Organische Chemie in technischer Beziehung.

I.

Vergleichung des Avignoner und Elsasser Krapps,

von

HEINRICH SCHLUMBERGER,
Mitglied der Société industrielle zu Mülhausen.

(Bullet. de la société industr. de Mulh. No. 32. ff. 99.)

Die Krappfärberei verdankt ihre jetzige Vervollkommenung vorzüglich einer Entdeckung von Hausmann, welche derselbe in einem Briefe an Berthollet bekannt machte*). Er lehrte nämlich zuerst den günstigen Einfluss kennen, welchen ein Zusatz von Kreide zum Krappbade ausübt. Bis dahin hatten die Kattunfabrikanten die gekrappten Baumwollenzeuge mit besonderen Vorsichtsmaassregeln behandeln müssen. Sie mussten sie z. B. auf den Bleichplan legen, und das Bleichen des Grundes durch häufiges Begiessen mit Wasser während des Tages beschleunigen, weil die nach der alten Methode gefärbten Stoffe nicht lange auf der Wiese liegen durften und auch kein anderes Verfahren, zum Aviviren der Farben, vertrugen.

Eine Ortsveränderung brachte Hausmann zu diesem glücklichen Resultate. In Rouen hatte er sehr schön roth gefärbt, und er kam dann nach Logelbach, bei Colmar, wo er sich niederliess; hier hatte er nun die grössten Hindernisse zu überwinden, um dieselben rothen Farben wieder hervorzubringen. Er stellte zahlreiche Versuche an, um denselben Erfolg wie früher in seiner neuerrichteten Färberei zu erlangen, und

*) Annal. de Chimie T. X. p. 328.
Journ. f. prakt. Chemie. II. 4.

210 Schlumberger Vergleichung des Avignoner

endlich fand er, dass die Ursache des Gelingens der Krappfärberei zu Rouen bloss vom Gehalte des dortigen Wassers an kohlensaurem Kalk herrührte, während das Logelbacher Wasser beinahe ganz rein war. Als er diess aufgefunden hatte, bereitete sich Hausmann ein künstliches Kalkwasser, indem er seinem Wasser kohlen-sauren Kalk oder weisse Kreide zusetzte. Er erhielt in der That die befriedigendsten Resultate, und bald wurden seine Krappfarben eben so schön und solid als die, welche er früher in Rouen bereitet hatte.

Die anderen Kattunfabrikanten im Oberrhein, welche ein ziemlich reines Wasser besaßen, benutzten mit Eifer die Entdeckung von Hausmann und erhielten so viel schönere und solidere Nüancen, welche ganz gut der Operation des Avivirens widerstanden. Doch wird heutzutage dieser Zusatz von Kreide zum Krappbade, welcher ehemals den Fabrikanten so nothwendig war und so viel Nutzen gewährte, nicht so streng mehr beobachtet. In den meisten Färbereien wird die Kreide durch Kalk, Pottasche oder Soda ersetzt; oft setzt man auch gar nichts hinzu und erhält dennoch gute Resultate.

Der Elsasser Krapp wurde zur Zeit, als die Einfuhr des holländischen verboten war, allgemein gebraucht, jetzt aber wendet man ihn nur noch wenig an. Er wird seit ohngefähr 20 Jahren gemeiniglich durch Avignoner Krapp ersetzt, und dieser hat den ersteren schon so weit übertroffen, dass man sich oft scheut, Elsasser Krapp für gewisse Farben, wie z. B. für türkisch Roth, zu gebrauchen.

Färberversuche.

Die geringe Uebereinstimmung unserer Fabrikanten über den wirklichen Unterschied zwischen dem Avignoner und Elsasser Krapp, so wie über die Zusätze von Kalk, Kreide, Soda oder Pottasche, welche allgemein in den Färbereien vorkommen, ermunterten mich, einige Versuche über diesen Gegenstand anzustellen, um ihn näher zu beleuchten.

Um bei diesen Färberversuchen genauer zu verfahren, nahm ich zu jedem destillirtes Wasser und ein gleiches Gewicht Krapp, sowohl Avignoner als Elsasser, und baumwollene Muster von gleicher Grösse, die mit Beizen für Roth, Violett, Rosa

und Schwarz bedruckt und im Kuhmistbade gereinigt worden waren.

Die Art des Färbens war bei allen genau dieselbe. Ich nahm 12 Grammes Krapp von sehr guter Qualität, auf einen Quadratfuss Zeug, und ein Litre Wasser bei 40° C. destillirt. Das Ganze that ich in eine Glasflasche, erhitze es im Wasserbade, so dass es in drei Viertel Stunden anfang zu kochen und liess es $\frac{1}{4}$ Stunde sieden. Von Zeit zu Zeit wurde die Probe etwas in dem Bade umgeschüttelt.

