

Da die Versuche fortgesetzt werden und noch keine abschliessenden Resultate geliefert haben, begnüge ich mich mit dem Hinweis auf diese Arbeit.

Die Trennung der Bernsteinsäure von Weinstein- und Milchsäure und die Bestimmung der ersten bewirken Bordas, Joulin und Raczkowski¹⁾ durch Ueberführung der Säuren in ihre Silbersalze. Wird eine neutrale Lösung der obigen Säuren mit überschüssiger concentrirter Silbernitratlösung versetzt, so wird die Bernsteinsäure vollständig abgeschieden, die Weinsteinsäure wird nur zum Theil gefällt, während das milchsaure Silber in Lösung bleibt. Filtrirt man die gefällten Silbersalze ab und wäscht bis zum Verschwinden der Silberreaction aus, so geht auch das Silbertartrat in Lösung, und auf dem Filter verbleibt das reine bernsteinsäure Silber. Man spritzt den Niederschlag in ein Becherglas, fügt überschüssige $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumchloridlösung hinzu und bestimmt den Ueberschuss an letzterer mit $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung unter Benutzung von neutralem chromsauren Kali als Indicator. Die Differenz der angewandten Cubikcentimeter der $\frac{1}{10}$ Normallösungen mit 0,0059 multiplicirt entspricht der vorhandenen Menge Bernsteinsäure.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Untersuchung von Farben und gefärbten Lebensmitteln. L. Grünhut²⁾ bespricht in einer grösseren Abhandlung zunächst die Prüfung im Sinne des Farbengesetzes vom 5. Juli 1887. Er weist darauf hin, dass die qualitative Untersuchung auf sämtliche der im Farbengesetz genannten Metallgifte selbstverständlich sich ohne weiteres mit dem amtlich vorgeschriebenen Verfahren zum Nachweis von Arsen und Zinn³⁾ verbinden lässt.

Für die Untersuchung gefärbter Nahrungs- und Genussmittel schreibt diese Anleitung die anzuwendende Substanzmenge vor. Handelt es sich

1) Journ. Pharm. Chim. 1898, S. 417, durch The Analyst **23**, 236.

2) Zeitschrift f. öffentl. Chemie **4**, 563.

3) Diese Zeitschrift **27**, 471.

jedoch um die Prüfung eines Farbstoffes, so ist die Menge des Ausgangsmateriales in das Ermessen des Chemikers gestellt. Der Verfasser empfiehlt, in solchen Fällen dem Gutachten stets einen Vermerk über die angewandte Substanzmenge einzufügen.

Der Haupttheil von Grünhut's Abhandlung beschäftigt sich mit dem Nachweis der drei organischen Farbstoffe, welche durch das Farben-gesetz verboten sind, also der Pikrinsäure, des Gummi-Gutti und des Corallins.

Für den Nachweis der Pikrinsäure benutzt man als ersten orientirenden Versuch immer einen Färbeversuch mit Seide. Handelt es sich um die Untersuchung eines Farbstoffes, der in Substanz vorliegt, so kocht man ihn mit Wasser aus, filtrirt von ungelöst gebliebenen Antheilen ab und bringt in die erkaltete, klar filtrirte Lösung einige weisse Seidenfäden. Sind gefärbte Nahrungs- oder Genussmittel zu prüfen, so kocht man sie nach einander mit Aether, mit Alkohol und mit Wasser aus. Die ätherischen und die alkoholischen Auszüge verdunstet man zur Trockne, nimmt die Rückstände mit heissem Wasser auf und vereinigt diese Lösung mit dem wässrigen Auszug. Man filtrirt nach dem Erkalten und prüft auch hier mit einem weissen Seidenfaden.

Bleibt der Seidenfaden nach zweistündigem Verweilen in der Lösung ungefärbt und färbt er sich auch nicht, nachdem man die Lösung schwach mit Schwefelsäure angesäuert hat, so ist die Wahrscheinlichkeit sehr gering, dass Pikrinsäure vorhanden ist. Man bringt in diesem Falle eine Spur Pikrinsäure zu einem Theile der Lösung und wiederholt den Färbeversuch mit Seide. Tritt nunmehr Gelbfärbung des Fadens ein, so darf man sicher sein, dass in der ursprünglichen Substanz Pikrinsäure nicht vorhanden war.

