyptische Kleinkunst in München befindliches bemaltes Steinrelief aus dem alten Reich zeigt einen Wiesengrund. Der Farbstoff ist hier Malachit, das Bindemittel Bienenwachs. Es wurde u. d. M. durch die Ringwallprobe nachgewiesen. Durch Einwirkung von Chloroform auf die Farbpaste, evtl. unter Anwendung der Mikroflamme, trennt sich das Bindemittel vom Farbstoff und umgibt das Korn mit einem dicken Ring, der später kristallin erstarrt (Abb. 1 und 2). Dieser Mikronachweis auf Enkaustik und Gnosis hat sich weiter an dem Pfeiler vom Grabmal des Sethos im Berliner Ägyptischen Museum, dann an

<sup>1)</sup> „Mouseion“, Organe de l'Office Internationale des Musées, Paris 1931, Nr. 13—14, S. 70, und Techn. Mitt. f. Malerei 1931, Heft 19—22. <sup>2)</sup> A. Eibner, Über fette Öle, München 1922.

<sup>3)</sup> A. Eibner, Entwicklung und Werkstoffe der Tafelmalerei, München 1928.

<sup>4)</sup> A. Eibner, Entwicklung und Werkstoffe der Wandmalerei, München 1926.

Farben auf Marmor von athenischen Tempeln und an Fajumbildern bewahrt. Später ergab sich an den Wandmalereien der ehemaligen Kaiserpfalz in Forchheim und im Wenzelsaal des Rathauses in Würzburg Gelegenheit, älteste deutsche Käsekalkmalereien nachzuweisen<sup>5)</sup>. Das Casein wurde mit Alkali ausgezogen, mit Säure gefällt und durch die Schwefel-, Stickstoff- und Phosphorsäurereaktion identifiziert.



Abb. 1. Mikroskopischer Nachweis von Wachs in einem alt-ägyptischen bemalten Steinrelief. Ringwallbildung von Wachs. Vergr. 30fach.

Um die an Wandmalereien gemachten Erfahrungen auf Tafelbilder ausdehnen zu können, trat ich mit dem Kustos der alten Pinakothek in München, Herrn Kunstmaler Sessig, und später mit Hauptkonservator Prof. Dr. Gräff in Verbindung. Die in Rom im Jahre 1930 betonte Kooperation begann also in München schon vor mehr als zwanzig Jahren. Vor einiger Zeit führte sie zu dem Entschluß, die werkstoffliche Bilduntersuchung durch Verwendung der letzten Erfahrungen der mikrochemischen Forschung durch Emich<sup>6)</sup>, Feigl<sup>7)</sup> und Pregl<sup>8)</sup> zu ver-



Abb. 2. Nachweis der kristallinen Beschaffenheit des Waxes von Abb. 1. Vergr. 55fach.

vollkommen. Der Absolvant der chemischen Abteilung der T. H. M. Heinz Hetterich erhielt durch Prof. Gräff Einführung in die Bilderkunde und wurde sodann veranlaßt, bei Hofrat Emich in Graz und Dr. Feigl in Wien Kurse in Mikrochemie zu nehmen.

<sup>5)</sup> H. Kehrner, Alte Wandgemälde in dem Schlosse, jetzigen Rentamtsgebäude in Forchheim.

<sup>6)</sup> Fr. Emich, Mikrochemisches Praktikum, München 1924.

<sup>7)</sup> Fr. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktion, Leipzig 1931.

<sup>8)</sup> Fr. Pregl, Die qualitative organische Mikroanalyse, Berlin 1931.

Die erworbenen Kenntnisse wurden auf die mikrochemische Tafelbilduntersuchung angewandt. Die Untersuchungsobjekte stellte Geheimrat Doernhöffer, Direktor der Zentralgemäldegalerie in München, zur Verfügung. Die Ergebnisse wurden erstmals in der Dissertation Hetterichs zusammengefaßt, die in der Versuchsanstalt ausgeführt wurde<sup>9)</sup>.

Wegen Raummangels und weil hier über neueste Erfahrungen zu berichten ist, kann auf die Ergebnisse dieser Arbeit nicht ausführlich eingegangen werden. Die Verbesserung, welche durch Aufnahme der Verfahren von Emich, Feigl und anderen Mikrochemikern bei der Bilduntersuchung erzielbar war, bezieht sich auf die anorganischen Farbstoffe, nicht auf die Bindemittel.

#### I. Mikrochemischer Nachweis der Farbstoffe.

Das Prinzip, wonach die Mikrochemie der Ionen im letzten Jahrzehnt auch für die Bilderkunde entscheidend erfolgreich wirkte, ist die Vergrößerung der Menge des zu bestimmenden Ions durch Bildung möglichst großer, stark gefärbter und durch charakteristische Kristallformen ausgezeichnete Komplexverbindungen, um die Erfassungsgrenze möglichst zu erweitern.

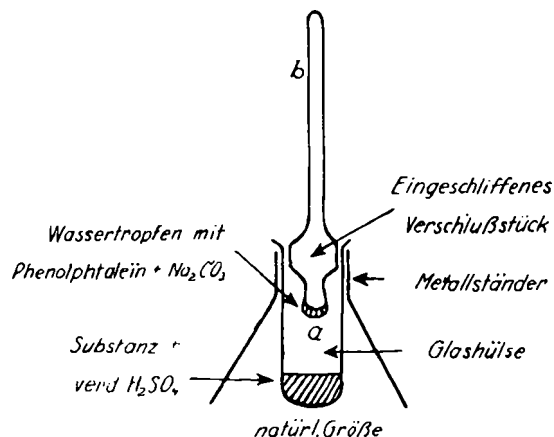


Abb. 3.

Mikrochemischer Nachweis der Kohlensäure nach Fr. Leige.