Mit jeder dieser Krappsorten wurden Färbeversuche angestellt, nämlich mit und ohne Zusatz von Kreide, Kalk, Pottasche, Soda und Aetzkali, in verschiedenen Verhältnissen für dasselbe Gewicht Krapp. Die gefärbten Muster wurden genau untersucht. Es war dabei zu bemerken, dass bei Anwendung einer zu grossen Quantität von Kalk, Soda oder Pottasche die Ausfärbung verhindert wurde, und dass eine zu starke Dosis Kreide hellere Nüancen hervorbringt. Auch war nur ein geringer Unterschied zwischen Avignoner und Elsasser Krapp zu sehen, wenn Kreide oder Alkali, oder keines von beiden zugesetzt worden, vorausgesetzt dass diese Zusätze in gehörigem Verhältniss geschehen waren, nämlich die Kreide zu $\frac{1}{12}$ des Krapps, den Kalk zu $\frac{1}{175}$, die Soda oder die Pottasche zu $\frac{1}{60}$ und das Aetzkali zu $\frac{1}{80}$.

Beim Durchnehmen der Muster durch ein kochendes Seifenbad war wieder kein Unterschied zu bemerken zwischen den Zeugen, welche durch Avignoner Krapp mit oder ohne Zusatz der genannten Salze und denen, welche durch Elsasser Krapp, mit Zusatz von Kreide oder Kalk, gefärbt worden waren. Doch waren letztere unter Anwendung von reinem Wasser, mit oder ohne Zusatz von Soda oder Pottasche, immer etwas heller und schmuziger ausgefallen. Als ich die so behandelten Muster an einigen schönen Tagen auf der Wiese ausgebreitet hatte, fand ich, dass die durch Elsasser Krapp ohne Zusatz von Kreide oder Kalk gefärbten Zeuge jeden Tag matter und heller wurden, und dass nach vier Tagen, als ich sie nochmals durch Seifenwasser gezogen hatte, von der rothen Farbe nur noch ein schwaches Orangeroth, und von der Violetten nur ein schmuziges Grau zu sehen war; das Lila war beinahe ganz verschwunden. Die Farben dagegen, welche mit Elsasser Krapp,

212 Schlumberger Vergleichung des Avignoner

mit Zusatz von Kreide oder Kalk, oder mit Avignoner, mit oder ohne Zusatz erzeugt worden waren, wurden immer lebhafter, wenn die Zeuge auf der Wiese ausgebreitet und durch Seifenwasser genommen wurden.

Die schwarze Farbe allein, wenn sie durch Elsasser Krapp ohne Zusatz von Kreide hervorgebracht worden war, widerstand gewöhnlich mehr der Operation des Avivirens, als die, welche man durch Avignoner Krapp, oder durch Elsasser Krapp mit Zusatz von Kreide, erhalten hatte.

Einen andern Theil der gefärbten Muster zog ich durch ein 80° heisses Seifenbad; hieraus kamen sie in ein saures Bad, das kaum auf Lackmus reagirte und auch 80° heiss war; endlich wurden sie nochmals durch das Seifenbad gezogen. Das saure Bad wirkt innerhalb einer halben Stunde eben so stark als das viertägige Aussetzen der Probezeuge auf der Wiese; nämlich die durch Elsasser Krapp, ohne Zusatz von Kalk oder Kreide, erhaltenen Farben, waren beinahe zerstört und hinterliessen nur noch einen schwach röthlichen oder gräulichen und matten Schein, wo hingegen die mit demselben Krapp, und mit Zusatz von Kreide, oder mit Avignoner Krapp, mit oder ohne Zusatz von Carbonat oder Alkali, erzeugten Farben schön roth und violet waren. Aber auch hierbei gab der Elsasser Krapp ein schöneres Schwarz als der Avignoner oder der Elsasser mit Zusatz von Kreide.

Diesen schlechten Erfolg schrieb ich zuerst dem Elsasser Krapp zu, und ich versuchte es desshalb mit anderm, und erhielt dieselben Resultate, nur dass dabei die Intensität der matten Nüancen, von ziegelrothen bis zum schwach orangefarbigem, verschieden war.

