

cellanschälchen ein, nimmt den Rückstand mit 4 CC. 25proc. Salzsäure auf, gibt die Flüssigkeit in eine weite Proberöhre, versetzt mit ungef. 0,25 Grm. chloresurem Kali und erwärmt, wobei eine vollständige Oxydation des Schwefels, Arsens und Antimons stattfindet. Man kocht bis zur vollständigen Austreibung des freien Chlors, gibt dann eine starke Messerspitze reinen Chlornatriums, ebensoviel Zinnchlorür und, nachdem die Mischung durch Agitation unter Beihülfe geringer Erwärmung bewerkstelligt ist, vorsichtig ungefähr ein halbes Volumen reiner concentrirter Schwefelsäure hinzu. Endlich erhitzt man noch bis zum Aufkochen. Bei Gegenwart von Arsen erscheint die Flüssigkeit dunkel gefärbt. Nach Verlauf von einer Viertelstunde verdünnt man mit ungef. 5 CC. Wasser und 10 CC. Salzsäure, indem man durch Umgiessen aus einem Probecylinder in einen anderen mischt, und lässt das abgeschiedene graubraune Arsen sich absetzen. Ist kein Arsen vorhanden, so bleibt die Flüssigkeit farblos und klar.

Der Salmiakgeist, welcher zu Anfang des Verfahrens neben kohlen-saurem Ammon zur Anwendung kommt, hat den Zweck, die Erhitzung zu ermöglichen und das Erz gewissermaassen für die Einwirkung des kohlen-sauren Salzes aufzuschliessen.

Alle vom Verf. nach dieser Methode geprüften, aus den verschiedensten Laboratorien stammenden Sorten lävigirter Antimonglanze enthielten Arsen. Der mit Ammon und kohlen-saurem Ammon behandelte und ausgewaschene Rückstand gab, in gleicher Weise behandelt, entweder gar keine oder nur äusserst entfernte Andeutungen von Arsen.

Für die Erkennung der wichtigsten gelben und grünen Farbstoffe auf Zeugen hat W. Stein*) folgende systematische Methoden angegeben:

Für die gelben Farben.

Man erwärme mit Weingeist oder Wasser und einigen Tropfen neutralen Eisenchlorids:

I. Die Farbe des Stoffes bleibt ganz oder nahezu unverändert — Orlean, Curcuma, Anilingelb (Amidodiphenylimid, im Handel als Phosphingelb oder Jaune phosphorin), Pikrinsäure, Naphtalingelb (Dinitronaphtol). Man bringe einen Tropfen englische Schwefelsäure auf den Stoff:

A. Es entsteht ein blauer oder grüner Fleck: Orlean.

B. Der Fleck wird sogleich oder nach einiger Zeit braun, rothbraun oder roth — Curcuma, Anilingelb, Pikrinsäure, Naphtalingelb. —

Man übergiesse mit salzsaurem Weingeist und setze Borsäure zu:

*) Polyt. Centralbl. 1870, p. 1055. — Vergl. auch diese Zeitschr. Bd. 9, p. 128.

1) Die Flüssigkeit färbt sich:

a. intensiv rosa: Curcuma. Der Stoff hat die Farbe der Flüssigkeit. Beim Zumischen eines gleichen Volumens Wasser werden Flüssigkeit und Stoff zu röthlich Gelb entfärbt.

b. blass rosa: Anilingelb. — Der Stoff nimmt eine violette Farbe an. — Beim Zumischen von Wasser wird die Flüssigkeit intensiver rosa, der Stoff carmoisin.

2) Die Flüssigkeit bleibt unverändert: Pikrinsäure und Naphtalingelb. Man erwärme mit ammoniakalischer Kupferlösung und wasche aus. Die Farbe des Stoffes zeigt sich

a. blaugrün: Pikrinsäure,

b. olivengrün: Naphtalingelb.