Bleibt bei dem eben beschriebenen Controlversuch der Faden gleichfalls ungefärbt (ein Fall, der übrigens bisher noch nicht beobachtet wurde) oder tritt bei dem ursprünglichen Versuch Gelbfärbung oder eine andere Färbung der Seide auf, die auch nach dem Abspülen in Wasser beständig bleibt, so sind nähere Prüfungen vorzunehmen. Der Rest der Lösung wird in diesem Falle mit Schwefelsäure angesäuert und darauf mit Aether ausgeschüttelt. Pikrinsäure geht dann ziemlich vollständig in den Aether über.

Die Aetherlösung ist auch bei Gegenwart namhafter Pikrinsäuremengen oft nur schwach gelb gefärbt. Man verdunstet sie zur Trockne. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf und färbt darin bei ge-

wöhnlicher Temperatur Seidenfäden aus. Ist Pikrinsäure zugegen, so werden diese Fäden gelb gefärbt; legt man sie danach in Salzsäure, so werden sie wieder völlig entfärbt, legt man sie in Natronlauge, so färbt sich diese deutlich gelb. Mit heissem absolutem Alkohol lässt sich die gelbe Farbe extrahiren. Mit dem Verdunstungsrückstand einer solchen alkoholischen Abkochung kann man noch die beiden folgenden Reactionen anstellen. Pikrinsäurelösung gibt beim Kochen mit Cyankalium und Kalilauge eine rothbraune Lösung in Folge der Bildung von isopurpursäurem Kalium. Auch beim Kochen mit Natronlauge und Dextrose gibt sie Rothfärbung, indem sie zu Pikraminsäure reducirt wird.

Wenn in die Aetherausschüttelung neben Pikrinsäure noch andere auf Seide aufziehende Farbstoffe in merklicher Menge übergehen, namentlich solche von anderer Farbe als gelb, so muss man den Verdunstungsrückstand der Aetherlösung mikroskopisch untersuchen und die charakteristischen Gestalten der Pikrinsäurekrystalle aufsuchen. Mit den Formen der letzteren macht man sich am besten an der Hand von Vergleichspräparaten bekannt.

Bei der Prüfung auf Gummi-Gutti können dessen Löslichkeitsverhältnisse zuweilen einen ersten Anhalt gewähren. Farben, welche entweder in Wasser oder in Alkohol vollständig klar löslich sind, können Gummi Gutti in natura nicht enthalten. Dieses Merkmal für die Abwesenheit ist aber in vielen Fällen unzureichend und lässt sich auf die Prüfung fertig gefärbter Nahrungs- und Genussmittel überhaupt nicht anwenden. Dagegen ermöglicht das Verhalten der ätherischen Lösung des Guttiharzes, der sogenannten Gambogiasäure, die Gewinnung eines sicheren Urtheiles.

In der Masse gefärbte Nahrungsmittel etc. werden mit Sand möglichst fein zerrieben. Von oberflächlich gefärbten Gegenständen schabt man die farbige Schicht ab und zerreibt das gewonnene Material gleichfalls mit Sand. In entsprechender Weise behandelt man Farben, die in Substanz vorliegen; flüssige oder teigförmige werden unter Sandzusatz zur Trockne verdampft. Die erhaltene Masse durchfeuchtet man mit Salzsäure und zieht sie darauf mit Aether aus. Bleibt der Aether farblos, so kann Gummi-Gutti nicht zugegen sein.