Seither habe ich nun Gelegenheit gehabt, mehrere Krappmuster zu probiren, und ich habe bemerkt, dass der Avignoner Krapp, mit destillirtem Wasser, stets eine schöne solide rothe Farbe giebt, während der Elsasser diess nicht thut, und desshalb immer durch Zusatz von Kreide verbessert werden muss, um dem ersten gleich zu kommen.

Nach der verschiedenen Quantität der genannten Salze, welche ich bei den Färb-Versuchen anwandte, erhielt ich auch ziemlich verschiedene Resultate. Da man aber diese Zusätze beim Avignoner Krapp nicht nöthig hat, um solide Farben

zu erhalten, so werde ich bloss die Resultate, welche der Elsasser Krapp mir gab, beschreiben.

Ich nahm $\frac{1}{50}$ des Gewichts des Krapps, Kreide, und erhielt nach dem Aviviren, eben so dunkle aber weniger schöne Nüancen als bei Anwendung eines Fünftels, und die Nüancen wurden immer schöner, ein je stärkeres, zwischen den beiden genannten Extremen liegendes, Verhältniss man anwendet. Die Verschiedenheit in der Intensität der durch Elsasser Krapp gefärbten Nüancen, ist nur sehr gering, wenn man diese verschiedenen Verhältnisse von Kreide anwendet; hingegen verliert man beträchtlich an Farbestoff, wenn man dem Avignoner Krapp bis auf $\frac{1}{10}$ Kreide zusetzt.

Das Kalkbicarbonat äusserte dieselbe Wirkung als das neutrale Carbonat. Dieses Salz wird durch die Hitze des Färbekessels zersetzt und kann also der Farbe des Elsasser Krapps nur im Verhältniss des sich bildenden neutralen Carbonats Dauerhaftigkeit verleihen. Durch den Gehalt an Kalkbicarbonat sind die kalkigen Wasser in Stand gesetzt, die Farben des Elsasser Krapps dauerhaft zu machen.

Bei der Anwendung von reinem Kalk in der Färberei mit Elsasser Krapp hat man viele Schwierigkeiten zu überwinden, denn die Zahl der gehörigen Verhältnisse ist sehr beschränkt und verändert sich je nach der Qualität des Krapps. Ein Siebzigstel Zusatz reicht hin, um die Befestigung der Farbe auf dem aufgedruckten Beizmittel zu verhindern, da dann die mit dem Zeuge verbundene Thonerde durch den Kalk aufgelöst wird; ein Hundertvierzigstel verursacht einen Verlust an Farbestoff, obgleich die Farben dauerhaft werden; ein Zweihundertachtzigstel giebt nach dem Aviviren nur eine ziegelrothe Nüance, und nur durch Zusatz eines Hundertundfünfundsiebzigstels von Kalk erhält man schöne, dauerhafte Farben mit dem Elsasser Krapp.

Das krystallisirte basisch kohlensaure Natron und die (im Lande vorkommende) Pottasche verhindern das Ausfärben gänzlich, wenn sie bis zu einem Fünftel des Gewichts vom Krapp angewendet werden. Durch Anwendung eines Zwölftels dieser Salze erleidet man mit dem Avignoner Krapp einen Verlust an Farbestoff, welcher beim Krapp fast nicht zu bemerken ist, und mit welchem man Nüancen erhält, welche dem Aviviren besser widerstehen als ohne diesen Zusatz. Diese

214 Schlumberger Vergleichung des Avignoner

Nüancen sind aber lange nicht so lebhaft als die, welche man bei Zusatz von Kreide erhält. Die Nüancen widerstehen endlich noch weniger dem Aviviren, wenn man ein Achtzigstel der genannten Alkalien zusetzt, statt das vorher angegebene Verhältniss anzuwenden.

Aetzkali in Alkohol gelöst, verhindert das Ausfärben der gebeizten Stoffe und löst die mit dem Zeuge verbundene Thonerde auf, wenn man ein Zwanzigstel davon zusetzt. Der Zusatz eines Dreissigstels bewirkt Verlust an Farbstoff; sehr gesättigte, aber nicht dauerhafte Nüancen erhält man durch Zusatz eines Siebzigstels. Diese Farben widerstehen noch weniger dem Aviviren, wenn man nur ein Hundertsiebzigstel zusetzt.

Mengt man Elsasser Krapp mit $\frac{1}{30}$ oder $\frac{1}{15}$ oder $\frac{1}{7}$ seines Gewichts Sumach von Malaga, so erhält man nach dem Aviviren etwas dunklere und grauere Farben als ohne diesen Zusatz. Die durch diese Mischung erzeugte schwarze Farbe widersteht eben so wenig dem Aviviren, als wenn sie aus blossem Krapp bereitet wird.