II. Die Farbe des Stoffes wird mehr oder weniger dunkel (gelbgrün, olivengrün, braun oder dintenfarbig) — Krappgelb, Gelbholz, Fisetholz, engl. Flavin, Wau, Quercitron, Rhamnusbeeren (Gelbbeeren, persische Beeren, Avignonbeeren). — Man koche mit schwefelsaurer Thonerde und mische ein gleiches Volum Wasser zu:

A. Die Flüssigkeit ist roth mit grünem Reflex: Krappgelb.

B. Die Flüssigkeit ist mehr oder weniger deutlich gelb

1) mit blaugrünem Reflex: Gelbholz,

2) ohne Reflex: Fisetholz, Flavin, Wau, Quercitron, Rhamnusbeeren. — Man erwärme mit Baryt- oder Kalkwasser,

a. der Stoff färbt sich roth: Fisetholz,

b. die Farbe des Stoffes wird nur etwas dunkler: Flavin, Wau, Quercitron, Rhamnusbeeren. — Man koche mit Essigsäurehydrat. Die Flüssigkeit zeigt nach der Abkühlung

α) einen deutlichen, grünen Reflex: Flavin. Die Flüssigkeit ist deutlich goldgelb gefärbt.

β) keinen oder nur einen sehr schwachen Reflex — Wau, Quercitron, Rhamnusbeeren. Die Flüssigkeit ist nur wenig gefärbt. Man koche mit Bleiessig. Die Farbe des Stoffes ist

aa. kaum verändert: Wau,

bb. orangebraun: Quercitron, Rhamnusbeeren.

Hieran knüpft der Verf. noch folgende Erläuterungen:

1) Orlean. Die Farbe des Orleans ist eigentlich rothgelb; da sie jedoch gewöhnlich als Orleangelb bezeichnet wird, so hat sie hier Aufnahme gefunden. Sicherer als auf dem Zeuge ist die Reaction mit Schwefelsäure, wenn man den Orlean durch Weingeist abzieht, die Lösung zur Trockne verdunstet und einen Tropfen Schwefelsäure auf den Rückstand bringt. Ueberdiess erfährt man durch diesen Versuch, ob der Orlean blos zum Schönen benutzt worden war, und kann mit dem durch Weingeist extrahirten Stoffe weitere Versuche zur Ermittlung der Grundfarbe anstellen. In dem Verhalten gegen Schwefelsäure stimmen mit dem Orlean zwei andere Farbstoffe überein, nämlich der des Safrans und der der chinesischen Gelbschoten (*Gardenia grandiflora*); beide finden jedoch kaum je in der Zeugfärberei Anwendung.

2) und 3) Zur weiteren Unterscheidung der Curcuma vom Anilingelb dient ihr Verhalten gegen Schwefelammonium, von welchem erstere schon bei gewöhnlicher Temperatur braunroth gefärbt wird, während Anilingelb unverändert bleibt, — ferner auch das gegen die meisten Säuren, welche — und so auch wässrige Phosphorsäure — von Anilingelb unter Entfärbung des Stoffs roth gefärbt werden. Curcuma wird davon nicht verändert und die Säure bleibt farblos.

4) und 5) Pikrinsäure und Naphhtalingelb stimmen in ihrem chemischen Verhalten vielfach so nahe überein, dass die Färbung durch ammoniakalische Kupferlösung noch das sicherste Unterscheidungsmerkmal abgibt.

6) Krappgelb (ebensogut mit Krapporange zu bezeichnen), welches vielleicht nur beim Kattundruck benutzt wird, erhält man mit Zinnbeize; man erkennt aber den Krappfarbstoff am besten noch durch das in der Tabelle angegebene Verhalten.

7) Gelbholz. Die Fluorescenz, welche Morin in einer Thonerde enthaltenden Flüssigkeit zeigt, ist so empfindlich, dass sie noch bei 100000facher Verdünnung wahrgenommen werden kann. Sie verschwindet auch beim Erwärmen der Flüssigkeit nicht, sondern tritt sogar deutlicher hervor. Dagegen wird sie geschwächt oder vernichtet durch freie Salzsäure oder freies Alkali. Sie zeigt sich endlich auch dann, wenn man die Stoffprobe mit einer Lösung von doppelt-schwefligsaurem Natron aufkocht und hierauf einen Tropfen Thonerdelösung zufügt.