Erhält man dagegen eine gefärbte, namentlich eine gelb gefärbte Aetherlösung, so hat man weitere Prüfungen vorzunehmen. Man verdünnt zunächst einen Theil der Aetherlösung mit dem mehrfachen Volumen Alkohol und fügt dann etwas Eisenchloridlösung hinzu. Tritt

hierbei Schwarzfärbung ein, so kann Gummi-Gutti zugegen sein, ist nichts derartiges zu beobachten, so ist die Abwesenheit von Gummi-Gutti erwiesen. Natürlich beweist aber ein positiver Ausfall der Eisenchloridreaction noch nicht endgültig die Anwesenheit von Gummi-Gutti; der Beweis hierfür ist vielmehr in folgender Weise zu führen. Man schüttelt den Rest der Aetherlösung mit stark verdünntem Ammoniak aus. Gambogiasäure wird von dem Ammoniak mit schwach röthlichgelber Farbe aufgenommen und bleibt beim Verdampfen der ammoniakalischen Flüssigkeit als amorphe, in kaltem Wasser unlösliche Masse zurück. Besteht der Verdacht, dass neben der Gambogiasäure noch andere Substanzen zugegen sind, so kann man diesen Eindampfungsrückstand erst noch wiederholt mit kaltem Wasser auswaschen. Dann löst man ihn wieder in schwach ammoniakhaltigem Wasser auf, filtrirt — wenn nöthig — und prüft die erhaltene Lösung auf ihr Verhalten gegen Metallsalzlösungen. Die letzteren geben, wie theilweise schon Ph. Büchner¹⁾ beobachtete, mit der Gambogiasäure Niederschläge. Besonders charakteristisch ist das Verhalten zu Baryumchlorid, Kupfersulfat, Eisenoxydulsulfat und Nickelsulfat. Baryumchlorid gibt einen orangefarbenen Niederschlag, Kupfersulfat einen schmutzig-grünen, Eisenoxydulsulfat einen dunkelbraunen, fast schwarzen, und Nickelsulfat einen rostbraunen Niederschlag.

Bei der Anstellung dieser Prüfungen hat man dafür Sorge zu tragen, dass der Ammoniakgehalt der zu untersuchenden Lösungen nicht zu gross ist, damit er nicht den Ausfall der Reactionen beeinträchtigt. Zur Controle der nach dieser Methode erhaltenen Ergebnisse kann auch das Verfahren von Ed. Hirschsohn²⁾ herangezogen werden.

Bei der Besprechung des Corallins weist Grünhut zunächst darauf hin, dass dieser Farbstoff keine einheitliche Substanz ist, sondern neben seinem wesentlichsten Bestandtheil, dem Aurin, noch eine Reihe anderer Gemengtheile von theilweise sehr complicirter Zusammensetzung enthält, von welchen für den vorliegenden Zweck besonders derjenige von Wichtigkeit ist, welcher von C. Zulkowsky³⁾ nach einander mit den Namen Pseudorosolsäure, Corallin-Phtalin und β -Aurinoxid belegt wurde.

1) Liebig's Annalen der Chemie **44**, 71 (1843).

2) Vergl. diese Zeitschrift **17**, 261 (1878).

3) Liebig's Annalen der Chemie **194**, 109 (1878); **202**, 179 (1880). — Monatshefte f. Chemie **16**, 358. (1895).

Diese complexe Beschaffenheit des Corallins war die Veranlassung, dass dasselbe der Liste der gesundheitsschädlichen Farbstoffe eingereiht wurde. Das Aurin an sich ist nicht verboten und seine Verwendung wird erst dann unzulässig, wenn es als Glied jenes Complexes auftritt, den man mit dem Namen Corallin bezeichnet. Hieraus ergibt sich, dass man bei der analytischen Prüfung eines Gegenstandes im Sinne des Farbengesetzes auch nicht auf die Reactionen des Aurins zurückgreifen darf, sondern diejenigen der Nebenbestandtheile des Corallins heranziehen muss.

Das technische Corallin besitzt eine Eigenschaft, durch die es sich in sehr charakteristischer Weise von dem reinen Aurin unterscheidet. Versetzt man seine Auflösung in Natronlauge, welche eine purpurrothe Farbe besitzt, mit Ferridcyankalium, so wird die Farbe noch viel dunkler und intensiver, so dass es einer grossen Verdünnung mit Wasser bedarf, um die Flüssigkeit, selbst in verhältnissmässig dünner Schicht, durchscheinend zu machen. Der Träger dieser Reaction ist die erwähnte Pseudorosolsäure, die nach Zulkowsky zu ungefähr 70% im rohen Corallin enthalten ist.