Dieselben Wirkungen bringt der Elsasser Krapp auch beim Färben von geölten Zengen für türkisch Roth hervor. Färbt man die Zeuge wenn sie geölt und gebeizt sind, mit Elsasser Krapp, so erhält man nach dem gehörigen Aviviren, welches bei dieser Art Färberei angewendet werden muss, matte bräunliche Nüancen, welche durch Auslegen auf die Wiese immer matter werden, und nach Verlauf von 4 Tagen nur noch ziegelroth sind, während man durch Zusatz von Kreide, mit Elsasser oder Avignoner Krapp, ein schönes Scharlachroth erhält. Man erhält ähnliche Resultate wenn man, vor dem Beizen, die geölten Zeuge durch ein Sumachbad zieht, und sie sodann in einem Kreidebade oder Kuhmistbade auswäscht.

Die mit destillirtem Wasser gewaschenen Krappsorten, und zwar bei verschiedener Temperatur, wie bei 0°, 12°, 30° und 50° C., wobei sie wohl $\frac{2}{5}$ ihres Gewichts lösliche Substanzen verlieren, behalten in Bezug auf Dauer der Farben ihre vorigen Eigenschaften.

Der so gewaschene Avignoner Krapp giebt sehr dauerhafte Farben, der Elsasser erfordert aber hierzu einen Kreidezusatz. Hat man letzteren durch Behandeln von Wasser von 20° C.

von allen auflöslichen Substanzen getrennt, so erfordert er weniger Kreide, als wenn er nicht gewaschen worden ist; überschreitet man dieses Verhältniss von Kreide, so erleidet man dadurch einen solchen Farbestoffverlust, dass, wenn man $\frac{1}{15}$ Kreide genommen hat, man mehr als die doppelte Quantität gewaschenen Krapps anwenden muss. Aehnliche Verluste werden durch Zusatz von sehr wenig Kreide zum gewaschenen Avignoner Krapp verursacht. Wird der Elsasser Krapp in Wasser von 20° gewaschen und dann getrocknet, so giebt er beim Färben mit destillirtem Wasser mehr Farbestoff als der Avignoner Krapp, welcher auf dieselbe Weise gewaschen worden ist, wenn gleich beide vor dem Waschen denselben Gehalt an Farbestoff gehabt hatten.

Durch Zusatz von Kalkbicarbonat beim Färben mit gewaschenem Krapp erhielt ich die nämlichen Resultate wie beim neutralen Carbonat. Dieses saure Salz wird durch die Hitze des Färbebads zersetzt, und wirkt dann nur im Verhältniss des neutralen Carbonats, das er repräsentirt.

Das Wasser, womit des Avignoner Krapp, bei einer Temperatur von 0°, 12°, 30°, 50° C., so wie bei der Siedhitze, gewaschen worden war, wurde durch Druckpapier filtrirt, und gab eben so schöne als dauerhafte Farben als der Krapp selbst, was das Waschwasser vom Elsasser Krapp nicht thut.

Der italienische Krapp, welcher in der Umgegend von Neapel gebaut wird, und dessen Wurzeln bis 18 Millimeter dick sind, ist sehr reich an Farbestoff. Er giebt dauerhaftere Farben als der Elsasser, hingegen nicht so dauerhafte als der Avignoner. Der geringste Zusatz von Kreide genügte, um die schönste Farbe mit demselben zu erzeugen.

Der Krapp aus Holland und Smyrna erfordert ungefähr eben so viel Kreide als der Elsasser Krapp, wenn man dauerhafte Farben mit demselben darstellen will.

Analyse der Krappasche.

Herr Personz, dem ich die genannten Resultate mitgetheilt habe, meinte, dass wohl der kohlensaure Kalk wesentlich erforderlich sein müsse, um den Farbestoff des Krapps mehr zu befestigen, und dass der Avignoner Krapp solchen schon im

216 Schlumberger Vergleichung des Avignoner

natürlichen Zustande enthalte, während das beim Elsasser Krapp nicht der Fall sei.

Es haben zwar schon Mehrere Krapp eingeäschert und analysirt, aber nie die Sorte angegeben, mit welcher sie ihren Versuch vorgenommen hatten.

In den *Leçons de Chimie, appliquées à la teinture*, von Chevreul*), findet man einige Angaben darüber. 100 Thl. Krapp gaben 9,5 bis 13,5 Thl. Asche, deren Zusammensetzung aber nicht angegeben ist.