8) Fisetholz. Im Fisetholz ist ein Farbstoff, welcher sich durch die Eigenschaft auszeichnet, in Berührung mit concentrirten Säuren oder mit Lösungen freier Alkalien eine lebhafte, rothe Färbung anzunehmen.

Da dieser beim Färben mit Fisetholz sich stets mit der Faser verbindet, so wird die oben angeführte Reaction dadurch bestätigt, dass durch Erwärmen mit salzsaurem Weingeist die Farbe des Stoffes ebenfalls roth wird und auch die Flüssigkeit sich roth färbt.

9) Wau. Der Farbstoff des Wau's, das Luteolin, hat grosse Aehnlichkeit im Verhalten mit dem Farbstoff des Quercitrons und der Rhamnusbeeren. Der beste Unterschied, nächst dem oben angeführten, ist das negative Verhalten in essigsaurer Lösung gegen Thonerde. Es entsteht keine Fluorescenz.

10) 11) und 12) Flavin, Quercitron und Rhamnusbeeren. Der Farbstoff des Quercitrons, Quercitrin, ist ein Glucosid, welches indessen direct auf die Faser aufgefärbt werden kann. Das durch Spaltung desselben entstehende Quercetin bildet die Hauptmasse des englischen Flavins. Da in den Rhamnusbeeren ebenfalls Quercetin oder eine demselben isomere Verbindung enthalten, so ist es nicht zu verwundern, dass diese drei Farbstoffe sich nur schwer, beziehungsweise nicht von einander unterscheiden lassen. Das Flavin ist ausgezeichnet durch Lebhaftigkeit und Reinheit der gelben Farbe, durch die tiefgelbe Färbung, welche Essigsäurehydrat beim Kochen damit annimmt, und durch die starke, grünliche Fluorescenz der Flüssigkeit. Die mit Quercitron und Rhamnusbeeren gefärbten Stoffe haben gewöhnlich eine weniger reine Farbe (besonders, wenn sie mit Alaun gebeizt sind), färben die Essigsäure beim Kochen nur in geringem Grade und die Lösung zeigt bisweilen keine, bisweilen nur eine schwache Fluorescenz. Wenn die Stoffe dagegen sehr lange in der Flotte gekocht werden, so nehmen sie die Flavinfarbe an und zeigen alsdann auch dessen Reactionen. Zu bemerken ist übrigens, dass die Fluorescenz beim Verdünnen mit einem gleichen oder doppelten Volum Wasser, ebenso auch beim Erhitzen bis zum Kochen verschwindet.

Einige weniger gebrauchte gelbe Farbstoffe sind noch folgende:

a. Berberitzenwurzel und das darin enthaltene Berberin liefern ein Gelb, welches sich dadurch auszeichnet, dass es von Chlorwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur geröthet wird (die Farbe wird in der Regel braunroth). Beim Stehen nimmt auch die Flüssigkeit eine röthliche Farbe an. Säuren ziehen die Farbe ab, indem sie sich goldgelb färben.

b. Schmack (Sumach) wird bisweilen mit anderen Farben, z. B. Orlean, gebraucht. Man zieht letzteren mit Weingeist aus und behandelt dann den Stoff mit Eisenchlorid und Wasser, wie oben angegeben. Dabei schwärzt sich der Stoff. Kocht man mit Barytwasser, so wird die Farbe

zuerst grünlich, dann orange oder röthlich. Beim Erwärmen mit salzsaurem Weingeist wird die Farbe stark abgezogen und der Stoff bläulich roth. Dieses Verhalten erinnert an Fisetholz, was nicht überraschen kann.

c. Eisenoxyd (Nankinfarbe) wird am sichersten durch die Reaction gegen Schwefelammonium oder gegen Blutlaugensalz und einen Tropfen Salzsäure erkannt.

d. Chromsaurer Bleioxyd (Chromgelb) wird beim Erwärmen mit Salzsäure und Weingeist weiss, während die Flüssigkeit sich grünlich färbt. Wird der gebleichte Stoff dann mit Weingeist ausgewaschen und hierauf mit Jodkaliumlösung befeuchtet, so wird er gelb, sowie beim Befeuchten mit Schwefelammonium schwarz.