In all' den Fällen, in welchen diese Reaction ausbleibt, ist der Beweis erbracht, dass »Corallin« nicht zugegen ist. Man verfährt bei der Prüfung der Nahrungs- und Genussmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände so, dass man das Object zerkleinert, mit Quarzsand verreibt und nach einander mit Aether und Alkohol auskocht. Die erhaltenen Lösungen verdunstet man zur Trockne und zieht den Rückstand mit verdünnter Natronlauge aus. Liegen Farbstoffe in Substanz zur Untersuchung vor, so behandelt man sie direct mit Natronlauge. Die alkalische Lösung prüft man mit Ferridcyankalium

Ein negativer Ausfall der Reaction ist beweisend für die Abwesenheit von Corallin, ein positiver beweist jedoch noch nicht die Gegenwart dieses Farbstoffes. Man nimmt deshalb in diesem zweiten Fall weitere Prüfungen vor, die zunächst dahin zielen müssen, die Pseudorosolsäure in Substanz abzuscheiden. Dazu dient ein von Zulkowsky herrührendes Verfahren. Man stellt eine grössere Menge der Auflösung in Natronlauge her, wobei man einen Ueberschuss an Aetznatron nach Möglichkeit vermeidet, und leitet in die Lösung so lange Schwefeldioxyd in raschem Strome ein, bis die Flüssigkeit auch nach dem Umschütteln stark danach riecht. Corallinlösungen werden hierbei entfärbt und es entsteht ein flockiger Niederschlag. Die Abscheidung des letzteren

wird noch wesentlich vermehrt, wenn man die mit Schwefeldioxyd gesättigte Flüssigkeit mit viel kaltem Wasser verdünnt und drei Tage stehen lässt. Bei Gegenwart von Corallin ist die Pseudorosolsäure in diesem Niederschlag enthalten. Man filtrirt ihn ab und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus, wobei man nach Möglichkeit decantirt. Ist Pseudorosolsäure zugegen, so muss sich der Niederschlag in Alkalien tief violettroth lösen, und diese Lösung muss die Dunkelfärbung mit Ferridcyankalium zeigen.

Auch diese Reaction ist nur im negativen Sinne beweisend; fällt sie positiv aus, so muss man die Untersuchung fortsetzen. Man wird in diesem besonderen Falle versuchen müssen, das Aurin nachzuweisen. Gelingt es dieses aufzufinden, so ist die Annahme berechtigt, dass Corallin im Sinne des Gesetzes zugegen ist, denn die Pseudorosolsäure-*Reaction* hatte bereits die Gegenwart der Nebenbestandtheile wahrscheinlich gemacht. Findet man aber kein Aurin, so musste die Pseudorosolsäure-*Reaction* durch andere Substanzen hervorgerufen worden sein, und die Abwesenheit von Corallin ist bewiesen.

Aurin muss gegebenen Falles im Filtrate von der Pseudorosolsäure enthalten sein und kann daraus mit starker Salzsäure ausgefällt werden. Erhält man hierbei einen Niederschlag, so filtrirt man ihn ab, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und löst ihn in ein wenig heissem Alkohol. Man erhält durch Einengen der alkoholischen Lösung etwaiges Aurin in relativ reinem Zustande. Dasselbe löst man in einer schwachen Seifenlösung auf und färbt in diesem Bade einige Wollfäden aus, indem man es mit denselben allmählich bis zum Sieden erhitzt. Aurin liefert eine gegen Licht, Seife und Säure ziemlich unechte Rothfärbung. Die gefärbten Fäden müssen folgende Identitätsreactionen zeigen¹⁾. Beim Einlegen in Salzsäure oder Schwefelsäure werden sie gelb, beim Einlegen in Natronlauge oder in Ammoniak werden diese Flüssigkeiten lebhaft roth. Legt man die gefärbten Fäden in eine Mischung gleicher Theile Zinnchlorür und concentrirter Salzsäure, so wird diese gelb. Alkohol extrahirt aus ihnen die Farbe.