Kuhlmann**) erhielt aus 20 Grammen Krapp, dessen Ursprung er aber nicht angegeben hat, 1,49 Gr. Asche, und zwar folgender Maassen zusammengesetzt:

Basisch kohlensaures Kali		0,118
Schwefelsaures Kali		0,032
Phosphorsaures Kali		0,037
Salzsaures Kali		0,703
Kohlensaure Kalkerde		0,467
Phosphorsaure Kalkerde		0,082
Kieselerde		0,020
Verlust		0,031
		<hr/> 1,490

Nach der Untersuchung von John gaben 100 Thl. Krapp:

Weinstein und weinsteinsaure Kalkerde		8,0
Schwefelsaures und salzsaures Kali		2,0
Phosphorsaure Kalkerde und phosphorsaures Kali		7,5
Kieselerde		1,5
Eisenoxyd		0,5
		<hr/> 19,5

Buchholz fand in 100 Thl. Krapp 1,8 Thl. pflanzen-saures Kalksalz.

Alle diese Analysen beweisen, dass Kalksalz im Krapp vorhanden ist; da ich aber die Sorte des angewandten Krapps nicht kannte, so war es nicht möglich, einen Schluss daraus zu ziehen.

Ich untersuchte nun sowohl den Avignoner als den Elsasser Krapp auf ihren Kalkgehalt und äscherte hiezu 500 Gr. eines jeden ein, nachdem ich sie vorher bei 100° C. getrocknet hatte.

Ich erhielt:

für den Avignoner Krapp	56,79 Asche
und für den Elsasser	45,46 -

*) XXXe Leçon, p. 138.

**) Annal. de Chimie et de Phys. T. XXIV.

Diese Aschen wurden nun mit warmem Wasser ausgezogen, um die auflöslichen Salze davon zu trennen. Diese bestanden hauptsächlich aus kohlensaurem Kali, denn durch Versuche mit dem Alkalimeter von Descroizilles, nachdem sie getrocknet worden waren, zeigten sie 66°. Ferner enthielten sie Chlorkalium, und zwar der Avignoner Krapp mehr als der Elsasser; endlich auch etwas wenig schwefelsaures Salz.

Die ungelösten Theile der Aschen wurden mit verdünnter Salzsäure erhitzt, wodurch sich eine bedeutende Menge von Kohlensäure aus dem Rückstande des Avignoner Krapps entwickelte, beim Elsasser Krapp hingegen fand gar kein Aufbrausen statt. Die Masse wurde zur Trockenheit abgedampft, um die Kieselerde unlöslich zu machen, mit schwach angesäuertem Wasser wieder aufgenommen, filtrirt und gewaschen, dann zur durchgelaufenen Flüssigkeit ein Ueberschuss von Ammoniak gesetzt, wodurch phosphorsaurer Kalk, Thonerde und Spuren von Talkerde gefällt wurden.

Der Avignoner Krapp enthielt verhältnissmässig viel phosphorsauren Kalk und sehr wenig Thonerde und umgekehrt enthielt der Elsasser Krapp viel Thonerde und wenig phosphorsauren Kalk.

Die ammonikalische Flüssigkeit wurde abfiltrirt, und mit kohlensaurem Kali gefällt, wodurch ich kohlensauren Kalk erhielt. Dieser wurde gut ausgewaschen, mit Schwefelsäure behandelt und calcinirt. Der so erhaltene schwefelsaure Kalk gab nach der Berechnung:

für den Avignoner Krapp	26,58	kohlensauren Kalk
- - Elsasser	6,32	- - -

Also war im Avignoner Krapp mehr als viermal mehr kohlensaurer Kalk enthalten als im Elsasser Krapp.

Diese Versuche waren mit gemahlenem Krapp vorgenommen worden, so wie derselbe in den Färbereien gebraucht wird. Man konnte desshalb voraussetzen, dass diese grosse Quantität von kohlensaurer Kalkerde wohl durch das Mahlen darunter gekommen wäre. Der Versuch wurde also mit ganzen Wurzeln dieser beiden Krappsorten wiederholt; sie wurden zuerst mit destillirtem Wasser gewaschen und in der Siedehitze getrocknet. 300 Grammen einer jeden Sorte wurden zu Asche verbrannt. Wie bei der ersten Analyse, entwickelte sich sehr

218 Schlumberger Vergleichung des Avignoner

viel Kohlensäure aus der Asche des gewaschenen Avignoner Krapps und bei der Asche des ebenfalls gewaschenen Elsasser Krapps fand gar kein Aufbrausen statt, als die Säure aufgegossen wurde.

