VII. *Ueber ein neues Verfahren Farbstoffe in
ihren Gemischen zu erkennen;
von Dr. F. Goppelsröder,*

Privatdocenten an d. Univ. zu Basel u. öffentl. Chemiker daselbst.

Vor einiger Zeit hielt Schönbein in der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel einen Vortrag über das Wanderungsvermögen verschiedenartiger Substanzen im Filtrirpapier. Ich thue hier, falls Schönbein's Versuche noch nicht allgemein bekannt seyn sollten, zweier derselben Erwähnung, welche als die Fundamentalversuche meiner begonnenen Arbeit zu betrachten sind.

1) Taucht man einen Streifen Filtrirpapier einige Linien weit in blaue Lackmustinctur ein, so saugt das Papier in kurzer Zeit sowohl blauen Lackmusfarbstoff als auch Wasser in sich auf, und zwar steigt der blaue Farbstoff mit eben derselben Leichtigkeit in dem Filtrirpapier wie das Wasser, worin er gelöst ist, empor. Ein größeres Stück des unteren Theils des Filtrirpapiers erscheint mit blauer Farbstofflösung benetzt.

2) Taucht man aber das Filtrirpapier in durch Schwefelsäure rothgefärbte Lackmuslösung ebenfalls einige Linien weit ein, so bemerkt man nach einiger Zeit auf dem Papier nicht nur eine rothe Schicht, sondern drei Schichten, und zwar: eine oberste, worin reines Wasser, eine zweite mittlere Schicht, welche verdünnte Schwefelsäure, und eine dritte, welche rothen Lackmusfarbstoff enthält. Es ging demnach eine theilweise Trennung der verschiedenartigen Bestandtheile der Farbstofflösung vor sich in Folge des verschieden großen Wanderungsvermögens des Wassers, der Schwefelsäure und des rothen Lackmusstoffes in dem porösen Medium des Filtrirpapiers. Das Wasser ist mit einem größeren Wanderungsvermögen als die Schwefelsäure, diese aber mit einem größeren Wanderungsvermögen als der rothe Lackmusfarbstoff begabt. Der blaue Lackmus-

farbstoff ist mit einem eben so grossen Wanderungsvermögen wie das Wasser begabt.

Diese und noch eine Reihe anderer Versuche Schönbein's beweisen auf das deutlichste, welches ungleich grosses Wanderungsvermögen in porösen Medien die verschiedenen Körper zeigen, und müssen Jedermann zu der festen Ueberzeugung leiten, daß auf dem angebahnten Versuchsfelde noch ein reicher Schatz interessanter Thatsachen zu finden sey. Ich, meines Theils, wurde sogleich von der Ansicht beseelt, daß wir es hier in nicht ferner Zeit mit einer Art von Analyse zu thun haben würden. So habe ich mit Schönbein's Einverständniß seit kurzer Zeit begonnen, das Verhalten der Farbstoffe nach dieser Richtung zu studiren, und wünsche hier bereits das Resultat einiger gewiß nicht uninteressanter Versuche mitzutheilen.

Unter denjenigen Stoffen, welche ich bis dahin untersucht habe, zeichnet sich ganz besonders die Pikrinsäure aus; sie wandert in dem Filtrirpapier mit der größten Leichtigkeit. Dieses Vermögen giebt uns das Mittel an die Hand, die Pikrinsäure überall in ihren Mischungen mit anderen Farbstoffen, die nicht so schnell wie sie wandern, zu erkennen.

Mischt man eine wässrige Lösung der Pikrinsäure mit einer solchen des ebenfalls gelben Curcumafarbstoffes zusammen, so kann man durch jenes einfache Mittel, durch das Eintauchen eines Streifens Filtrirpapier in die Lösung beider Farbstoffe diese neben einander erkennen. Man erhält auf dem Filtrirpapier drei Schichten oder Zonen: eine oberste ganz schmale Zone, welche bloß Wasser enthält, eine große mittlere Zone, welche die Farbe der Pikrinsäure trägt, und eine dritte unterste, von curcumagelbem Ansehen. Schon durch das bloße Aussehen des Papierstreifens läßt sich genügend erkennen, daß hier beide Farbstoffe zum größten Theil von einander getrennt worden sind; um sich aber noch vollends zu überzeugen, braucht man den Streifen bloß in verdünnte Kalilauge einzutauchen; es verschwindet

darin die Pikrinsäureschicht, während sich die Curcumaschicht braun färbt.