Im zweiten Theil seiner Abhandlung theilt Grünhut das Verfahren mit, dessen er sich bei der Untersuchung einer Butterfarbe be-

¹⁾ J. J. Hummel. Die Färberei und Bleicherei der Gespinnstfasern. Deutsch von E. Knecht. 2. Aufl. Berlin 1891. S. 370.

diente, welche aus einer Auflösung von Orlean und Dimethylamidoazobenzol in Oel bestand.¹⁾

Etwa 25 g Substanz wurden nach der Vorschrift von R. Henriques²⁾ kalt verseift, indem sie mit etwa 50 cc Petroläther und etwas mehr als 100 cc alkoholischer Normal-Natronlauge (mit 96 grädigem Alkohol bereitet) 12 Stunden stehen gelassen wurden. Es resultirte eine lebhaft orange gefärbte Seifenmasse. Dieselbe wurde auf dem Wasserbade erwärmt, bis aller Petroläther und die Hauptmenge des Alkohols verdunstet war, und alsdann in Wasser gelöst. Die klare Lösung wurde vorsichtig mit Salzsäure ganz schwach angesäuert, so dass sich eben etwas Fettsäure in Folge der Zerstörung der Seife auszuscheiden begann; dann wurde durch Zusatz von etwas kohlensaurem Natron wieder eine ganz geringe Alkalinität hergestellt.

Zum Nachweis des Dimethylamidobenzols wurde diese Seifenlösung mit Petroläther ausgeschüttelt. Der Petroläther färbte sich hierbei deutlich gelb. Er wurde abgehoben, mit Wasser gewaschen und verdunstet. Es hinterblieben einige ölige Tropfen und etwas gelber Farbstoff. Derselbe war in Wasser unlöslich, löste sich jedoch in Alkohol mit gelber Farbe auf. Die alkoholische Lösung färbte sich auf Salzsäurezusatz roth. Diese rothe alkoholische Lösung gab ein Absorptionsspectrum, welches mit dem von J. Landauer³⁾ beschriebenen des Dimethylamidoazobenzols vollständig übereinstimmte. Ebenfalls mit den Angaben von Landauer übereinstimmend, aber minder charakteristisch, erwies sich das Spectrum der nicht angesäuerten, gelben alkoholischen Lösung.

Um den Nachweis des Orlean zu führen, wurde die erwähnte Seifenlösung zum Sieden erhitzt, und alsdann in derselben entfettete Baumwolle ausgefärbt. Es ist eine besondere Eigenschaft des Orlean im Seifenbade auf Baumwolle aufzuziehen. Die Färbungen sind nicht sehr echt; man darf die Baumwolle daher nach dem Herausnehmen aus dem Bade nur wenig spülen und man muss sie rasch trocknen. Die Lösung der verseiften Butterfarbe lieferte so eine lichtrothe Färbung,

1) Bei dieser Gelegenheit sei auch auf Ed. Polenske's (Arbeiten aus dem kaiserlichen Gesundheitsamte **12**, 548) Untersuchung einer Butterfarbe verwiesen, welche nur Dimethylamidoazobenzol in Oel gelöst enthielt.

2) Vergl. diese Zeitschrift **37**, 698.

3) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **14**, 391 (1881).

und die gefärbte Baumwolle gab folgende Reactionen, welche für Orlean charakteristisch sind ¹⁾:

Salzsäure: Faser wenig verändert oder lebhafter roth.

Schwefelsäure: Faser und Lösung blau.

Natronlauge: wenig verändert.

Ammoniak: desgleichen.

Die wichtigste dieser Reactionen ist die mit Schwefelsäure.

