dem Gold stets oxalsaures Kupferoxyd, in geringer Menge selbst bei einem grossen Ueberschuss von Salzsäure, welcher überdies die Reduction des Goldes erschwert. Deshalb empfiehlt Enrico Purgotti*) zur Trennung der beiden Metalle, deren Lösung in Königswasser im Wasserbade zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand in Wasser zu lösen, die Lösung mit einer solchen von Oxalsäure zu versetzen, 48 Stunden lang damit in der Wärme zu digeriren, darauf zum Kochen zu erhitzen und in kleinen Zwischenräumen Kalilauge bis zur Neutralität zuzufügen. Sollte die Flüssigkeit keinen beträchtlichen Ueberschuss von Oxalsäure erhalten haben, so fügt man solche noch in kleinerer Menge hinzu, es vereinigt sich hierbei das oxalsaure Kupferoxyd mit dem gebildeten oxalsauen Kali zu einem Doppelsalz, welches mit lasurblauer Farbe löslich ist. Aus der vom Gold abfiltrirten Flüssigkeit kann das Kupferoxyd in der Hitze mit Kali gefällt werden.

Einen Beitrag zur chemischen Erkennung von blauen Farben auf Garnen und Geweben hat W. Stein**) geliefert als Resultat einer Untersuchung, bei der er sich bemühte, für die Erkennung der Farben überhaupt ein möglichst methodisches Verfahren zu ermitteln und nach Analogie der Mineralanalyse zunächst Gruppen zu bilden, welche dann weiter zerlegt werden, bis man zum einzelnen Stoffe gelangt. Der Verf. berücksichtigt vorläufig nur die aufgefärbten Farben, da er gefunden hat, dass z. B. für Krappfarben die Druckproben sich etwas verschieden von den gewöhnlichen aufgefärbten verhielten, je nachdem Alizarin oder Purpurin aufgedruckt war. Die Classeneintheilung ergibt sich bei den Farben von selbst durch deren physikalische Eigenschaften; für die Gruppenbildung hat der Verf. allgemeine Reagentien aufgesucht und für die einzelnen Glieder der Gruppe deren charakteristisches Verhalten auszumitteln sich bestrebt. Dabei beobachtete er, dass die Beschaffenheit des Beizmittels, die Art des Schönnens oder Avivirens, selbst die Färbedauer auf das Verhalten der Farbstoffe gegen gewisse Reagentien von Einfluss ist, so dass mitunter eine bestimmte Reaction bei einer Probe brauchbar erscheint, bei einer anderen dagegen im Stiche lässt. Thibetproben, z. B., welche mit einer gewissen Mischung von Alaun, Weinstein und Zinnsalz gebeizt und dann in Quercitron ausgefärbt waren, wurden durch Kochen mit Essigsäurehydrat nicht entfärbt; eine Probe dagegen, welche mit derselben Mischung aber unter

*) Repert. Ital. i Chim. e Farm. Vol. 2, an. II, (No 10).

**) Polyt. Centralbl. 1869. p. 1023.

Anwendung der vierfachen Menge Weinstein gebleicht worden war, entfärbte sich bei gleicher Behandlung vollständig. Mit Wau, unter Anwendung von Alaunbeize, gefärbter Thibet wurde durch Kochen mit Essigsäurehydrat vollständig entfärbt, eine Probe dagegen, welche zwar ebenso gefärbt, aber mit Zinnchlorür avivirt worden war, wurde dadurch nicht merklich verändert. Reactionen dieser Art, welche zweifelhafte Resultate liefern können, hat der Verf. so viel wie möglich unbenutzt gelassen; ebenso wenig ist er auf Ermittlung der Beize eingegangen, weil diese zur Feststellung des Farbstoffes leicht entbehrt werden kann; dagegen hat er, um eine grössere Sicherheit bei der Untersuchung zu erlangen, die Wirkung eines jeden Reagens auf alle Glieder einer Farbenclasse geprüft und dabei Resultate erhalten, die im Nachstehenden unter der Rubrik „allgemeines Verhalten“ angegeben werden sollen. Gradweise Unterschiede in den Reactionen wurden nur ausnahmsweise benutzt und in der Regel nur qualitative Verschiedenheiten berücksichtigt.

Die untersuchten Farben hat der Verf. selbst dargestellt und mit denselben weissen Thibet nach den von Vitalis in seinem Lehrbuche der Färberei gegebenen Vorschriften färben lassen. Später untersuchte er auch gekaufte Stoffe.

