verbindungen übereinstimmende Resultate bei der Mischung von 100 CC. Wasser und 20 CC. Salzsäure erhält, so dürfte sich diese Methode innerhalb der angegebenen Grenzen, wenn auch nur für beschränkte Zwecke eignen. Nöthigenfalls könnte man durch eine vorläufige Probe den Antimon Gehalt annähernd bestimmen und danach die zu wählenden Verhältnisse zwischen der Menge der Substanz, Säure und Wasser bemessen.

Iserlohn im November 1862.

III. *Ueber das Verhalten einiger Farbstoffe im Sonnenspectrum; von Dr. J. Haerlin.*

Obwohl seit Brewster's Arbeiten über das Verhalten der Farbstofflösungen im Sonnenspectrum mehrere darauf bezügliche weitere Untersuchungen erschienen sind, und besonders J. Müller (Diese Ann. Bd. 72 S. 76) eine Anzahl gefärbter Lösungen einer genaueren Prüfung unterworfen hat, ist doch in fast allen bisherigen Arbeiten allein die Tendenz ersichtlich, physikalische Fragen allgemeinerer Art zur Lösung zu bringen und eine etwas umfassendere Vergleichung einiger ihrer Färbung nach ähnlicher Farbstoffe zum Zweck ihrer Charakterisirung meines Wissens noch nicht versucht. Auf den Nutzen dieser letzteren machte zwar Hr. Prof. Hoppe in seiner Abhandlung »über das Verhalten des Blutfarbstoffes im Sonnenspectrum« (Virchow's Arch. Bd. 23) schon aufmerksam; auch muß jene um so wichtiger erscheinen, als es im Ganzen sehr an geeigneten objectiven Mitteln zur Unterscheidung der Farbstoffe fehlt, die subjectiven Eindrücke aber, welche die feinen Nüancen der Färbungen im Auge hervorrufen, und auf welche sich häufig die Unterscheidung sowohl, als die technische Bewegung stützen, sind eben offenbar durch nichts anderes bedingt,

als durch die Combination der Einflüsse, welche die betreffenden Farbstoffe auf Licht von verschiedener Brechbarkeit ausüben. Die Beobachtung ergibt, daß die Lichtabsorption in jedem Farbstoffe je nach der Brechbarkeit der Lichtstrahlen eine mehr oder weniger intensive ist. Kein Farbstoff ist gefunden, welcher nur von Licht bestimmter Wellenlänge absorbirte, und ebenso wenig ist ein Farbstoff bekannt, der nur das Licht einer bestimmten Brechbarkeit verschonte; alle unsere Farbstoffe geben im weissen Lichte Mischfarben, in starker Concentration oder dicken Schichten dem weissen Lichte dargeboten sogar oft eine total andere Mischfarbe, als in verdünnter Lösung oder dünner Schicht (so z. B. Indigo, Chromsalze). Die relative Absorptionsintensität, welche ein Farbstoff gegen die einzelnen Strahlen des Spectrums zeigt, läßt sich nun leicht ermitteln und giebt für diejenigen Farbstoffe, welche nahe bei einanderliegende Theile des Spectrums sehr verschieden stark afficiren, ein gutes Unterscheidungsmittel; ja man wird auch aus der Berücksichtigung dieser Absorptionsverhältnisse manchen Nutzen für die Hervorbringung bestimmter Färbungen durch Mischung von Farbstoffen ziehen können.

Ich gebe im Folgenden eine Zusammenstellung der wichtigeren Farbstoffe, so weit es erreichbar war, auf bestimmte Stoffquantitäten bezogen. Zu einer genaueren und zugleich übersichtlichen Darstellung bediente ich mich der graphischen Aufzeichnung, indem ich die Absorptionsintensitäten, ausgedrückt in Concentrationsgraden, bei gleicher Dicke der Schicht, in welcher die Lösung untersucht wurde, auf die einzelnen Spectralabschnitte auftrug. Die Concentrationsgrade bezeichnen zugleich die Anzahl Cubikcentm. Wasser oder Alkohol, die zur Verdünnung in Portionen von anfangs 2 bis 5, später 50 bis 100 einer Lösung von bekanntem oder unbekanntem Gehalt an Farbstoff zugesetzt wurden, und sind auf den graphischen Darstellungen durch die angegebenen Zahlen ausgedrückt; die Grenzen der Absorptionscurven wurden einerseits durch diese Zahlen, andererseits durch die Fraunhofer'schen Linien bestimmt. Das schwarze