Das Verfahren, das für die Prüfung dieser Butterfarbe benutzt wurde, dürfte sich zur Untersuchung aller gefärbten Fette eignen. Man würde dieselben kalt verseifen und die Seifenlösung im allgemeinen auf ihr Färbverhalten gegen Seide, Wolle und Baumwolle (gebeizte wie ungebeizte) prüfen. Mit den ausgefärbten Fasern hätte man dann die bekannten Reactionen vorzunehmen, die u. A. in dem wiederholt citirten Buch von Hummel beschrieben sind. Ganz besonders empfiehlt sich die Methode für die Untersuchung der Butter und Margarine auf künstliche Färbung; nur müssen in diesem Falle ziemlich beträchtliche Substanzmengen in Arbeit genommen werden.

Im Anschlusse an Grünhut's Mittheilungen wiesen sowohl W. Fresenius ²⁾ als auch der Verfasser auf die Unzulänglichkeit der Hilfsmittel hin, die zu Gebote stehen, wenn es sich darum handelt zu entscheiden, ob eine bestimmte Farbe giftig sei, oder nicht. Der Umstand, dass sie etwa nicht zu den wenigen gehört, die im § 1 des deutschen Farbengesetzes als gesundheitsschädlich genannt sind, genügt natürlich nicht, sie als ungiftig anzusehen.

Im Gegensatz zur deutschen Gesetzgebung hat man in Oesterreich ein amtliches Verzeichniss der in der Nahrungsmittelindustrie zulässigen Theerfarbstoffe herausgegeben ³⁾. Ich begnüge mich mit diesem Hinweis auf dasselbe und füge hinzu, dass der Verein schweizerischer analytischer Chemiker die darin aufgeführten Farbstoffe gleichfalls als zulässige anerkannt hat. ⁴⁾

Das officielle deutsche Verfahren zum Nachweis des Arsens in Theerfarbstoffen von geringem Arsengehalt ⁵⁾ erscheint A. Ort-

1) Vergl. auch Hummel, a. a. O. S. 388.

2) Zeitschrift f. öffentliche Chemie 4, 577.

3) Zeitschrift f. angewandte Chemie 1896, S. 24. — Vergl. auch die ergänzende Verordnung, Zeitschrift f. öffentliche Chemie, 4 89.

4) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 3, 433.

5) Diese Zeitschrift 27, 471.

mann¹⁾ zu umständlich. Er empfiehlt folgende zwei Methoden zur Vereinbarung, unter Verwendung von je 5 g Farbstoff als Einwage. Bei der ersten wird der Farbstoff, beziehungsweise die möglichst zur Trockne verdampfte Farbstofflösung in einer tubulirten Retorte mit einigen Cubikcentimztern concentrirter Eisenchlorürlösung und wenig Wasser versetzt. Durch diese Mischung leitet man unter Erwärmen während einer Stunde einen Strom von Chlorwasserstoffgas und prüft dann das Destillat entweder direct oder nach vorheriger Behandlung mit Kaliumchlorat im Marsh'schen Apparat. Nach der zweiten Methode wird die Substanz im Kj edahl-Kolben mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, bis keine rothen Dämpfe mehr auftreten. Nach dem Erkalten wird concentrirte Schwefelsäure zugegeben und auf's Neue erhitzt, bis die Masse ganz oder fast ganz farblos geworden ist. Man lässt erkalten, löst in Wasser und prüft im Marsh'schen Apparat. Noch geeigneter zur Zerstörung der organischen Substanz ist die Aufschlussmischung von Gunning²⁾, bestehend aus Kaliumsulfat und concentrirter Schwefelsäure.

Ortmann gegenüber empfiehlt sowohl R. Hefelmann³⁾ als auch F. Filsinger⁴⁾ von festen Farben stets nur 1 g für die Prüfung auf Arsen zu verwenden. Von flüssigen Farbstoffen, die zum Beispiel als Marmeladenroth viel gebraucht werden, schlägt der letztere eine Einwage von 5 g vor.