Die 300 Grammen Avignoner Krapp gaben 26,30 Gr. Asche, und zwar war diese zusammengesetzt aus:

In Wasser löslichen Salzen, bestehend hauptsächlich in	
kohlensaurem Kali, Chlorkalium und schwefelsaurem	
Kali	12,20
Kieselerde	0,45
Phosphorsaurem Kalk und sehr wenig Thonerde	2,40
Kohlensaurem Kalk	10,70
Verlust	0,55
	<u>26,30</u>

Die 300 Gr. Elsasser Krapp gaben 21,60 Gr. Asche, und zwar enthielt diese:

In Wasser lösliche Salze, bestehend aus kohlensaurem	
Kali, Chlorkalium und etwas schwefelsaurem Kali	
Kali	12,70
Kieselerde	1,95
Thonerde und etwas phosphorsauren Kalk	4,00
Kohlensauren Kalk	2,63
Verlust	0,32
	<u>21,60</u>

Zu Folge dieser beiden Analysen finden wir wieder viermal mehr kohlensauren Kalk im Avignoner Krapp als im Elsasser. Da sich bloss beim Avignoner Krapp Kohlensäure entwickelt hat, so scheint diess zu beweisen, dass die geringe Quantität Kalk, welche im Elsasser enthalten ist, mit der Kieselerde und der Thonerde, welche sich in ziemlicher Menge darin befindet, verbunden ist; daraus ginge also hervor, dass der Elsasser Krapp keinen kohlensauren Kalk enthielte, oder nur eine sehr geringe Quantität desselben.

Da aber durch diese Analysen noch nicht bewiesen wurde, ob der Kalk im Avignoner Krapp als Carbonat enthalten sei, oder ob er erst durch die Zersetzung einer organischen Säure in der Asche als Carbonat erscheine, wurden wieder folgende Versuche angestellt. Die beiden Krappsorten wurden mit kochendem destillirten Wasser gewaschen, um alle auflöslichen Substanzen daraus zu ziehen; die Rückstände wurden in einem baumwollenen Tuche ausgepresst. Ein Theil dieses gewaschenen Krapps wurde mit verdünnter warmer Schwefelsäure ma-

cerirt, wodurch beim Avignoner Krapp ein Aufbrausen entstand, hingegen beim Elsasser nicht. Also war dadurch schon im Avignoner Krapp die Gegenwart eines in siedendem Wasser unlöslichen kohlensauren Salzes bewiesen, welches im Elsasser Krapp nicht vorhanden war. Ein anderer Theil des in kochendem Wasser gewaschenen Krapps wurde einige Stunden lang mit verdünnter, kochender Essigsäure macerirt. Die Masse wurde dann abfiltrirt, gewaschen und das Waschwasser etwas abgedampft. Dann wurde letzteres mit Ammoniak behandelt, wodurch ein Niederschlag entstand; dem Durchgelaufenen setzte ich kohlensaures Kali zu, wodurch kohlensaurer Kalk herausfiel. Letzterer wurde gesammelt, gewaschen, mit Schwefelsäure behandelt, calcinirt, gewogen und aus ihm die Menge kohlensauren Kalks berechnet:

Der Avignoner Krapp gab	0,70	Gr. kohlensauren Kalk
- Elsasser	-	0,18
eine andere Sorte Elsasser Krapp	0,15	

Es ist also wahrscheinlich, dass sich der kohlensaure Kalk schon von Natur in dem Avignoner Krapp befindet; dass er dem Elsasser Krapp fehlt, oder wenigstens nur in sehr geringer Menge darin enthalten ist, und dass endlich der Avignoner Krapp diesem Gehalte von kohlensaurem Kalk seine natürliche Dauerhaftigkeit zu verdanken hat.

Bei der Untersuchung der Krapp-Wurzel fand Kuhlmann*) eine freie Säure von organischer Natur, welche sich durch ihre Eigenschaften der Apfelsäure zu nähern scheint. Alle Versuche, die er citirt, wurden mit Elsasser Krapp gemacht; doch sagt er, dass bei andern Krappsorten er ungefähr dieselben Resultate erhalten habe.

Der gefundene Gehalt an kohlensaurem Kalk im Avignoner Krapp machte es jedoch zweifelhaft, dass sich zu gleicher Zeit eine freie Säure darin finden könne, und bei Prüfung der Angabe Kuhlmanns fand ich in der That, dass nur der Elsasser Krapp, nicht aber der Avignoner diese Säure enthält. Die mit Avignoner Krapp und destillirtem Wasser ohne andern Zusatz bereiteten Farbebrühen gaben einen violetten Schaum, hingegen die mit Elsasser Krapp bereiteten einen gelben, welcher durch

*) Annal. de Chimie et de Phys. T. XXIV. p. 225.