Es gelang, diese in mehreren Fällen unter  $1\gamma$  zu bringen. Dadurch ist die Gefahr, von wertvollen Bildern zuviel an Farbe zu verbrauchen, beseitigt. Einen wichtigen Teil der Untersuchung bildet die Vorbereitung der Proben zur eigentlichen Farbuntersuchung durch Entfernung der Bindemittel. Einzelbeschreibung der Verfahren muß hier wegfallen. Doch soll auf einen eleganten Nachweis von Kohlensäure in Bleiweiß, Malachit, Azurit, Kreide od. dgl. nach F. Feigl<sup>10)</sup> verwiesen werden. Er beruht auf der Umsetzung zwischen Carbonaten aus  $\text{CO}_2$  zu Bicarbonat. Durch einen Indikator (Phenolphthalein) wurde dieser Übergang zu einer sehr scharfen Farbenreaktion ausgestaltet. In das zylindrische Gefäß a (Abb. 3) gibt man einige Körnchen der zu untersuchenden Substanz mit drei Tropfen 2 n-Schwefelsäure, verschließt schnell mit dem Aufsatz b, an dessen Glas- kugel man kurz vorher einen Tropfen des frisch hergestellten Reagens, einer Mischung von  $1\text{ cm}^3 \frac{1}{10} \text{ Na}_2\text{CO}_3$  und  $2\text{ cm}^3$  0,5%iger Phenolphthaleinlösung, gebracht hat. Die Entfärbung des Phenolphthaleins tritt rasch ein. Dadurch ist der Kohlensäurenachweis erbracht. Diese Re-

<sup>9)</sup> H. Hetterich, Zum Stand und zur künftigen Entwicklung der mikrochemischen Bilduntersuchung, Diss. München 1931. — Über Anwendung mikrochemischer Methoden bei der Pigmentuntersuchung von Gemälden, Emich-Festschrift 1930, S. 152. — Über mikrochemische Bilduntersuchung; Mikrochemie, N. F., Bd. IV, Lieferung 1—3, S. 27, 1931. Über einen Mikroextraktionsapparat, ebenda S. 379, 1931.

<sup>10)</sup> F. Feigl, Mikrochemie, Jahrg. VIII, Lief. 2, S. 130.

aktion dient auch zum Nachweis von natürlichem Ultramarin, weil dieser akzessorisch Kalkspat enthält. Die Erfassungsgrenze ist  $4 \gamma \text{ CO}_2$ . Hier stört der entstehende Schwefelwasserstoff. Feigl führte eine Abänderung des Verfahrens ein, die das Auftreten von  $\text{SH}_2$  verhütet. Man gibt zur Stoffprobe vor der Säurezugabe etwa zwei Tropfen neutrales  $\text{H}_2\text{O}_2$ , das Sulfate liefert.

Ein außerordentlich scharfer Nachweis von Kieselsäure stammt von Fr. Oberhauser und J. Schormüller<sup>11)</sup>. Er beruht auf der Bildung einer komplexen Kiesel-Molybdänsäure, die durch alkalische Stannochloridlösung zu einer niederen Oxydationsstufe der Molybdänsäure reduziert wird, die intensiv blau gefärbt ist. Die Empfindlichkeit ist 1:100 000.

Über die Bilderkunde hinausgehend, besteht lebhaftes Interesse für mikrochemische Methoden zum Nachweis sämtlicher in der Mal-, Druck- und Anstrichtechnik und Lackiererei verwendeten organischen Farben. Sie sind noch nicht durchgebildet<sup>12)</sup>. Für Tafelbilduntersuchung reichen die bisher bekannten chemischen und spektroskopischen Verfahren zum Nachweis von Krapplack, Carmin, Indigo aus. Der Nachweis von Gelb-, Grün- und Braunlacken ist noch unvollständig. Über Farbstoffnachweise im Ultraviolett siehe im III. Teil dieses Aufsatzes.

## II. Mikrochemischer Nachweis der Bindemittel.

Hier liegt der schwierigste Teil der werkstofflichen Tafelbilduntersuchung. Die Arbeiten von Emich, Feigl und Pregl haben auch hier fördernd, aber noch nicht entscheidend gewirkt. Daß der Wachsnachweis

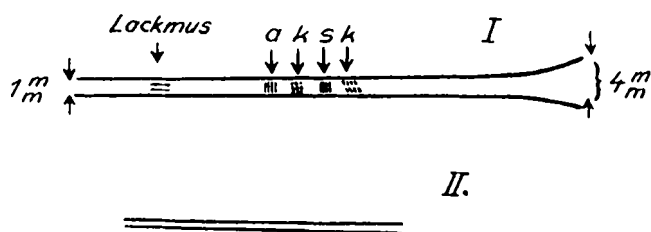


Abb. 4.

Mikrochemischer Nachweis von Stickstoff nach Fr. Emich.

keine Schwierigkeiten mehr macht, wurde erwähnt. Dagegen fehlen einfache und scharfe Mikroreaktionen zur Unterscheidung von tierischem Leim, Eiweiß und Casein, obwohl der Mikronachweis von Stickstoff nach Emich wertvoll wurde. Er beruht auf der Umwandlung des Eiweißstickstoffes beim Glühen mit Kalk in Ammoniak<sup>13)</sup>.

Die Ausführung erfolgt nach Abb. 4. In die Capillare wird durch das weite Ende ein Asbestpfropfen (a) eingeführt und durch Anglühen befestigt. Hierauf wird eine Schicht luftgefallenen Kalkes (K) nachgefüllt. (S) ist die Substanzmischung mit Kalk. Zuletzt wird noch eine Schicht Kalk (K') gegeben. Von der anderen Seite der Röhre schiebt man einen schmalen Streifen rotes Lackmuspapier ein. Das Erhitzen beginnt vom weiten Ende der Röhre her unter Zuschmelzen und vorsichtigem Erhitzen bis zur Substanz. Ist sie stickstoffhaltig, so bläut sich das Lackmuspapier intensiv. Auf diese Weise sind noch  $0,1 \gamma$  Ammoniak nachweisbar, kein Eiweißstoff entgeht dieser Prüfung. Bei Stoffen, die den Stickstoff an Sauerstoff gebunden haben, wie Nitrocellulose u. a., wird nach Zenghelis<sup>14)</sup> der Substanz Kalkmischung Kupferpulver zugesetzt.

<sup>11)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 178, 381 [1929].

<sup>12)</sup> H. Wolff u. W. Toeldte, Zur Fluoreszenz der Farblacke, Farben-Ztg. 32, 80 [1926].