Feld der Abbildungen bedeutet die Absorption des Lichtes selbst. Die Untersuchungen wurden mit 5 bis 10 CC. von Farbstofflösungen, die wo möglich so concentrirt waren, daß sie kein oder nur wenig Licht durchliefsen, begonnen, und dann weiter verdünnt. Der Apparat, der zu den Bestimmungen diente, ist einfach und der gleiche, wie ihn Hr. Prof. Hoppe, in dessen Laboratorium ich dieselben ausführte, und dessen gefälliger Unterstützung ich bei dieser Arbeit viel zu verdanken habe, bei seinen Beobachtungen anwandte: Das Sonnenlicht wird mittelst des Heliostaten und eines Reflexionsspiegels durch einen Spalt im Fensterladen geworfen, innerhalb desselben durch eine Sammellinse aufgefangen und durch das Schwefelkohlenstoffprisma gebrochen; es geht dann durch die gefärbte Lösung, welche sich in dem sogenannten Haemätinometer befindet, einem Gefäße, dessen zwei parallele plane Glaswände 1 Centm. von einander entfernt sind. Die Beobachtung geschieht mit einem Fernrohr.

Bei den Untersuchungen machen sich verschiedene Einflüsse geltend, so namentlich die Atmosphäre, die häufig eine Ab- oder Zunahme von Blau und Violett im Spectrum bewirkt; ferner wird durch den Schwefelkohlenstoff, der bei dem Gebrauch leicht gelblich wird und oft gewechselt werden muß, viel Violett absorbirt, was auch der Grund seyn mag, daß bei den gemachten Untersuchungen bei Gegenwart von Roth und Blau das Violett erst nach letzterem erschien; ein Quarzprisma, das sich zu den Untersuchungen wohl besser eignen würde, stand leider nicht zu Gebote.

Die *Anilinfarben* stimmen darin überein, daß sie in ihren verdünnten Lösungen einen Absorptionsstreifen zeigen, der sich bei weiterer Verdünnung lange erhält. Die Lage des Streifens ist jedoch je nach dem Gehalt an Blau oder Roth verschieden. Die verwendeten Anilinfarben wurden in möglichst reinem und krystallisirtem Zustande aus der bekannten R. Knosp'schen Fabrik in Stuttgart erhalten.

Rosein, Fig. 1 Taf. II. Der Streifen liegt genau zwischen

den Linien *D* und *E*. Es scheint diesem Farbstoff das Gelb vollständig zu fehlen, denn es wird mit großer Intensität absorbiert. Zur Untersuchung wurden 10 Mllgrm. Rosein verwendet; der Streifen erlangte bei Verdünnung auf 1000 CC. seine geringste Breite, welche er, indem er seiner ganzen Breite nach bei der Verdünnung nach und nach heller wurde, bis zum Verschwinden behielt. Bei 5000 CC. Verdünnung war der Streifen in 1 Centim. dicker Schicht noch deutlich zu erkennen, und lässt sich daher von diesem Farbstoff noch $\gamma\sigma\sigma\sigma\sigma\sigma$ in Lösung entdecken. Die Gränze der Absorption ist gegen Roth zu ziemlich scharf, und schreitet hier mit der Verdünnung langsam und gleichförmig rückwärts. Gegen Violett zu ist die Gränze weniger scharf, der Uebergang von hell zu dunkel unbestimmter, und schreitet viel rascher rückwärts als bei Roth. Die Verdünnung wurde fortgesetzt bis auf 6000 CC., wo der Streifen verschwand.