Für die grünen Farben. *)

Verf. theilt die grünen Farben nach ihren Hauptbestandtheilen in drei Hauptgruppen:

- 1) Anilingrün, oft Pikrinsäure, wohl auch Anilingelb enthaltend.
- 2) Carmingrün. Neben Indigocarmin findet sich darin Pikrinsäure (Pikringrün), Gelbholz (Gelbholzgrün), Wau (Waugrün) und Curcuma (Curcumagrün).
- 3) Küpengrün. Es enthält entweder Küpenblau allein, oder Küpenblau und Indigocarmin und in der Regel nur Gelbholz.

Ausser den zu diesen Hauptgruppen gehörigen Farben kommen auch solche aus Anilinblau und Pikrinsäure vor, und der Indigocarmin ist wohl bisweilen durch Holzblau **) ersetzt. Cyaneisenblau ist dem Verf. als Bestandtheil grüner Zeugfarben nicht vorgekommen. Nach der früher (a. a. O.) gegebenen Anleitung ist es indessen leicht, die drei genannten Varietäten zu erkennen. Ausserdem werden unten über das gemischte Anilingrün, sowie über Cyaneisengrün, Chromgrün und Schweinfurter Grün noch einige Notizen gegeben.

Der zur Erkennung der grünen Zeugfarben vom Verf. vorgeschlagene systematische Gang besteht in Folgendem:

Man koche mit einer mässig concentrirten Lösung von Cyankalium.

I. Das Grün wird bräunlich, braun, braungelb oder gelb (Anilingrün und Carmingrün). — Man mische die Flüssigkeit unmittelbar nach dem

*) Polytechn. Centralbl. 1870, p. 1209.

**) Vgl. diese Zeitschr. Bd. 9, p. 131.

Kochen mit dem doppelten Volumen Wasser und setze schwefelsaure Thonerde**) zu, bis ein reichlicher Niederschlag entsteht, welcher abfiltrirt und gewaschen wird.

A. Das Filtrat ist gelb oder röthlich: Anilingrün.

B. Das Filtrat ist blau: Carmingrün. — Der Niederschlag ist nach dem Auswaschen

- 1) farblos: Carminpikringrün,
- 2) gelb gefärbt: Carminpflanzengrün. — Man löse den Niederschlag auf dem Filter in Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und filtrire;
 - a. Das Filtrat fluorescirt grün: Gelbholzgrün;
 - b. Das Filtrat ist ohne Fluorescenz — Curcumagrün und Waugrün. — Man erwärme eine frische Probe mit Weingeist und füge Borsäure nebst Salzsäure hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich:
 - α) rosa: Curcumagrün.
 - β) nicht: Waugrün.

II. Das Grün geht in Braungrün oder Gelbgrün über oder wird kaum verändert — Küpengrün und Küpencarmingrün. — Man mische die Flüssigkeit unmittelbar nach dem Kochen mit dem doppelten Volumen Wasser und setze schwefelsaure Thonerde hinzu, bis ein reichlicher Niederschlag entstanden ist, der abfiltrirt und gewaschen wird.

A. Das Filtrat ist farblos, der Niederschlag gelb: Reines Küpengrün.

B. Das Filtrat ist blau gefärbt. — Küpencarmingrün. — Der Niederschlag ist

- 1) ungefärbt Carminpikringrün,
- 2) gelb gefärbt Carminpflanzengrün. — Die weitere Behandlung ist wie in I. B. 2.

Bestätigende Versuche.

1) Anilingrün (Iodgrün und Aldehydgrün). Solche Anilingrüne, welche Pikrinsäure enthalten, färben sich beim Kochen mit Wasser oder schwachem Weingeist zuerst gelb, später grünlich gelb. Die Flüssigkeit zeigt dann mit Cyankalium das Verhalten einer Pikrinsäurelösung. Direct

*) Ein Ueberschuss von schwefelsaurer Thonerde ist zu vermeiden, weil der entstandene Niederschlag sich darin wieder auflöst.