<sup>13)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 54, 498 [1915].

<sup>14)</sup> Ebenda 62, 155 [1923].

Schwefel im Eiweiß wird nach dem Verfahren von E. Grünsteidl<sup>15)</sup> nachgewiesen, das auf der Überführung des Schwefels mittels NaOH in Sulfid und auf Zusatz von CNK in Rhodanid und dem Nachweis als Eisenrhodanid beruht. Die Empfindlichkeit liegt bei  $5 \gamma$  Schwefel. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Phosphor in Caseinen kann der Rhodanidnachweis durch Bildung komplexer Eisenverbindungen Störung erleiden. In solchen Fällen geht man nur bis zur Bildung von Schwefelalkali und Rhodanid und führt den Schwefelnachweis mittels der Jodazidreaktion nach F. Feigl<sup>16)</sup>.

Nachweis von Leim, Eiweiß und Casein in Mischung kommt bei Ölbildern nicht in Frage. Ersterer befindet sich bei Holz- und Leinwandbildern stets in der Grundierung, das Eiweiß in der Untermalung (Tempera). Casein kommt auf dem gleichen Bild mit Eiweiß kaum vor. Es ist hauptsächlich Bindemittel für Wandmalerei. Hier erkennt man die Notwendigkeit, daß Naturforscher sich maltechnische Kenntnisse aneignen. Sie führten schon Raehlmann zur schichtenweisen Bilduntersuchung auf mikroskopischem Wege. Dieser folgt bei Leinwandbildern die Trennung der Grundierschicht von der Bildschicht durch Quellung in Wasser. Hierzu verwendet man Stückchen der gefalteten Bildenden. Der Leimnachweis erfolgt in der wässrigen Lösung (Unterscheidung von Leim- und Ölgrund).

Der schwerste Teil der Ölbilduntersuchung ist die Unterscheidung von Öl- und Harzbindemittel. Beide sind hier im Filmzustand vorhanden, d. h. in einer Form, die nicht mehr die Reaktionen der frischen Öle und Harze liefert. Die Gegenwart von Ölbindemittel ist durch die Acroleinreaktion und durch die Entstehung der braunen Alkaliseifen der Ölfilme nachweisbar. Sie genügt jedoch nicht, um nachzuweisen, ob ein Bild nur mit Leinölfarben gemalt ist, oder auch mit Mohnölfarben. Zur Zeit gibt es keine makrochemischen Unterscheidungsreaktionen beider Öle im Filmzustand; noch weniger eine mikrochemische. Ferner gibt es noch keine Mikromethode zur Unterscheidung von Mastix, Dammar, Bernstein, Copalen nebeneinander und in Mischung mit verfälschten Ölen. Der Umstand, daß man durch Nachweis von Farbstoffen, deren Entstehungszeit nach jener des Bildes liegt, auf dem sie gefunden wurden, die Vornahme von Verfälschungen und Fälschungen feststellen kann, fördert die wichtigere Aufgabe nicht, aus Art und Verwendung der Bindemittel jene Schlüsse auf die Herstellungsart der alten gut erhaltenen Bilder zu ziehen, die zur Wiedereinführung werkstofflicher rationaler Malweisen führen soll. Zukunftsaufgabe ist hiernach u. a. die Feststellung, mit welchen Bindemitteln die Bilder der Van Eyck gemalt sind. A. P. Laurie<sup>17)</sup> zeigt hier die Nützlichkeit der Untersuchung unvollendeter Bilder, weil dort die Untermalung zutage liegt. Das von Vasari im Jahre 1550 angeschnittene Problem der Van-Eyck-Technik blieb 380 Jahre ungelöst, weil die werkstoffliche Bilduntersuchung beim Gegenstand Bindemittel keine entscheidenden Fortschritte machte. Dank der jetzigen Ausbildung der Mikrochemie kann an die Lösung gegangen werden.

Nachfolgend wird an einem Beispiel gezeigt, was bei zureichendem Kenntnis des Aufbaues alter Bilder und farbig gefaßter Statuen schon jetzt über die Bindemittel der einzelnen Schichten gesagt werden kann. Der Gegenstand der Untersuchung war eine farbige Madonnen-

<sup>15)</sup> Ebenda 77, 283 [1929].

<sup>16)</sup> Ebenda 74, 869 [1928]. Mikrochemie VIII, 10 [1929].

<sup>17)</sup> A. P. Laurie, The Painters Methods and Materials, London 1926.

statue aus 1620 mit blauem Umhang und rotem Gewand. Das Ergebnis der systematischen Untersuchung von der Grundierung bis zum Schlußfirnis auf Farbstoffe und Bindemittel der einzelnen Schichten durch H. Hett-  
rich zeigt für die blaue Farbe Abb. 5.

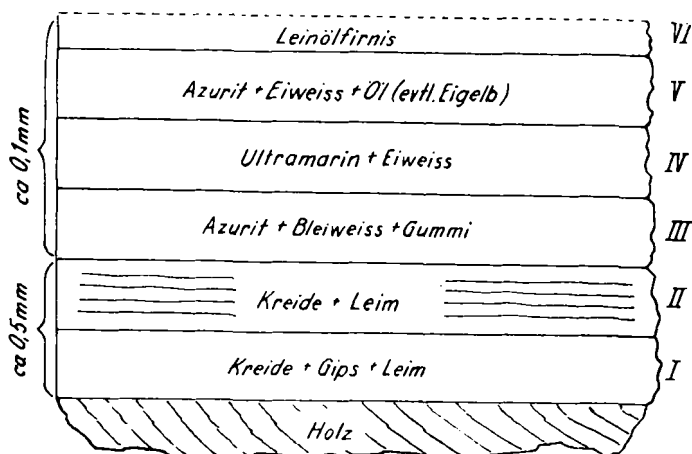


Abb. 5.

Schematische Darstellung der Ergebnisse der schichtenweisen mikrochemischen Untersuchung der Bemalung einer Holzstatue.