Anilinblau, Fig. 2. 20 Mllgrm. wurden mit Alkohol gelöst und verdünnt. Roth's Licht geht schon durch sehr concentrirte Lösung, blaues Licht erscheint bei 15 CC.; obgleich noch ziemlich schwach, nimmt es mit der Verdünnung an Licht und Ausdehnung rasch zu, bis bei 160 CC. der Streifen nicht mehr schmaler, sondern nur heller wird. Die Gränze der Absorption ist gegen Violett zu schlecht, gegen Roth zu besser; der Streifen ist etwas breit, trägt *D* in der Mitte und verschwindet schon bei 400 CC. Verdünnung.

Anilinviolett, Fig. 3. Das Verhalten dieses Farbstoffes stellt sich zwischen das von Rosein und Blau. Blau erscheint zuerst bei *G*, nimmt mit der Verdünnung etwas langsamer zu, als bei Anilinblau. Der Streifen liegt jenseits *D*, hält also gerade die Mitte zwischen dem von Rosein und Anilinblau, auch hält er bei der Verdünnung länger aus als bei Blau. Es wurden zur Untersuchung 10 Mllgrm. verwendet, und dennoch war der Streifen bei 600 CC. noch schwach sichtbar. Die Untersuchungen im Spectrum geben somit das Mittel zu bestimmen, ob in ei-

nem Anilinfarbstoff mehr oder weniger Roth enthalten sey. Eine Mischung von Rosein mit Anilinblau zeigt, wenn das Verhältniß richtig getroffen ist, das gleiche Verhalten im Spectrum wie Anilinviolett. Was uns diese Farben so feurig erscheinen läßt, ist, wie es scheint, der vollständige Mangel an Gelb. Roth ist selbst in reinem blauem Farbstoff noch vorhanden.

Blauholz, Fig. 4. Die Abkochung von Blauholz giebt verdünnt einen ähnlichen Streifen wie Rosein, jedoch verschwindet dieser viel rascher als der von Rosein. Es wurden die Beobachtungen mit 10 CC. neuer Flüssigkeit begonnen, die gerade noch rothes Licht durchließ. Roth nahm bei der Verdünnung rasch zu, hatte immer scharfe Gränze. Blau nahm noch rascher zu, hatte dagegen schlechtere Gränze. Das Stück von *F* bis *G* zeigte sich bei Verdünnung auf 70 CC. Von 180 CC. an wird der Streifen nicht mehr schmaler, verliert dann rasch an Intensität und hört bei 250 CC. ganz auf.

Fernambuk, Fig. 5. In einer Abkochung von Fernambuk nimmt Roth mit der Verdünnung rasch und gleichförmig zu bis auf 330 CC., die Gränze ist scharf. Blau erscheint erst bei 160 CC., nimmt mit schlechter Gränze rasch zu. Die Absorption wird von 350 CC. nicht mehr schmaler und bildet einen Streifen, der diesseits *E* liegt und bei Verdünnung auf 450 CC. verschwindet.

Persio, Fig. 6. Es wurde 1 Grm. zur Lösung verwendet, diese läßt sehr viel Roth durch, die Gränze ist sehr scharf und weicht zurück, bis sie bei 120 CC. jenseits *D* den Absorptionsstreifen erreicht. Blau ist bei 25 CC. Verdünnung von *F* bis über *G* hinaus sichtbar, es nimmt mit schlechter Gränze rasch zu bis auf 120 CC. Der sehr schmale Streifen ist bis zu 230 CC. sichtbar.

Cochenille, Fig. 7. Von 2,5 Grm. Cochenille wurden 10 CC. Auszug bereitet und dieser weiter verdünnt. Roth nimmt dabei gleichförmig zu, bis es bei 1000 CC. *E* erreicht. Die Gränze ist sehr scharf. Blau erscheint spät, erst bei 600 CC. Es dehnt sich mit verwischter Gränze

aus bis *F*. Der breite Streifen von *E* bis *F* hört bei 1500 CC. Verdünnung auf.