mit Wasser und Cyankalium erwärmt wird die Farbe in Braun bis Rothbraun umgewandelt. Schwefelammonium verwandelt diese Varietäten des Grüns in Orangeroth. Beim Auswaschen bleibt letztere Farbe in der Hauptsache unverändert. Die Flüssigkeit hat einen stark rothen Ton angenommen, der durch Kochen noch verstärkt wird. — Reine Anilingrüne färben sich mit Wasser entweder gar nicht oder blaugrün bis blau; noch stärker mit Weingeist, wobei die Farbe abgezogen wird. Cyankalium-Lösung entfärbt oder verändert die Farbe in Gelb, was durch fortgesetztes Auswaschen fast farblos wird. Essigsäure zieht Aldehydgrün mit schön blaugrüner Farbe ab. Die Flüssigkeit wird beim Uebersättigen mit Ammoniak bis zu blass bläulich entfärbt, kohlen-saures Natron entfärbt in viel geringerem Grade. Jodgrün wird durch Essigsäurehydrat mit starker, blaugrüner Farbe abgezogen, (der Stoff wird deutlich entfärbt, aber gelbgrün.) Ammoniak entfärbt die blaue Lösung nicht.

Schwefelammonium entfärbt Aldehydgrün schon in gewöhnlicher Temperatur rasch, so dass der Stoff in der Flüssigkeit fast farblos erscheint. Beim Auswaschen mit Wasser nimmt er wieder eine blaugrüne Farbe an. Die Flüssigkeit erfährt auch beim Kochen keine Farbenveränderung. Jodgrün wird durch Schwefelammonium kalt in Orange-gelb verändert, welches beim Auswaschen in Stroh-gelb übergeht. Die Flüssigkeit nimmt beim Kochen einen nur schwachen röthlichen Ton an.

Directe Anilingrüne (gleichviel, ob sie Pikrinsäure enthalten oder nicht) erkennt man übrigens sofort auch daran, dass sie, mit Wasser und etwas Salzsäure erwärmt, gebleicht werden. Bei Gegenwart von Pikrinsäure färbt sich die Flüssigkeit gelb.

2) Carmingrün. Die Gegenwart des Indigocarmins ist durch die oben unter I. B. angeführte Farbe des Filtrats nachgewiesen. Es bleiben daher nur noch für die Beimengungen bestätigende Versuche anzuführen.

- a. Pikrinsäure. Man zerstört durch Chlorwasser oder Chlorkalklösung des Indigoblau, wäscht aus und weist durch Cyankalium oder Schwefelammonium die Pikrinsäure nach.
- b. Gelbholzfarbstoff. Es ist zu bemerken, dass der oben unter I. erwähnte Thonerdeniederschlag bei Gegenwart von Gelbholzfarbstoff bisweilen kaum gefärbt erscheint. Im Uebrigen ist auf das zu verweisen, was bereits pag. 117, erwähnt worden ist.
- c. Wauffarbstoff. Man wird bemerken, dass auf diesen Farbstoff nur durch sein negatives Verhalten zu schliessen ist. — Zeigt weder eine essigsaure, noch eine schwefelsaure Lösung des

Thonerdeniederschlags Fluorescenz, so ist Wangelb (oder Quercitrin) vorhanden. Fluorescirt jedoch die essigsäure Lösung, so deutet diess auf Flavin oder Rhamnusfarbstoff.

- d) Curcumafarbstoff. Schwefelammonium, ebenso wie Ammon, färbt ein solches Grün auffällig braunroth.

Anhangsweise gibt der Verf. noch über einige andere grüne Farben folgende Notizen:

a) Anilinblau mit Pikrinsäure. Man kocht mit Wasser oder Weingeist aus, dampft zur Trockne ab und behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser. Dieses löst (auch wenn lösliches Anilinblau vorliegt) nur die auf bekannte Weise nachweisbare Pikrinsäure. Der blaue Rückstand löst sich in Weingeist und hinterlässt einen Rückstand, der mit Schwefelsäure und mit Natron geprüft werden kann; *) durch Kochen mit Kupferchlorid wird er nicht gebleicht.