Wo nicht ausdrücklich etwas Anderes bemerkt worden, wurden die Versuche in einem Probirröhrchen mit Abschnitten von einigen Quadratmillimetern und mit Flüssigkeitsmengen angestellt, welche 1 bis 2 CC. betrug. Tuche oder stark appretirte Stoffe kochte der Verf. entweder vor dem Versuche mit Wasser aus, oder er liess wenigstens das Reagens hinreichend lange wirken, oder er verdrängte die Luft durch Uebergiessen mit Weingeist, der nach dem schnell erfolgten Durchdringen wieder abgegossen wurde. Die anzuführenden Veränderungen der Stoffe beziehen sich sämmtlich auf die Betrachtung derselben unter Wasser, womit sie nach Behandlung mit einem Reagens einige Male gewaschen wurden. — Die Bezeichnung „entfärbt“ zeigt an, dass die Probe auffallend lichter oder überhaupt eine andere und zugleich lichter geworden war, erschien die Farbe weiss, so nennt der Verf. den Stoff „gebleicht“.

In der oben citirten Abhandlung werden zunächst die blauen Farben behandelt und zwar einfache als Küpenblau, Sächsischblau, Kaliblau — ohne Beize, durch Zersetzung der Cyaneisenwasserstoffe mittels Kochens in Gegenwart einer starken Säure, oder mit Beize, durch Behandlung mit Eisensalzen und mit einer angesäuerten Lösung von Cyaneisenkalium — Holzblau — mit Blauholz unter Anwendung von Thonerdebeize

allein, oder mit einer Beize von Thonerde-, Kupfer- oder Eisensalz gefärbt — Anilinblau —, sowie endlich auch Gemische zweier einfacher blauer Farben.

Allgemeines Verhalten der blauen Farben gegen die
wichtigsten Reagentien:

Küpenblau bleibt unverändert beim Erwärmen mit ganz verdünnter Natronlauge („verdünntes Natron“), Schwefelammonium, Lösung von saurem chromsaurem Kali an und für sich („Chromlösung“) oder mit Schwefelsäure angesäuert („saure Chromlösung“), kalt gesättigter Lösung von schwefelsaurer Thonerde („Thonerdelösung“); Weingeist von 80 pC. mit etwas Salzsäure („salzsaurer Alkohol“), beim Auftropfen von rectificirter Schwefelsäure („Schwefelsäure“) und mit Natronlauge von 8 pC. („concentrirtem Natron“), endlich beim Kochen mit Kupferchloridlösung. — Es wird in geringer Menge gelöst beim Kochen (1 bis 2 Min.) mit Essigsäurehydrat („Essigsäure“), da sich die Flüssigkeit etwas blau färbt, während der Stoff selbst ganz unverändert erscheint.

Sächsischblau wird nicht verändert beim Erwärmen mit der Chromlösung (doch deutet eine Veränderung in der Farbe der Flüssigkeit auf eine Reduction der Chromsäure hin), beim Kochen mit Essigsäure, beim Auftropfen von Schwefelsäure. Im letzteren Falle aber wird ein grosser Theil in Wasser löslich, so dass durch das Auswaschen der Fleck blasser wird als die ursprüngliche Farbe. — Verändert wird es durch Schwefelammonium, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur entfärbt und gelbe Farbe ertheilt. Bei Zusatz von viel Wasser wird die Schwefelammoniumflüssigkeit grün oder blau, je nach der Menge derselben. Beim Auswaschen mit Wasser färbt sich auch der Stoff selbst wieder blau, wenn man das Waschwasser nicht rasch entfernt. — Beim Erwärmen mit verdünntem Natron und beim Auftropfen von concentrirtem Natron wird der Stoff citronengelb bis braungelb. — Durch saure Chromlösung und durch Kupferchlorid wird das sächsische Blau beim Kochen entfärbt, abgezogen wird es durch Kochen mit salzsaurem Alkohol, in geringerem Grade durch Kochen mit Thonerdelösung.