### III. Bilduntersuchung im Ultraviolett der Hanauer Analysenquarzlampe.

Das Filter der Analysenlampe läßt die Strahlen von den Wellenlängen 4000 bis 3000 Å. E. durch. Der Hauptanteil entfällt auf die Linie 3660 Å. E. Alle unter dieser Lampe auftretenden Erscheinungen beziehen sich also nur auf dieses Strahlengebiet. Zum Verständnis der hier bei Farben und Bindemitteln auftretenden Erscheinungen wird man fragen, in welcher Weise die im natürlichen Licht auftretenden Fälle von Brechung, Reflexion und Absorption sich im U. V. auswirken. Sie sind Funktionen der hier stark verkürzten Wellenlängen und erhöhten Geschwindigkeit. Hieraus wird sich geringere Durchsichtigkeit von Stoffen mit hohen Brechungsindizes und von kolloiddispersen im U. V. ergeben, also Zunahme der diffusen Reflexion.

Über die analytische Bedeutung des U. V. gibt das Buch von P. W. D a n c k w o r t t: Lumineszenzanalyse, 2. Auflage, 1929, Aufschluß. Die neuesten Feststellungen lassen noch größeren Umfang der Anwendbarkeit erwarten. Der Inhalt der letzten Veröffentlichung der Versuchsanstalt über diesen Gegenstand<sup>19)</sup> kann hier nur gestreift werden. Das Wesentliche ist folgendes: Zum Nachweis anorganischer Farben sind U. V.-Strahlen weder nötig noch allgemein geeignet, weil sie alle jene Wellen auslöschen, die zu den eigenen komplementär sind, also jene des langwelligen oder warmen Farbenhalbes von 8000 bis 4000 Å. E. Diese Töne erscheinen unter der Analysenlampe also schwarz. Besonders wertvoll wurde das U. V.-Licht für die Bilderkunde und Anstrichtechnik deshalb, weil es wie keine andere Lichtquelle zwischen den einzelnen weißen Farben scharfe Unterscheidung ermöglicht. Bilderkenner und Farbentechniker empfinden es als höchst angenehm, daß unter der Analysenlampe das Zinkweiß vom Bleiweiß, Lithopon und Titanweiß auch als Ölfarbe einwandfrei unterscheidbar ist, weil Zinkweiß das U. V. in brilliant kanariengelbes Licht von etwa 5500 Å. E. verwandelt (R o b l). Noch auffallender verhalten sich das geglühte Schwefelzink und einige natürliche Blenden. Während die gewöhnlichen grauen

Zinkblenden im U. V. dunkel erscheinen, luminescieren rein gelbe Blenden stark goldgelb bis braun. Blende von S a n t a n d e r.) In der Versuchsanstalt fand ferner Dr. Sch ü p p e n, daß reinstes künstliches, geglühtes Zinksulfid grün luminesciert. Ein anderes Präparat weist zwei Lumineszenzen auf, eine primäre rote und eine sekundäre grüne. Diese Erscheinung reiht sich dem bekannten Verhalten von Fluoriten, Calciten an, verschiedene Lumineszenzfärbungen aufzuweisen, ohne damit identisch zu sein. Die Erklärungen stehen noch aus. Für die Analyse der Handelslithopone können diese Feststellungen wertvoll werden.

Der Wert der U. V.-Strahlen für die Farbenfeststellung allein wird nicht mehr überschätzt werden, wenn man entfirniste Bilder in diesem Licht betrachtet hat. Es fehlen die roten bis gelben Töne fast völlig, wenn nicht in Einzelfällen Transformation auftritt. Fast unverändert erscheinen nur die grünen, blauen und violetten. Zinkweiß leuchtet kanariengelb; Bleiweiß im Pulver hellgrauviolett oder beigefarbig (B e u t e l). Lithopon je nach Siegel in von Weiß verschiedenen Tönstufen bis zum Dunkelviolett, weil das Schwefelbarium völlig absorbiert. Reines Titanweiß erscheint kohlschwarz. Diese Farberscheinungen kommen den trockenen Farben zu. Von den organischen Farben leuchten im U. V. die im Tageslicht fluoreszierenden. Man nennt diese Erscheinung Lumineszenz zum Unterschied von der Fluoreszenz und Phosphoreszenz<sup>20)</sup>. Die Zusammenhänge zwischen Fluoreszenz im Tageslicht und Lumineszenz im U. V. erscheinen einfacher als jene zwischen Phosphoreszenz im natürlichen Licht und im U. V. neben der Lumineszenz. Vorauszusehen war, daß alle als fluoreszierend bekannten Stoffe im U. V. luminescieren würden. Hiernach wurden folgende Versuche angestellt: 17 Jahre alte Aufstriche von Künstlerölfarben verschiedener Firmen, worunter auch organische, wurden im U. V. beobachtet. Alle als Wurzelkrapp oder Rosakrapplack, Madderlack bezeichneten Farben luminescierten prachtvoll feuerrot. Sie enthielten also Purpurinlack, der auch chemisch nachweisbar war. Alle als Krapp- oder Alizarinlack hochrot bezeichneten Farben erschienen dunkel bis schwarz. Nur Alizarinlack rosa synthetisch leuchtete mattviolett; vielleicht deshalb, weil das  $Al_2O_3$  rotgelb luminesciert. Alle als Carmin, Florentinerlack bezeichneten Farben absorbieren das U. V. vollkommen. Auf alten Bildern kann man also im U. V. zwischen Alizarinlack und Carmin einerseits und Purpurinlack fehlerfrei unterscheiden. Neben den Fluoreszenzen, Eosinen, Rhodaninen fluoresciert eine größere Anzahl von Teerfarben. Zur Zeit werden die Pigmentteerfarben für Buntdruck, Tapetenfabrikation, Anstrich und Lackiererei auf Lumineszenz im U. V. geprüft, um neue luminescente Komplexe zu entdecken. Einer derselben ist das Xanthon im echten Indischgelb. Dieses leuchtet im U. V. intensiv goldgelb; die freie Euxanthonsäure dunkelrot. Ein weiterer derartiger Komplex ist das Indandion im symm. Chinophthalon<sup>20)</sup>. Dieses leuchtet im U. V. intensiv goldgelb. Aber auch das asymm. Chinophthalon (Phthalidderivat) luminesciert, jedoch intensiv grüngelb.