b. Cyaneisengrün. Man erwärmt mit Sodalösung, giesst die Flüssigkeit ab und mischt Eisenchlorid und dann Salzsäure bis zu schwach saurer Reaction hinzu. Die Flüssigkeit nimmt eine grünliche Farbe an und setzt nach einiger Zeit Berliner Blau ab. Der mit Sodalösung behandelte Stoff wird mit einer Mischung von Chlorkalklösung und Chlorwasser erwärmt und, nach einigem Stehen damit, gut ausgewaschen. Bringt man nun Schwefelammonium damit zusammen, so wird er schwarz werden, und nach Entfernung des Schwefelammoniums durch Auswaschen geht die schwarze Farbe durch eine schwach angesäuerte Ferridcyankaliumlösung in Blau über.

c) Chromgrün lässt sich am leichtesten nach dem Einäschern des Stoffes durch Behandlung der Asche in der Phosphorsalz- oder Borax-Perle mit dem Löthrohr erkennen. Um es auf nassem Wege nachzuweisen, kocht man die Probe mit Chlorkalklösung, wobei in der Regel Entfärbung eintritt, während die Flüssigkeit eine gelbe Farbe annimmt. Letztere wird mit Essigsäure übersättigt, zur Verjagung des Chlors erwärmt und mit Bleiessig vermischt, worauf ein gelber Niederschlag (Chromgelb) entsteht.

d) Schweinfurter Grün (überhaupt Arsenikgrün) wird leicht erkannt, wenn man den Stoff mit Salmiakgeist digerirt. Dadurch geht das Grün zuerst in Blau über; nach und nach färbt die Flüssigkeit sich blau, während der Stoff sich entfärbt. Erwärmen beschleunigt die Ver-

*) Vergl. diese Zeitschr. Bd. 9, p. 131.

änderung. Behandelt man eine zweite Probe mit Wasser, in welchem etwas salpetersaures Silberoxyd gelöst ist, und setzt soviel Ammoniak hinzu, bis der zuerst entstehende Niederschlag beim Schütteln eben wieder verschwindet, so geht die grüne Farbe in Gelb oder Braungelb über. Wenn man endlich den Stoff mit wenig Wasser und einigen Tropfen Natronlösung erhitzt, so scheidet sich rothes Kupferoxydul ab.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Verfahren, um aus Blut, Milch und ähnlichen thierischen Flüssigkeiten ein klares Filtrat herzustellen. Zu diesem Zweck verwendet W. Zahn*) poröse Thonzellen, wie solche bei constanten Ketten benutzt werden. Die Cylinderöffnung derselben wird mit einer Kautschukkappe, in welcher zwei Glasröhren stecken, verschlossen. Die eine dieser Glasröhren reicht bis auf den Boden der Zelle und wird durch einen Quetschhahn verschlossen, die andere ist kurz und wird mit einer hoch stehenden, mit Wasser gefüllten Flasche durch einen Gummischlauch verbunden, welcher wieder mit einem niedrig stehenden Gefäss durch einen langen Schlauch in Verbindung steht. Die zu filtrirende Substanz giesst man in ein Becherglas und stellt in dieses die hergerichtete Thonzelle. Ist die Verbindung der letzteren mit der oben stehenden Flasche hergestellt, so wird an der unten stehenden gesogen und das Wasser tritt aus dem oben stehenden Gefäss in das untere. Dadurch entsteht in der Thonzelle ein luftverdünnter Raum und die die Zelle umgebende Flüssigkeit wird in dieselbe hineingetrieben. Giesst man in das Becherglas Wasser nach, so kann der Niederschlag, der sich rings an die Thonwand anschlägt, in beliebiger Weise ausgewaschen werden. Soll das Filtrat in der Thonzelle zur Untersuchung verwandt werden, so kann man dasselbe, indem man die zweite Glasröhre als Heber benutzt, auslaufen lassen.

Ueber das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds zu schwefelammoniumhaltigem Blute. Nachdem Schönbein**) das Wasserstoffsuperoxyd als Reagens auf Blausäure im Blute in Vorschlag gebracht, fand bekanntlich Huizinga, ***) dass jede saure Reaction des Blutes

*) Schmidt's Jahrbücher d. gesammten Medicin Bd. 149, p. 3.

**) Diese Zeitschr. Bd. 7, p. 394.

***) Diese Zeitschr. Bd. 8, p. 233.