Cyaneisenblau verhält sich gegen manche Reagentien verschieden, je nachdem es ohne oder mit Beize gefärbt ist. Ohne Beize gefärbtes wird durch Schwefelammonium ganz gebleicht, durch verdünnte Natronlauge und durch saure Chromlösung nahezu. Doch erhält man durch Zusatz von Eisensalz und Salzsäure zu der Natronlauge eine Grünfärbung, später einen blauen Niederschlag. Ein Tropfen Schwefelsäure bringt kei-

nen Fleck hervor; ein solcher ist auch nach dem Auswaschen nicht erkennbar. Im Uebrigen verhält es sich nicht verschieden von dem mit Beize gefärbten. Letzteres wird entfärbt oder in der Farbe verändert durch Erwärmen mit Schwefelammonium; wird rostfarbig durch verdünnte wie durch concentrirte Natronlauge; grün, zuletzt gelb durch einen Tropfen Schwefelsäure. Wasser stellt die ursprüngliche Farbe wieder her, aber der Fleck erscheint blasser. Auf Zusatz von etwas Eisenchlorid zum Wasser verschwindet jedoch der Unterschied. Die alkalische Flüssigkeit verhält sich wie die von dem nicht gebeizten Farbstoff erhaltene. Der gewaschene Stoff wird in einer schwach sauren Lösung von Cyaneisenkalium wieder blau. — Salzsaurer Alkohol, Chromlösung jeder Art, Essigsäure und Thonerdelösung verändern das Cyaneisenblau nicht.

Holzblau wird durch Schwefelammonium unter allen Umständen verändert. Der mit Eisen- und Kupfersalz gebeizte Stoff wird zuerst röthlich, später schmutzig braun (von den gebildeten Schwefelmetallen der Beize); bei reiner Alaunbeize bleibt die Farbe bis zuletzt röthlich. — Verdünntes Natron färbt den Stoff roth und nimmt selbst auch eine rothe Farbe an, ebenso salzsaurer Alkohol; ein Tropfen concentrirtes Natron erzeugt einen rothen Fleck; saure Chromlösung entfärbt; Chromlösung färbt beim Kochen braun bis schwarz, je nach der ursprünglichen Nuance des Stoffes. Ein Tropfen Schwefelsäure bringt einen unbestimmt blau-rothen Fleck hervor. Essigsäure lässt den Stoff scheinbar unverändert oder macht ihn vielleicht etwas lebhafter blau und färbt sich von gelöstem Hämatoxylin gelb. Beim Kochen mit Thonerdelösung färbt sich die Flüssigkeit stark blauroth.

Vom Anilinblau zeigten sowohl das im Wasser lösliche wie das darin unlösliche im Wesentlichen dasselbe Verhalten. Kochender Weingeist, salzsaurer Alkohol und Essigsäure färben sich stark damit. Unverändert lassen es Chromlösungen beider Art; Thonerdelösung färbt sich nicht damit, Schwefelsäure bringt einen braunrothen oder gelbrothen Fleck hervor, Wasser stellt die blaue Farbe wieder her, färbt sich aber blau und macht den Fleck blasser. Concentrirtes Natron macht einen braunrothen Fleck, welcher von Wasser allein nicht, wohl aber auf Zusatz von etwas Säure wieder blau wird, wie vorher, während die Flüssigkeit ungefärbt bleibt. Verdünntes Natron färbt beim Erwärmen den Stoff zuerst braunroth, entfärbt ihn endlich nahezu und nimmt eine gelbe Farbe an. Darauf folgendes Auswaschen mit Wasser lässt den Stoff entfärbt und Zusatz von Wasser verändert die Flüssigkeit nicht, Zusatz von Säure

dagegen stellt bei beiden die blaue Farbe wieder her; Chromlösung und saure Chromlösung entfärben es nicht, doch erscheint das im Wasser unlösliche Blau nach längerem Stehen durch die saure Lösung etwas verändert.

Hiernach schlägt der Verf. folgenden Gang der Untersuchung vor:

Man erwärmt mit Weingeist von 80 pC. und einigen Tropfen Salzsäure.

A) Der Stoff wird roth, ebenso die Flüssigkeit: Holzblau.

B) Der Stoff bleibt blau, die Flüssigkeit färbt sich blau: Anilinblau und sächsisches Blau. Man bringt einen Tropfen englische Schwefelsäure auf den Stoff:

a. die Farbe verändert sich nicht: Sächsischblau,

b. die Farbe wird braungelb bis braunroth: Anilinblau.

C) Der Stoff bleibt blau, die Flüssigkeit ungefärbt: Küpenblau, Cyaneisenblau. Man erwärmt mit Sodalösung:

a. die Farbe bleibt unverändert: Küpenblau,

b. sie wird beinahe entfärbt, gelb oder braun: Cyaneisenblau.