Alkalischer Cochenilleauszug, Fig. 8, bietet ein ganz anderes Bild dar, Blau erscheint viel früher, nimmt weniger rasch zu, die Gränze ist ebenfalls schlecht; auch das scharf begränzte Roth nimmt weniger rasch zu. Bei 400 CC. beginnt der breite Streifen sich in der Mitte zu erhellen, es entstehen dadurch zwei Streifen, einer diesseits nahe bei *E*, der andere bei *D*, jener verschwindet schon bei Verdünnung auf 700 CC., dieser erst bei 1300 CC. Das Violet nimmt sehr langsam zu und hat immer eine schlechte Gränze, so daß diese schwer genau bestimmt werden kann. Die Absorptionsfähigkeit des alkalisch gemachten Cochenilleauszugs ist viel gröfser, als die des neutralen, denn ersterer wurde zu den Beobachtungen viermal verdünnter genommen als dieser.

Sandelholz Fig. 9. Im weingeistigen Auszuge nehmen Roth und Gelb anfangs rasch zu, bis *E* bei etwa 350 CC. sichtbar wird; von da ab schreitet die scharfe Gränze nur mehr langsam rückwärts. Blau erscheint erst zwischen 500 und 550 CC. Verdünnung, dehnt sich dann, mit schlechter Gränze, rasch aus, bleibt aber noch lange alterirt. Die zwei sich zeigenden Streifen sind sehr markirt, und können mit denen des alkalischen Cochenilleauszugs nicht verwechselt werden, da sie eine ganz andere Lage besitzen. Der Streifen jenseits dicht bei *F* verschwindet etwas früher, als der zwischen *E* und *C* gelegene, der bei Verdünnung auf 2000 CC. verschwindet.

Schwefelsaurer Indigo Fig. 10. Roth ist zuerst sichtbar; es nimmt rasch zu, bis es bei Verdünnung auf 250 bis 300 CC., die Mitte zwischen *C* und *D* erreicht; es ist immer gut begränzt. Schlechter ist auch hier wieder Blau begränzt, von welchem bei Verdünnung auf 25 CC. schon ein großes Stück von *F* bis beinahe *G* sichtbar ist; es dehnt sich schnell aus, bis die Gränze bei 300 CC. jenseits *D* angelangt ist. Der hier gebildete Streifen ist bis 500 CC. sichtbar.

Berlinerblau in Oxalsäure gelöst Fig. 11. Die Absorption, die diese Lösung hervorbringt, zeigt ein ganz anderes Bild, als die der früheren, indem hier Roth ganz fehlt. Bei Verdünnung concentrirter undurchsichtiger Lösung erscheint zuerst das Blau zwischen *F* und *G*, dehnt sich nach beiden Seiten, schlecht begränzt, rasch aus; das äußerste Roth bleibt am längsten dunkel und wird erst bei Verdünnung auf 500 CC. hell.

Von rothen und blauen Farbstoffen ist noch zu erwähnen:

Murexid. 1) *Purpursaures Ammoniak*. Bei concentrirter Lösung erscheint Roth bis *C*, sowie Violett bis *G* zuerst, das Spectrum dehnt sich von beiden Seiten aus; bei einiger Verdünnung ist das Stück von *D* bis *F* noch dunkel, doch nimmt auch dieses von beiden Seiten noch ab, bis das ganze Spectrum hervortritt.

2) *Purpursaures Natron*. In concentrirter Lösung ist Roth bis *C* sichtbar, sowie ein undeutliches Stück von Blau, welches mit der Verdünnung rasch zunimmt und eine schärfere Gränze bekommt. Auch Roth dehnt sich aus, so dafs zuletzt blofs noch ein Absorptionsstreifen diesseits von *E* bleibt.

Limarothholz verhielt sich ähnlich wie Fernambuk. Roth erscheint zuerst, Violett und Blau dagegen sehr spät. Der gut begränzte Absorptionsstreifen liegt diesseits *E*.

Alizarin. Roth erscheint zuerst bis *D*, dann kommt Blau und Violet, bei weiterer Verdünnung bleibt das Stück jenseits *D* bis jenseits *C* noch verdunkelt. Der mittlere Theil dieser Verdunklung erhellt sich und an den Gränzen bleiben zwei Streifen, während auch Blau und Violet heller werden. Die Streifen halten nicht lange aus. Das Verhalten des Alizarin's hat Aehnlichkeit mit dem eines alkalischen Cochenilleauszugs, nur liegen beide Streifen bei Alizarin mehr gegen Blau, da der eine zwischen *D* und *E*, der andere auf *C* liegt.