220 Schlumberger Vergleichung des Avignoner

kohlensaure Alkalien oder Kreide sogleich in Violett verwandelt wird, und dann dem erstern ganz gleichkömmt. In der That sehen wir nun, dass der Farbestoff des Krapps, besonders ehe er mit den Beizmitteln sich verbindet, durch die Säuren gelblich und durch die Alkalien bläulich violett wird. Ferner wird sogar Lackmus durch Elsasser Krapp, welcher mit siedendem Wasser behandelt worden ist, stark geröthet, hingegen von Avignoner Krapp nur sehr unbedeutend. Die Kreide übt keinen Einfluss auf eine filtrirte und siedend heisse Abkochung des letztern aus, während sie mit einer ähnlichen Abkochung des Elsasser Krapps ein ziemlich starkes Aufbrausen bewirkt. Sehr sonderbar ist es aber, dass, selbst nach Zusatz eines Ueberschusses von Kreide, beide Decocte noch immer sehr schwach Lackmuspapier röthen, in dem Grade als es der Avignoner Krapp vorher schon thut.

Der Avignoner Krapp enthält höchstens eine ganz geringe Quantität Kohlensäure, denn das Aufkochen des Wassers mit diesem Krapp bewirkt einen starken Schaum, was beim Elsasser Krapp nicht stattfindet. Diese Kohlensäure rührt entweder daher, dass im Krapp enthaltene, zuckerhaltige und schleimige Substanzen anfangen zu gähren, oder dass der kohlensaure Kalk als Bicarbonat darin vorkömmt.

Die kleine Quantität Kalk, welche nach unserer Analyse im Elsasser Krapp enthalten ist, scheint an Säuren gebunden zu sein und Salze damit zu bilden, welchen das Vermögen fehlt, die Farbe dauerhaft zu befestigen. Daraus lässt sich nun erklären, warum ein Zusatz von kohlensaurem Kali oder Natron, und besonders von kaustischen Alkalien, mit diesem Krapp etwas dauerhaftere Farben bildet, vorausgesetzt dass diese Alkalien in grösserer Quantität genommen werden als zur Neutralisation der im Krapp enthaltenen freien Säure nothwendig ist. In diesem Falle werden diese Kalksalze durch die Alkalien zerlegt und in Aetzkalk oder kohlensauren Kalk verwandelt, welcher aber dann in zu geringer Quantität vorhanden ist, um die aus diesem Krapp dargestellten Farben vollkommen dauerhaft zu machen.

Da es von sehr grossem Interesse sein würde, wenn wir eine vollständige Analyse von dem in den verschiedenen Krappsorten enthaltenen Salzen besässen, so hat sich Herr Persoz

vorgenommen, diese Untersuchung vorzunehmen und die erhaltenen Resultate späterhin der Société industrielle mitzuthellen.

Man wird finden, dass die verschiedenen Krappsorten desselben Landes sehr verschieden in ihrem Gehalte an Kalksalzen sind, je nach dem Boden, auf welchem sie gebaut wurden. Die Krappwurzeln von Avignon, aus dem sogenannten Paludboden und aus einigen andern, sind im Allgemeinen die kalkreichsten und liefern immer sehr dauerhafte Farben. Es ist uns schon oft vorgekommen, dass wir Avignoner Krapp aus andern Bezirken hatten, deren Farbennüancen zwar weniger lebhaft waren, die sich aber durch einen schwachen Zusatz von Kreide verbessern liessen; eben so hatten wir einmal Elsasser Krapp, welcher nach dem Aviviren viel dunklere Nüancen gab, die aber immer ein mattes und verschossenes Ansehen hatten, was nur von einem grössern oder geringern Gehalte von kohlensaurem Kalk in den Krappwurzeln herrühren konnte.