Natürlich scheiden sich die Pikrinsäure und der Curcumafarbstoff, oder überhaupt die Farbstoffe, nicht vollkommen von einander ab; es sind in den unteren Schichten immer geringe Mengen derjenigen Farbstoffe, welche weiteres Wandern enthalten. Falls wir zum Beispiel vier Schichten *a, b, c, d* beobachten, so sind in der Schicht *d* auch alle diejenigen Stoffe, welche bis nach *c, b, a* wandern, enthalten, aber allerdings nur in kleiner Menge. Man sieht dieses sehr ein, wie man die bei letzterem Versuche erhaltene unterste curcunagelbe Schicht für sich allein mit Weingeist behandelt. Sie löst sich darin mit gelber Farbe auf, und taucht man dann in die weingeistige Lösung ein Filtrirpapier einige Linien weit hinein, so bemerkt man bald drei Schichten. Die oberste Schicht erhält nur Weingeist und die unterste Schicht Curcumafarbstoff; die mittlere Schicht ist nur einige Linien breit und nur höchst schwach durch Pikrinsäure gelb gefärbt. Als Pikrinsäure giebt sie sich zu erkennen, indem sie durch Eintauchen in eine Ammoniakatmosphäre nicht braun, durch schwache alkalische Lösungen aber abgelöst wird.

Ein zweiter Versuch mit Pikrinsäure ist folgender: Mischt man eine wässrige Lösung derselben mit der intensiv blaugefärbten Lösung des Indigos in Schwefelsäure zusammen, so erhält man eine schöne grüne Flüssigkeit. Taucht man in diese Flüssigkeit Fließpapier ein, so erhält man je nachdem vier oder drei Schichten. Vier Schichten erhält man, wenn man solche Mengen von Pikrinsäure und Indigschwefelsäure zusammengemischt hat, daß die Flüssigkeit eine reine grüne Farbe von weder vorherrschendem blauem noch gelbem Tone besitzt. Es bildet sich eine unterste grobe grünliche Schicht, dann darüber eine viel kleinere von rein gelber Farbe, alsdann eine dritte, worin sich verdünnte Schwefelsäure (leicht nachweisbar durch einen darauf fallenden Tropfen blauer Lackmustinctur) befindet; die vierte und oberste Schicht enthält nur reines Wasser. Hat man

hingegen wenig Pikrinsäurelösung mit viel Indigschwefelsäurelösung zusammengemischt, so erhält man nur drei Schichten: eine untere Schicht von stark blaugrüner Farbe und von ziemlicher Ausdehnung, eine mittlere Schicht, von rein gelber Farbe und eine dritte Schicht, worin verdünnte Schwefelsäure sich befindet. Dadurch, daß in dem bei letzterem Versuche angewandten blaugrünen Gemische das Verhältniß der Schwefelsäure zum Wasser größer war als bei dem ersten Versuche, trennte sich die bedeutende Menge Schwefelsäure viel weniger gern von dem Wasser ab.

Ein weiterer Beweis dafür, daß die Pikrinsäure neben anderen selbst sehr intensiv gefärbten Substanzen auf die besprochene Weise nachweisbar ist, finden wir in den folgenden Versuchen: Ein Gemisch von Murexid- und Pikrinsäurelösung läßt sich auf die leichteste Weise als solches erkennen. Enthält die Lösung des Gemisches nur sehr wenig Pikrinsäure im Verhältniß zum Murexid, so erscheint eine große unterste purpurrothe und eine kleine mittlere gelbe Schicht; über dieser Pikrinsäureschicht steht wiederum eine farblose Schicht, welche nur Wasser enthält.

Bei Anwendung aber eines Gemisches, worin wenig Murexid und sehr viel Pikrinsäure enthalten ist, erhält man zwar wiederum drei Schichten: die Pikrinsäureschicht ist jedoch etwas größer als bei vorigem Versuche, und die untere große Schicht trägt nicht mehr eine purpurrothe, sondern eine stark gelbröthliche Farbe.