Die Analysenlampe weist hier sogar Konstitutionsunterschiede nach.

Der Hauptwert des U. V.-Lichtes für Malerei und Anstrich liegt nicht etwa in besserer Identifizierbarkeit

<sup>19)</sup> P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, Berlin 1928. H. Kaufmann, Methoden zur Untersuchung von Fluoreszenzercheinungen.

<sup>20)</sup> A. Eibner u. H. Merkel, Zur Konstitution des Chinophthalons, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 3006 [1905].

<sup>18)</sup> A. Eibner, Über Lichtwirkungen auf Malerfarbstoffe VII. Die Lumineszenzforschung im Dienste der Bilderkunde und Anstrichtechnik. Chem.-Ztg. 1931, 593, 614, 655.

der Farben als durch die mikrochemische Analyse, sondern im Nachweis der Bindemittel. Untersuchungen von K. Schmidinger und H. Wolff haben diesen fast unerschöpflichen Gegenstand erschlossen, wenn auch nicht in dem Sinne, daß jedem der zahlreichen Farbenbindemittel eine andere farbig scharf begrenzte Lumineszenz zukäme. Es handelt sich mehr um Gruppenreaktionen.

Ehe auf diesen Gegenstand eingegangen wird, ist an die schon von H. Wolff l. c. gemachte Entdeckung zu erinnern, daß die Analysenlampe bei Ölfarbenanstrichen auf Eisen den Eintritt von Unterrostung zu einer Zeit klar nachweist, wo im Tageslicht noch keine Spur erkennbar ist. Die U. V.-Strahlen weisen nämlich Infiltration des Eisenhydrosols in dem Ölfilm durch Auftreten dunkler Flecken auf der Oberfläche des Anstriches scharf nach. Auf die Ausdehnung dieser Reaktion ist zu achten.

Sämtliche Bindemittel der Mal- und Anstrichtechnik luminescieren in Tönen, die vom hellen Violett über Gelb und gelbstichiges Weiß zu reinem Weiß übergehen. Für Naturharze und Ölfilme ist blaue bzw. hellgelbe Lumineszenz charakteristisch; für Fettseifen, besonders Bleiseifen, die brillant weiße, für Harzseifen die violette. Wesentlich andere Tönungen sind bei diesen Stoffen bisher nicht beobachtet. Ein Leinölfilm sieht also unter der Analysenlampe kaum anders aus als ein Mohnölfilm, was als Mangel empfunden wird. Doch kommt bei den Bindemitteln eine derartige Menge von Einzelheiten hinzu, daß man hoffen darf, zu um so besseren Ergebnissen zu gelangen, je sachgemäßer das Studium des Verhaltens der Farbenbindemittel zum U. V.-Licht betrieben wird.

Weil fast alle Bindemittel fluorescieren, so teilt sich ihre Lumineszenz den Farben und Bildern verschiedenartig mit, je nachdem beide angewendet werden; aufeinander oder miteinander. Die erste auffallende Feststellung, die man an nicht erblindeten gefirnissten alten Ölbildern unter der Analysenlampe macht, ist, daß sie wie mit einem Schleier überzogen erscheinen, so also, als ob der alte Firnis schon *krepiert* wäre. Im U. V. sind also die im Tageslicht noch durchsichtigen Firnislagen schon optisch inhomogene, fast undurchsichtige Medien. Hier zeigt also die Analysenlampe wieder einen physikalischen oder chemischen Zustand an, dessen Bestehen man im gewöhnlichen Licht nicht erkennt. Frische Mastixfirnissschichten sind auch im U. V.-Licht durchsichtig. Der Zustand erblindeter Bilderfirnisse, den Pettenkofer als einen optischen Dispersionszustand bezeichnete, kann also längst eingetreten sein, ehe er im gewöhnlichen Lichte auftritt. Hiernach erhellt der Wert der U. V.-Strahlen zur Feststellung optischer, chemischer oder kolloider Zustände, die man in keiner anderen Lichtart feststellen kann; in der Röntgenstrahlung am wenigsten.

Entfernt man den im U. V. trüben alten Firnis durch ein Lösungsmittel, so wird das Bild klar. Die Wirkung des U. V. auf Firnissschichten ist also Funktion der Schichtdicke bei geringer Eindringtiefe. Diese ist außerdem Funktion des Kolloidzustandes der Firnissubstanz. Man vermutete hiernach, diese Strahlungen seien zur Messung der Molgröße dieser Verbindungen oder zur Unterscheidung des hemikolloiden Zustandes vom eukolloiden verwendbar. Dieser Gegenstand befindet sich in Bearbeitung. Er ist Aufgabe der Strahlen- und Kolloidforschung, nicht der rein chemischen Forschung.

Die optische Wirkung der Bindemittel auf die damit angeriebenen Farben und deren Aufstriche ist naturgemäß durchaus andersartig als jene der Firnisse auf letztere. Weil aber alle Bindemittel luminescieren, so

müssen sie ihre Lumineszenz beim Mischen mit den Farbstoffen diesen mitteilen. Dadurch entsteht ein optisch additiver Mischton. Auch hierauf verweist die Lumineszenzliteratur noch nicht. Bleibt ein Farbstoff im U. V. hell, so erscheint auch die Ölfarbe hell. Absorbiert er das U. V. teilweise oder ganz, so erscheint die frische Ölfarbe deshalb um so dunkler, je stärker die Absorption der trockenen Farbe ist, weil das frische Öl im U. V. noch keine starke Lumineszenz äußert.