Lackmus. Auch Lackmus hat einen Absorptionsstreifen

auf *D*; concentrirte Lösungen verhalten sich im Uebrigen wie Persio.

Pikrinsäure Fig. 12 zeigt ebenfalls ein eigenthümliches Verhalten, sie hat ein ungeheures Absorptionsvermögen für Blau und Violet. Es wurde mit 10 CC. einer gesättigten alkoholischen Lösung begonnen, dabei war Roth, Orange, Gelb und Grün sichtbar bis beinahe *F*, bei Verdünnung auf 30 CC. wurde auch dieses sichtbar; die Gränze schritt nun langsam aber gleichförmig vor, so daß sie bei Verdünnung auf 1500 CC. beinahe *G* erreicht. In gleicher Weise schreitet sie bei noch stärkerer Verdünnung noch weiter vor, bei 4000 CC. liegt *G* frei, bei 7000 CC. ist die Gränze in der Mitte zwischen *G* und *H*, dabei aber sehr verwischt. Erst bei Verdünnung auf 25000 CC. war das Spectrum ganz frei.

Aehnlich der Pikrinsäure verhalten sich auch andere gelbe Farbstoffe, d. h. sie lassen rothes und gelbes Licht durch, und bei der Verdünnung nimmt das Spectrum successive zu, bis zuletzt auch Violett frei wird, ohne daß sich Absorptionsstreifen zeigen; die Gränzen der Absorption sind dabei immer schlecht, besonders wenn sich diese dem Blau und Violett nähert. Hierher gehören *Gummigutt*, *Gelbholz*, *Gelbbeeren*, *Purree*, *Sumac*, *Orlean*, *Quercitron*, *Curcuma* u. a. m. Unter diesen Farbstoffen hat *Curcuma* die größte Absorptionsfähigkeit für Blau und Violett, es absorbirt diese noch in großer Verdünnung. Zugleich zeichnet sich dieses sowie *Orlean* dadurch aus, daß von einer gewissen Verdünnung an die Gränze gegen Blau nicht mehr weiter schreitet, sondern das ganze Blau und Violett zugleich heller werden, und der ganzen Breite nach auf einmal erscheinen.

Die orangen Farbstoffe haben häufig Absorptionsstreifen; z. B. *Safran* zeigt einen zwischen *D* und *E*. Blaues Licht dringt schon bei mäßiger Verdünnung durch; Violett, das am längsten dunkel bleibt, wird schon vor dem Verschwinden des Streifens sichtbar.

Die weingeistige Lösung von *Drachenblut* läßt concentrirt bloß rothes Licht bis *C* durchgehen; verdünnter erzeugt die Lösung, namentlich wenn sie alkalisch gemacht ist, einen breiten Streifen zwischen *C* und *D*, der übrigens bald verschwindet.

Eine Vergleichung der Einflüsse dieser sämtlichen Farbstoffe auf das Spectrum ergibt einige merkwürdige Resultate.

1. Farbstoffe, welche in ihrer Mischfarbe in gewissen Concentrationen im weissen Lichte nicht wohl zu unterscheiden sind, können total verschiedene Einwirkung auf einzelne Theile des Spectrums haben.

2. Nirgends zeigen sich so häufig kräftige Unterschiede in der Absorptionsintensität für benachbarte Spectraltheile, als im Gelb und Gelbgrün.

3. Besonders gute Erkennung giebt die Spectraluntersuchung für folgende Farbstoffe: Rothe, violette und blaue Anilinfarbstoffe, Blauholz, Fernambuk, Persio, Lakmus, Cochenille, Murexid, Linarothholz, Alizarin, Sandelholz, Indigo, Berlinerblau, Drachenblut, Safran, Orlean, Picrinsäure, Curcuma.

Tübingen im August 1862.