Wie in einem Gemische mit Murexid läßt sich die Pikrinsäure auch in ihrem Gemische mit Fuchsin erkennen. So wie das Fuchsin aus dem Anilin gewonnen wird, gleicht es, wie bekannt, einem harzartigen Körper und löst sich in gewissen Flüssigkeiten mit rosenrother Farbe auf. Seine Lösung zeigt aber in mancher Hinsicht lange nicht so ausgezeichnete Eigenschaften wie diejenigen sind, welche der Lösung des krystallisirten Fuchsins zukommen. Abgesehen davon, daß das rothe Fuchsin neben dem eigentlichen rosa-rothen Farbstoffe noch harzige Substanzen enthält, während das krystallisirte Fuchsin nur aus chemisch reinem rosen-

rothem Farbstoffe besteht, zeigt sich dem Färber bei der Benutzung beider noch der wesentliche Unterschied, daß das rothe Fuchsin lange nicht so schöne rein rosenrothe Farben nuances liefert wie das krystallisirte Fuchsin. Ein jeder Chemiker muß, im Hinblick auf die Quelle und Darstellungsweise des Fuchsins, zu der Idee gelangt seyn, daß sich bei seiner Darstellung noch andere Farbstoffe mitbilden, welche hernach die mit dem Fuchsin erhaltenen rosenrothen Nuancen zum Theil ihrer Schönheit berauben; ist es doch bereits gelungen aus ein und demselben Materiale, dem Steinkohlentheer, ja aus ein und demselben Bestandtheile desselben, dem Anilin, einen rosenrothen, violetten, blauen, gelben, grünen und braunen Farbstoff durch verwandte Processe darzustellen.

Am meisten unterscheidet sich die rosenrothe Farbe des gewöhnlichen harzartigen Fuchsins von derjenigen des krystallisirten Fuchsins durch einen etwas gelblichen Ton, welchen man nothwendig von der Gegenwart eines gelben Farbstoffes herleiten muß. Der einzige gelbe Farbstoff aber, der bis dahin aus dem Steinkohlentheer dargestellt wurde, ist die Pikrinsäure. Daß diese sich bei der Darstellung des Fuchsins mitbilden kann, wird keinem Chemiker befreunden, sobald er weiß, daß sowohl das Fuchsin als auch die Pikrinsäure Produkte der Oxydation des Anilins sind. Nachgewiesen wurde zwar die Pikrinsäure in dem Fuchsin noch niemals, denn die chemische Trennung der organischen Farbstoffe und namentlich dieser neuen noch weniger studirten, ist mit den allergrößten Schwierigkeiten verknüpft.

Es läßt sich aber die Pikrinsäure in dem rothen Fuchsin des Handels mittelst der neuen analytischen Methode sehr leicht nachweisen.

Löst man das krystallisirte chemisch reine Fuchsin in Alkohol auf und taucht man ein Filtrirpapier in die alkoholische Lösung einige Linien weit ein, so saugt das Papier mit der größten Schnelligkeit die rothe Flüssigkeit in sich auf. Nach wenigen Minuten erblickt man vier

Schichten; die oberste farblose Schicht des Filtrirpapiers enthält reinen Alkohol, die anderen drei Schichten bestehen aus drei verschieden stark gefärbten reinen fuchsinrothen Nüancen, vom helleren Rosa durch Dunkelrosa hindurch bis zum beinahe schwarz aussehenden Dunkelroth, welches letztere die mittlere Schicht bildet. Löst man aber in der Lösung des krystallisirten chemisch reinen Fuchsin auch nur eine Spur von Pikrinsäure auf, so erhält man mittelst eines Streifens Papier in eben derselben Zeit ein Farbenbild ganz anderen Aussehens. Es bilden sich dreierlei Arten von Schichten: 1) rosenroth und dunkelroth gefärbt, 2) farblose Schichten und 3) eine schmale schön pikringelb gefärbte. Je mehr Pikrinsäure man dem Fuchsin beimischt, desto größer wird die gelbe Pikrinsäure- und desto kleiner die blauröthlich aussehende Fuchsinsschicht.

Ganz so wie ein künstliches Gemisch von Pikrinsäure und chemisch reinem Fuchsin verhalten sich nun auch die verschiedenen rohen ordinären Fuchsinssorten des Handels. Löst man dieselben in Alkohol auf und prüft man sie mit einem Filtrirpapier, so bemerkt man, wie dieselben alle zusammen, die einen mehr, die anderen weniger, aufer der rothen Zone noch eine gelbe bilden. Um diese gelbe Zone so recht hervortreten zu lassen und von gehöriger Intensität der Nüance zu erhalten, ist es am besten, wenn man die alkoholischen Fuchsinlösungen sehr concentrirt anwendet, und das Filtrirpapier so lange eingetaucht läßt, bis das Fuchsin sich mit dunkelbraunrother Farbe auf dem Papier abgelagert hat.