**Beispiele:** Trocknes Ölzinkweiß erscheint leuchtend kanariengelb, weil hier zu der eigenen hellgelben Lumineszenz des trockenen Farbstoffes noch die weiße Lumineszenz des getrockneten Öles tritt. Frisches Öbleiweiß erscheint violettgrau, weil die Absorption der trockenen Farbe durch das frische Ölbindemittel nicht aufgehoben wird. Getrocknete Bleiweißölfarbe dagegen erscheint leuchtend weiß, weil die stark weiße Lumineszenz des getrockneten Öles bzw. der Bleistreifen die schwache Absorption durch den Farbstoff verdeckt. Dagegen erscheint auch trockene Titanweißölfarbe mit wenig Zinkweiß noch grauviolett, weil die starke Absorption dieses Farbstoffes durch die Lumineszenz des Ölbindemittels additiv nicht ganz verdeckbar ist. Trockene

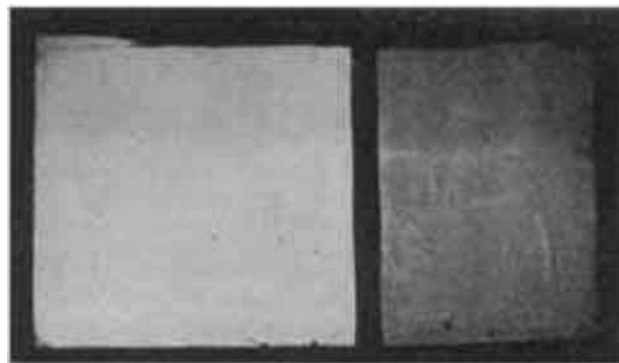


Abb. 6. Bleiweiß-Leinölanstrich auf Glas getrocknet. Links der Originalaufstrich; rechts ein Teil davon abgenommen und umgedreht; beide im Ultraviolett.

Ölmennigeaufstriche erscheinen im Ton der Puzzolanerde, also hellrot, weil die leuchtend weiße Lumineszenz der Bleiseifen sich mit dem tiefen Rot der Mennige additiv mischt.

Diese Unterschiede werden bei Farbpulvern und Ölfarbenaufstrichen nur auf mattschwarzer Unterlage optisch richtig beobachtet; nicht auf weißem Papier, weil dieses im U. V. verschiedenartig erscheint; harzgeleimtes violett; tierisch geleimtes fast weiß und weil weiße Unterlagen falsches Licht geben, das die Stoffprobe unrichtig färbt.

Die U. V.-Strahlen sind tatsächlich ein Mittel, um den Kolloidzustand der Stoffe zu unterscheiden. Polystyrole und Polyvinylester durchdringen sie noch auf Tiefen über 5 cm ohne Streuungskegel. Glycerin und Ricinusöl sind darin violett durchscheinend; Standöle und oxydierte Öle reflektieren dagegen das U. V.-Licht nahe unter der Oberfläche und absorbieren es in der Tiefe. Fossile Harze verhalten sich ebenso. Hier beobachtet man gelbe Oberflächenlumineszenz; auf Bruchflächen dagegen grellweise. Die Verwitterungsschichten luminescieren hier also anders als die Kernsubstanz. Diese Unterschiede werden für die Ölbilduntersuchung wichtig. Mittels des U. V. kann man sogar den Trockenvorgang fetter Öle verfolgen, wie Abb. 6 zeigt. Öbleiweiß wurde auf Glas gestrichen und 30 Tage trocknen gelassen. Nach dieser Zeit luminescierte der Aufstrich im U. V. wegen Ölfilm- und Bleiseifenbildung blendend weiß. Nun

wurde die eine Hälfte mit der Rasierklinge vom Glas abgezogen und umgedreht neben die erste gelegt. Diese erschien nun im U. V. grau violett. Das Ölbindemittel war also nach 30 Tagen an der Unterseite noch nicht durchkolloidiert. Das U. V. zeigt also das Durchtrocknen jener Ölfarben an, die einen U. V. absorbierenden Farbstoff enthalten. Mit Öltitanweiß kann man diese Vorgänge wahrscheinlich noch besser und länger verfolgen als mit Bleiweiß und Lithopon, weil es stärker absorbiert als diese beiden.

Die Anwendung des U. V. in der Bilderkunde ist der jüngste hier erzielte Fortschritt. Man fand, daß bei

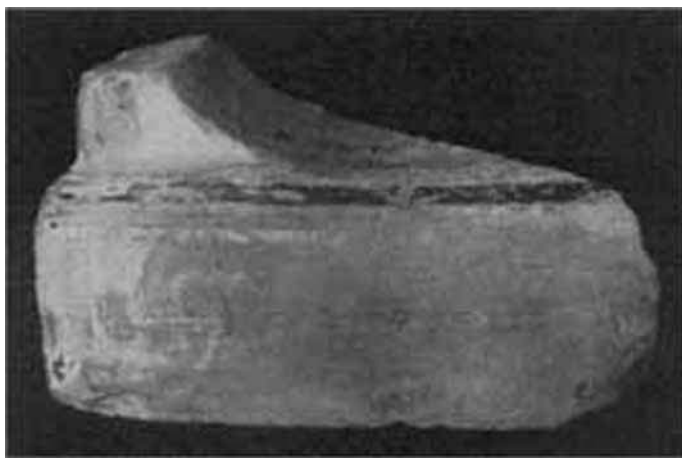


Abb. 7. Bemaalter Dachziegel von der Akropolis in Athen mit einer älteren und einer jüngeren Bemalung. (Riemen- und Mäandermuster.) Auftrag P. Wolters-Buschor.

Tageslicht nur schwer erkennbare Übermalungen im U. V. klar sichtbar wurden. Es lag nahe, hier an Wirkungen der Unterschiede im Ölbindemittel nach Alter und Menge in den Farben zu denken. Übermalungen mit viel Bleiweiß erscheinen im U. V. auffallend dunkler als die Umgebung. Unter Bezug auf das erwähnte Verhalten des umgedrehten Ölbleiweißfilmes könnte man als Ursache dieser Erscheinung den Altersunterschied zwischen den originalen und übermalten Bildstellen bezeichnen. Verursachend kann außerdem der Unterschied zwischen magerer und fetter Farbe wirken. Zur Aufklärung sind systematisch angelegte Dauerversuche nötig.