Zur Unterscheidung von Naphtolgelb S (Natriumsalz der Dinitro- α -naphtolsulfosäure) und Martiusgelb (Dinitro- α -naphtolnatrium), die beide zum Färben von Nahrungsmitteln Verwendung finden sollen, und von denen das letztere giftig ist, empfiehlt die Revue internationale des falsifications⁵⁾ folgende Reactionen. Beide sind löslich in Wasser, die Lösung des Martiusgelb gibt aber auf Salzsäurezusatz einen Niederschlag von Dinitro- α -naphtol, diejenige des Naphtolgelb S nicht. Zur Identificirung des Dinitro- α -naphtols wäscht man es auf dem Filter, löst es dann in schwach ammoniakalischem, heissem Wasser und fügt sofort 15 Tropfen concentrirte Cyankaliumlösung hinzu. Die Flüssigkeit muss hierbei eine tief braune Farbe annehmen und nach einiger

1) Oesterr. Sanitätswesen **10**, 78; durch Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **1**, 515.

2) Diese Zeitschrift **28**, 188 (1889).

3) Zeitschrift f. öffentl. Chemie **4**, 373.

4) Zeitschrift f. öffentl. Chemie **4**, 418.

5) 1895, S. 204; durch Pharmaceutische Centralhalle **36**, 555.

Zeit einen braunen Niederschlag absetzen. Derselbe wird mit viel Wasser gewaschen und gibt dann mit concentrirter Schwefelsäure eine rothe Lösung, die in Violett übergeht. Diese Reaction ermöglicht das Martiusgelb von zwei anderen, gleichfalls giftigen Safransurrogaten, dem Victoriagelb und dem Kaisergelb (Aurantia) zu unterscheiden, die bei der Behandlung mit Salzsäure Dinitrokresol, bezw. Hexanitrodiphenylamin geben.

Eine ausführliche Untersuchung über die spectralanalytischen Eigenschaften einiger toxikologisch und pharmakognostisch wichtigen Farbstoffe veröffentlichte O. Buss¹⁾. Der Verfasser berücksichtigt insbesondere auch den ultravioletten Theil des Spectrums. Die Beobachtung desselben kann mittelst eines Spectralapparates mit Quarzkörpern und fluorescirendem Ocular erfolgen. Bequemer ist es jedoch, das Spectrum mit Hilfe eines Quarz-Spectrographen zu photographiren. Es hat sich hierbei ergeben, dass es möglich ist, die mit dem gewöhnlichen spectroscopischen Verfahren unbestimmbaren (zum Beispiel die meisten gelben) Farbstoffe mit Zuziehung des relativ kleinen Bezirkes Ultraviolett von $\lambda = 0,400 \mu$ bis $\lambda = 0,300 \mu$ zu unterscheiden. Im Spectroskop liefern dieselben Endabsorption, im Quarzspectrographen dagegen lässt sich dieselbe meist in ein oder gar mehrere Bänder auflösen, die eine bestimmte Lage, einen bestimmten Verlauf und ein bestimmtes Maximum aufweisen, also eben so gut zur Charakterisirung eines Farbstoffes dienen können wie die Bänder im sichtbaren Theile des Spectrums.

Ich kann hier nicht die von Buss gelieferten Beschreibungen der einzelnen Spectra wiedergeben und muss mich damit begnügen, das Verzeichniss der von ihm untersuchten Farbstoffe anzuführen. Es sind das Pikrinsäure, Safransurrogat, Martiusgelb, Naphtolgelb, Aurantia, Echthgelb extra, β -Naphtolorange, Metanilgelb, Auramin, Biebricher Scharlach, Fuchsin, Rosolsäure, Corallin, Eosin, Erythrosin, Safranin G. extra, Anilinblau BB spritlöslich, Wasserblau 6 B und 3 B, Methylenblau, Naphtolgrün B, Malachitgrün, Säuregrün, Jodgrün, Methylviolett, Dahlia, Naphtolschwarz 6 B, Bismarckbraun, Alizarinblau S, ferner eine Reihe gelber Blütenfarbstoffe und Xanthophylle. Auch Versuche über die quantitative Bestimmung der Farbstoffe durch Spectralanalyse theilt Buss mit.

¹⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **3**, 163, 197 u. 237.