Mittelst eines einfachen Verfahrens ist es uns demnach möglich geworden, die Gegenwart eines Körpers zu constataren, den wir sonst unter den obwaltenden Umständen auf keinem anderen Wege so leicht nachzuweisen im Stande gewesen wären. Der Unterschied aber zwischen dem krystallisirten Fuchsin und dem rohen Fuchsin des Handels ist künftighin nicht nur dahin auszulegen, daß das rohe Fuchsin aufer dem eigentlichen rosenrothen Farbstoffe noch harzartige, theerartige Substanzen, sondern auch noch einen

gelben Farbstoff (Pikrinsäure) enthält. Fernere Versuche wurden mit dem vor nicht langer Zeit entdeckten und aus dem Steinkohlentheer dargestellten blauen Farbstoffe, dem sogenannten Azulin, angestellt. Wie ich im rothen Fuchsin des Handels einen gelben Farbstoff nachwies, so konnte ich im Azulin einen rosenrothen Farbstoff, wahrscheinlich Fuchsin, nachweisen. Das erhaltene Resultat stimmt vollkommen mit der praktischen Erfahrung der Seidenfärber überein, nach welcher alle mit Azulin gefärbte blaue Seide einen violetten Stich besitzt, welchen wegzubringen die Seidenfärber trotz aller Anstrengungen nur durch die langwierigsten Operationen und auch dann nur theilweise im Stande gewesen sind.

Taucht man in eine alkoholische Lösung des Azulins ein Filtrirpapier ein, so erscheinen bald vier Schichten: eine blaue, eine violette, eine rosenrothe und eine farblose Schicht, welche letztere nur Alkohol enthält. Löst man die rosenrothe Zone für sich in Weingeist auf, so erhält man eine rosenrothe Flüssigkeit, während die beiden blauen Schichten, in Alkohol gelöst, zwei blaue Flüssigkeiten bilden, in welchen sich Seide viel reiner blau färbt als in dem gewöhnlichen Azulin des Handels. Durch diese allerdings unpraktische Methode läßt sich das Azulin reinigen von seinem violetten Stich, namentlich wenn man die Operation einige Male hinter einander wiederholt. Taucht man abwechselnd ein größeres Stück Filtrirpapier längere Zeit in eine alkoholische Azulinlösung einige Linien weit ein, und löst man dann die einzelnen Schichten für sich allein in Alkohol auf, um wiederum in die entstandenen Lösungen einzutauchen und die verschiedenen Schichten hernach in Alkohol zu lösen usw., so gelangt man endlich dahin sowohl von der blauen als auch rosenrothen Farbe so viel zu erhalten, daß man damit kleine Seidensträhnen zu färben im Stande ist. Die auf diese Weise erhaltene rosenrothe Nuance ist rein rosenroth; die blauen Nuancen sind sehr schön blau, ohne violetten Stich.

Ich habe bereits noch eine größere Reihe von Versu-

chen sowohl mit den Lösungen isolirter reiner Farbstoffe als auch mit gemischten Farbstofflösungen angestellt, und ich darf mit Hinblick auf meine Versuche die Ueberzeugung aussprechen, daß das neue Verfahren, verbunden mit einer passenden Anwendung ausgewählter characteristischer Reactionen auf die, verschiedene Zonen bildenden, Farbstoffe, uns ein Mittel an die Hand geben werde, in manchen Fällen ein rasches Urtheil über die Natur zusammengesetzter Farbstofflösungen zu gewinnen.

Auch in sanitärischer Hinsicht, mit Bezug auf Verfälschungen der Biere mit Pikrinsäure, der Weine mit den verschiedenen Farbstoffen usw. läßt sich ein Nutzen aus dem neuen Verfahren ziehen, wofür ich später mitzutheilende Beweise habe.

Für jetzt begnüge ich mich mit den oben erwähnten Notizen. Ich hoffe aber in kurzer Zeit über das Resultat einer größeren Reihe einläßlicherer Versuche, namentlich auch über die einzelnen Vorsichtsmaafsregeln und Umstände des Verfahrens Mittheilung zu machen.

Auf Taf. V sind die Zonen dargestellt, welche die Flüssigkeiten auf dem eingetauchten Theil des Papiers durchwanderten. Alle 14 Versuche sind bei gewöhnlicher Temperatur und, mit Ausnahme von No. 9, während 13 Minuten angestellt.

VIII. *Chemisch-analytische Beiträge;* *von H. Rose.*

Ueber die Bestimmung des Cyans.

Um in den Cyanverbindungen die mit dem Cyan verbundenen Metalle ihrer Menge nach mit Sicherheit bestimmen zu können, ist es in sehr vielen Fällen nothwendig das Cyan in der Verbindung erst vollständig zu zerstören oder zu verjagen, worauf dann die mit Cyan verbunden gewesenen Metalle nach bekannten Methoden bestimmt werden können.