Im Buch von Danckwört ist ein Bild abgedruckt, das im U. V. aufgetretene Übermalungen zeigt. Vor einiger Zeit veröffentlichte der österreichische Restaurator G. Maurer ähnliche Erscheinungen an Bildern<sup>21)</sup>, ohne das Verfahren zu nennen, wodurch sie sichtbar wurden. Vor 17 Jahren restaurierte ich ein Porträt aus dem 16. Jahrhundert im Inkarnat so, daß die Übermalung im Tageslicht kaum erkennbar ist. Im U. V. ist sie noch jetzt durch dunkle Tongebung scharf erkennbar. Derartige Fälle sind jetzt schon zahlreich. Die restlose Erklärung kann nur durch maltechnisch eingearbeitete Strahlenforscher und solche Chemiker in Verbindung mit Bilderkennern erfolgen. Damit ist die Notwendigkeit des Zusammenarbeitens von Naturwissenschaftlern zur Lösung einer der wichtigsten Fragen der Bilderkunde bewiesen.

Das U. V. leistet also hier der Bilderkunde einen bisher unerreichten Dienst, und zwar deshalb, weil es die Bindemittel besonders scharf kennzeichnet, nicht die Farbstoffe. Hier tritt der diagnostische Unterschied gegenüber der Röntgenstrahlung besonders scharf hervor. Diese durchdringt alle Bindemittelschichten und zeigt sie daher nicht an.

<sup>21)</sup> Photogr. Korrespondenz 1918, Bd. 64, Nr. 7, Wien.

Der vom U. V. noch zu erwartende Umfang an maltechnischen Auskünften ergibt sich aus folgendem: Die V. A. erhielt vor kurzem von Geheimrat P. Wolters den Auftrag, einen bemalten altathenischen Dachziegel zu untersuchen. Auf einer Schmalseite trägt er das alte Riemenornament der Zeit bis zu Alexander dem Großen in Brandmalerei und darüber das späterer Zeit entstammende Mäandermotiv. Es war festzustellen, in welcher Technik letzteres ausgeführt ist. Nach der Sachlage war hier Brandmalerei ausgeschlossen. Die Untersuchung auf Enkaustik war negativ; ebenso jene auf Anwendung stickstoffhaltiger oder stickstofffreier Bindemittel. Kohlensaurer Kalk war mikrochemisch nach Feigl nachweisbar. Der weiße Farbstoff des Mäanders ist ein Tonerdesilicat, kann also Melinum oder Paratonium sein. Die Untersuchung wurde dadurch erschwert, daß sich beide Ornamente nicht scharf voneinander abheben (Abb. 7). Daher lag es nahe, den Ziegel im U. V. zu untersuchen. Hier verschwand das Riemenornament vollständig; der Mäander dagegen luminescierte sehr stark gelblich weiß (Abb. 8). Diese Unterschiede ließen sich zunächst dadurch erklären, daß das Riemenmotiv kein organisches Bindemittel enthielt, also Brandmalerei sein kann, während der Mäander in secco gemalt sei. Nach den Ergebnissen der mikrochemischen Untersuchung ist dies ausgeschlossen. Es ist weder stickstofffreies noch stickstoffhaltiges organisches Bindemittel zugegen. Die erwähnte Mikroreaktion auf Stickstoff versagte vollständig. Die auffallend starke Lumineszenz des Mäanders hat also andere Ursachen. Wie erwähnt, wurde darin neben dem weißen Silicat kohlensaurer Kalk gefunden. Es liegt also Kalkmalerei vor. Dann wäre der Kalksinter die Ursache dieser Lumineszenz des Mäanders. Daß Calcite und Aragonite luminescieren können, ist bekannt. Nun wurden alle originalen Proben pompejanischen bemalten Stuckes, welche die V. A. in



Abb. 8. Bemaalter Dachziegel von der Akropolis in Athen. Im Ultraviolett war die jüngere Bemalung (Mäander) sichtbar; die ältere Brandmalerei (Riemenmuster) aus der Zeit vor 300 v. Chr. unsichtbar. Hieraus Schluß auf Verschiedenheit der Ausführung beider Arbeiten ziehbar.

den Jahren 1904 und 1911 durch das Nationalmuseum in Neapel erhielt, im U. V. untersucht. Bei allen leuchtete nur die oberste Marmorkalkschicht. Die Grenze nach unten gegen die erste Lavasandkalkschicht ist überall sehr scharf. Diese und die tiefer liegenden Schichten leuchten nicht. Der antike Marmorkalk enthält nach Vitruv kein organisches Bindemittel. Es wurde denn auch keines gefunden. Die Ursache der Lumineszenz dieser Schichten im U. V. ist also der Kalkspath des Marmorsandes. Im Mäander ist sie der Kalksinter.

Das U. V. kann also auch in Fragen der technischen Entwicklung der Wandmalerei noch behelflich werden. Stellen auf Fresken, die in secco restauriert sind, werden



sich im U. V. verraten. Es ist möglich, daß dadurch die gemischte Technik von der reinen Freskotechnik unterscheidbar wird. Die Berger'schen sogenannten Rekonstruktionen campanischer Wandmalereien luminescieren ganz anders als reine Fresken, weil sie in secco hergestellt sind. Caseinmalerei ist von Fresko im U. V. sicher unterscheidbar.

Die werkstoffliche Bilderkunde ist durch die gekennzeichneten neuesten Arbeiten wesentlich vorgeschritten, aber weder beim Wand- noch beim Tafelbild ganz durchgebildet. Die jüngsten Fortschritte der Mikrochemie haben besonders die Tafelbildkunde gefördert, weil dadurch die benötigten Stoffmengen so gering wurden, daß Beschädigung der Bilder nicht mehr auftritt. Die anorganischen Farben sind jetzt mikrochemisch einwandfrei bestimmbar. Der Nachweis der organischen bedarf der Ergänzung. Schon hier leistet das U. V. Dienste. Die Mikrochemie der Bindemittel ist auf einen Stand gebracht, der das Hauptziel der Bilderkunde erreichbar erscheinen läßt, aus der Untersuchung alter gut erhaltener Bilder werkstofflich rationelle Maltechniken wieder zu erwecken. Hierzu ist weiteres Studium der Ursachen der Frühverfallserscheinungen an Bildern des 19. Jahrhunderts nötig. Soweit bis jetzt bekannt, liegen sie in den katalytischen Einflüssen bestimmter Untermalungen bzw. Grundierungen (Mohnöbleiweiß statt Leinöbleiweiß auf die Übermalungen)<sup>22)</sup>. Der mikroskopische Nachweis von Lein- und Mohnöl im Bild ist zu erstreben.