Bestätigende Versuche.

Zu A. Man kocht mit Chromlösung: der Stoff wird braun bis schwarz. Durch Kochen mit Thonerdelösung entsteht eine blauröthliche Flüssigkeit.

Zu B. b. Man kocht mit Weingeist: die Flüssigkeit färbt sich blau. Man kocht mit Essigsäure: die Flüssigkeit färbt sich blau. Man kocht mit Kupferchlorid: der Stoff wird nicht entfärbt. Man kocht endlich mit Thonerdelösung: die Flüssigkeit bleibt ungefärbt, wenn die Farbe Anilinblau ist. Wäre die Flüssigkeit im letzteren Falle blau geworden, so hätte man es mit einer durch Indigocarmin und Anilinblau dargestellten Farbe („gemischtem Blau“) zu thun, wie sie in neuerer Zeit nicht selten vorkommen.

Zu C. Man erwärmt mit Schwefelammonium: der Stoff bleibt unverändert. Man betropft mit Schwefelsäure: der Stoff bleibt ebenfalls unverändert. Man kocht mit Thonerdelösung: die Flüssigkeit bleibt farblos, wenn die Farbe Küpenblau ist. Färbt sich im letzteren Falle die Flüssigkeit, so ist Sächsischblau aufgesetzt. Man kocht mit salzsaurem Alkohol: die Flüssigkeit bleibt ungefärbt bei reinem Küpenblau — sie ist blau gefärbt bei Anwesenheit von Sächsischblau oder Anilinblau — sie ist roth gefärbt bei Anwesenheit von Holzblau. Die Anwesenheit von

Anilinblau wird durch Kochen mit Weingeist (1 bis 2 Minuten), wenn dieser sich blau färbt, bestätigt. War man durch C. b. auf Cyaneisenblau hingewiesen, so ist die durch Erwärmen mit Sodalösung erhaltene Flüssigkeit mit Eisenchlorid zu versetzen und mit Salzsäure anzusäuern; wird sie dadurch grün oder blau unter späterer Abscheidung eines blauen Niederschlags beim Stehen, so ist Cyaneisenblau vorhanden. Ist dabei der ausgewaschene Fleck farblos geworden, so ist die Farbe ohne Beize erzeugt. Rostfarbe des Fleckes und Uebergang in kräftiges Blau beim Zusammenbringen mit einer angesäuerten Cyaneisenkaliumlösung deutet auf Blau mit Eisenbeize.

Auch Pinchon*) hat Methoden blaue, gelbe und grüne Farben zu analysiren veröffentlicht, welche im Wesentlichen mit den für denselben Zweck schon von Bolley**) vorgeschlagenen übereinstimmen.

Für die Prüfung des Bienenwachses auf Paraffin gibt O. Marggraf***) ein Verfahren an, welches darin besteht, dass man 2 Grm. des Wachses in einem Probircylinder mit 1,5 Grm. Kali und ungef. 5 Grm. Wasser unter öfterem Umschütteln kocht, bis eine vollständige Mischung eingetreten ist, und die bis fast zum Erstarrungspunkte des Wachses abgekühlte Masse nach und nach mit 6 bis 9 Grm. Petroleumäther vermischt, wodurch eine Emulsion entsteht, aus welcher sich der Petroleumäther nicht absondert. Letzteres tritt aber ein, wenn man eine überschüssige Lösung von essigsaurem Bleioxyd hinzufügt und mit einem Glasstabe umrührt. Die von dem Petroleumäther getrennte Masse wird dann noch zweimal mit neuen Portionen desselben ausgezogen, und die Auszüge, welche das Paraffin enthalten, der Destillation unterworfen. Aus reinem gelbem Wachs werden bei diesem Verfahren 14 bis 16 pC. ausgezogen, was dem Verfahren eben nicht zur Empfehlung dient; es kommt aber auch Wachs vor, welches 57 pC. verliert. — Wenn man das Paraffin rein und frei von Bestandtheilen des Wachses erhalten will, soll man die Zersetzung des letzteren besser mit rauchender Schwefelsäure vornehmen.

*) Moniteur des fils et des tissus durch Musterzeitung für Färberei etc. Bd. 18. p. 167, 186 u. 200.

**) Diese Zeitschr. Bd. 4. p. 473.

***) Pharmaceut. Centralhalle durch polyt. Centralbl. 1869. p. 1406. Vgl. auch Chem. News Bd. 19. p. 310.