<sup>22)</sup> A. Eibner: Über fette Öle, München 1922, II. Teil.

Zur werkstofflichen Bildexpertise reicht die Chemie nicht aus, weil hier auch optische Probleme vorliegen. Seit Aufnahme der Röntgenforschung ist die Strahlenlehre zum propädeutischen Fach für Bildforscher geworden. Dazu tritt jetzt die Ultraviolettforchung. Hier kreuzen sich also chemische und optische Anforderungen an den einzelnen Forscher derart, daß durchgreifende Erfolge erschwert sind. Prof. Memmler hat die Sachlage richtig dargestellt. Hier wird nur jenes Zusammenarbeiten zum Ziel führen, dessen Notwendigkeit im Jahre 1930 von Rom aus zum ersten Male den Weg durch die Nationen nahm. Ob es organisierbar ist, steht dahin. Diese Arbeit wird da einsetzen, wo über die Aufgabenteilung bei den zuständigen Forschern Übereinstimmung herrschen wird.

Das Wertverhältnis von Mikrochemie, Ultraviolett- und Röntgenuntersuchung für die Bilderkunde hat sich verschoben. Zur Entwicklung des pädagogischen Zieles der Sicherstellung werkstofflich rationeller Malverfahren durch Untersuchung gut erhaltener alter und schlecht erhaltener neuer Bilder ist die Identifizierung der Bindemittel vordringlich geworden; jene der Farbstoffe nebensächlich. Hierzu dienen Mikrochemie und Ultraviolettstrahlen. Die Röntgenstrahlung liefert hierüber keine Aufschlüsse.

Im mikrochemischen Teil dieser Arbeit wurde ich von Dr. H. Hetterich, im strahlentechnischen von Dr. E. Roßmann in sehr dankenswerter Weise unterstützt. [A. 6.]

## Zur Chemie des C-Vitamins.

Von Dr. OTTAR RYGH, Oslo.

(Eingeg. 17. Februar 1932.)

Der chemischen Identifikation des C-Vitamins der Früchte und Gemüse, dessen Fehlen in der Nahrung bekanntlich Skorbut verursacht (Holst, Frölich, Fürst), standen große Schwierigkeiten im Wege. Die außergewöhnliche Unbeständigkeit des Vitamins bildete ein großes Hindernis für die Reindarstellung, die winzigen Mengen Konzentrate, die sich immerhin gewinnen ließen, waren nicht einheitlich und haben bisher überhaupt keinen Anhaltspunkt geben können, zu welcher Körperklasse das C-Vitamin gehören möge.

Als Konzentrationsverfahren wurde zuerst Entfernung sämtlicher Ballaststoffe mit folgender Einengung verwendet (Zilva u. a.). Funk bediente sich der Phosphorwolframsäure als Fällungsmittel für das Vitamin, jedoch ohne Erfolg. Besser bewährte sich als Fällungsmittel basisches Bleiacetat (Bezssonoff, Zilva, King). Die Konzentrate gaben aber, wie gesagt, keine Aufschlüsse über die chemische Zusammensetzung des Vitamins, mit Ausnahme davon, daß Bezssonoff (1) das Vorhandensein von Phenolgruppen im Vitaminmolekül vermutete. Zilva hat differentialdialytische Versuche am C-Vitamin durchgeführt, aus denen sich ergibt, daß das Molekül jedenfalls größer ist als das einer Hexose. Es wurden auch von einer Reihe Autoren reduzierende Eigenschaften an den C-Vitaminskonzentraten beobachtet (Fehling'sche Lösung, ammoniakalische Silberlösung, Permanganat), was u. a. Zilva veranlaßt hat, die Hypothese aufzustellen, das C-Vitamin werde von einem reduzierenden Stoff begleitet, der ihn gegen Oxydation schützt.

Die große Unbeständigkeit des C-Vitamins schreibt man seiner leichten Oxydierbarkeit zu. Diese macht sich vor allem geltend, wenn sich das Vitamin in alkalischer oder gar neutraler Lösung befindet. Bedeutend stabiler

verhält sich das Vitamin dagegen in saurer Lösung. Danach könnte das C-Vitamin ein Polyphenol sein. Andererseits besteht auch die Möglichkeit, daß das C-Vitamin eine Base ist. Basen und vor allem Pflanzenbasen, verhalten sich oft in saurer Lösung stabiler (z. B. Morphin). Der Gedanke an die eventuellen Baseneigenschaften ergibt sich, da man weiß, daß die Obst- und Gemüsesäfte sauer reagieren, und ihr Vitamin C also als Salz vorliegen würde. Es könnte dies die Erklärung dafür geben, daß Holst und Frölich das C-Vitamin nicht mit Petroläther, Hart, Steenbock, Lepkovsky, Vedder und Lawson (2, 3) das Vitamin nicht mit Äther oder derartigen Lösungsmitteln ausschütteln konnten. Verfasser hat versucht, von Apfelsinensaft ausgehend, durch Binden der anwesenden Fruchtsäuren mit Alkali das Vitamin einer Ausziehung mit Äther zugänglich zu machen, und zwar mit Erfolg. Der Apfelsinensaft wurde zuerst in saurem Zustande erschöpfend mit peroxydfreiem Äther extrahiert. Der Äther enthielt nachher Terpene, Phytosterine (Hydrokarotin), Hesperidin und einen gelben, vielleicht mit Carotin verwandten, aber nicht identischen Farbstoff. Außerdem wurde im Rattenversuch Vitamin A in diesem Extrakte nachgewiesen, das also mit dem Äther aus dem Saft entfernt wird. (Bekanntlich enthält Apfelsinensaft auch A- und B-Vitamine). Nach der jetzt erfolgenden genauen (Lackmus-) Neutralisation wurde aufs neue mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein öliges, mit nadelförmigen Kristallen durchsetzter Rückstand, allerdings in sehr kleiner Ausbeute. Das Produkt erwies sich als antiskorbutisch wirksam. Die Wirksamkeit war an das gelbe Öl geknüpft, während die Kristalle keine antiskorbutische Eigenschaften besaßen. Die Kristalle erwiesen sich als mit dem ver-