Die Krappfabrikanten bestreben sich hauptsächlich beim Mahlen des Krapps, die verschiedenen Theile des Krapps, nämlich die holzige Substanz, die fleischigten Theile und die Oberhaut von einander zu trennen. Von der grössern oder geringern Reinheit eines dieser Bestandtheile oder von dem Verhältniss der Mischung der holzigen Substanz mit der fleischigten wird die Qualität der Krappsorten; welche die Fabrikanten in den Handel bringen, bedingt. Abgesehen von dem verschiedenen Reichtume an Farbestoff dieser Sorten, welche von derselben Wurzel sind, können sie noch in der Dauerhaftigkeit der Farben differiren, da es leicht möglich ist, dass der kohlensaure Kalk ungleich in der Wurzel vertheilt ist, und dass der eine der Bestandtheile, wie z. B. die holzige Substanz mehr Kalksalze als die fleischige enthält. Auch fand ich in einem Versuche mit Elsasser Krapp, bei welchem ich sorgfältig den holzigen Theil vom fleischigen getrennt hatte, dass ersterer dauerhaftere Farben lieferte als letzterer; dieser Versuch sollte jedenfalls mit Avignoner wiederholt werden, da derselbe reicher an Kalksalzen ist. Uebrigens würde es doch sehr interessant sein, zugleich die Zusammensetzung des holzigen so wie des fleischigen Theils, jeden für sich kennen zu lernen.

222 Schlumberger Vergleichung des Avignoner

Versuche über den Anbau des Krapps.

Der wichtige Unterschied, welcher zwischen dem Elsasser und dem Avignoner Krapp statt findet, kann nur von der Verschiedenheit des Bodens herrühren, in welchem diese Wurzeln kultivirt werden. In der That wissen wir, dass der hiezu gebrauchte Boden, im Niederrhein, sehr kieselig ist und, im Allgemeinen, der von Avignon kalkig.

Ich bestimmte nun den Gehalt an kohlensaurem Kalk einiger Bodenarten, worauf Avignoner Krapp gepflanzt wird, weil wir gesehen haben, dass einige Sorten desselben beim Färben weniger lebhaftere Farbennüancen gaben, während andere, wie der von Palud immer sehr schöne Farben lieferte.

Dieser Boden des Paluddistriktes ist von hellgrauer Farbe und muschelhaltig. 100 Thl. dieser Erde wurden bei 100° C. getrocknet und gaben bei der Analyse:

kohlensuren Kalk	83
in kochender Salzsäure unlösliche Theile	6
ferner etwas Eisenoxyd.	

Der Boden von demselben Distrikte, an einem andern Ort genommen, gab:

kohlensaurem Kalk	90
in kochender Salzsäure unlösliche Theile	5
ferner etwas Eisenoxyd.	

Der Boden eines andern Distriktes, von welchem man sehr guten hellröthlichen Krapp (*garance rosée*) gesammelt hatte, war von gelblich grauer Farbe, etwas dunkler als der des Paluddistriktes. Er enthielt in 100 Theilen:

kohlensuren Kalk	38
in kochender Salzsäure unlösliche Theile	50
ferner etwas Eisenoxyd.	

Die Erde eines vierten Bodens, welche die schlechteste Krappwurzel geliefert haben soll, war von röthlichbrauner Farbe, und mit mehr als der Hälfte ihres Gewichts mit Kalk und Kieselstücken gemengt. Sie wurde von diesen gereinigt und brauste dann nur noch schwach mit Säuren auf. Sie gab auf 100 Theile:

kohlensuren Kalk	7
in kochender Salzsäure unlösliche Theile	90
ferner etwas Eisenoxyd.	

Durch diese Analysen lässt sich nun darthun, dass der

Unterschied zwischen den verschiedenen Qualitäten des Avignoner Krapps, welche beim Färben mit destillirtem Wasser mehr oder weniger lebhaft Farben geben, vom grössern oder geringern Kalkgehalte des Bodens, auf dem die Krappwurzeln erbaut wurden, herrühren, und es ist demnach klar, dass die letztgenannte Erde nur einen Krapp von geringer Dauerhaftigkeit geben kann. Im botanischen Garten der Société industrielle befinden sich mehrere Krappsorten, welche aus Setzlingen von Elsasser und Avignoner Krapp, so wie aus dem Samen von Smyrnaer Krapp gezogen wurden. Diese Wurzeln wurden gesammelt und mit destillirtem Wasser gewaschen, um sie von anhängender Erde zu befreien; dann bei einer Temperatur von 40° bis 45° C. getrocknet, und gepulvert. Bei der Anstellung von Färbeversuchen mit diesen verschiedenen Krappsorten fand ich, dass alle auf gleiche Weise mit reinem Wasser nur Farben ohne Dauerhaftigkeit gaben, während sie mit Kreide, nach dem Aviviren, die schönsten und dauerhaftesten Farben lieferten. Man hatte alle diese Krappsorten auf einem Boden gepflanzt, der nur ungefähr 5 Procent kohlensauen Kalk enthielt.

Diese Versuche beweisen, dass, wenn man die Avignoner Krappwurzeln in einen wenig kalkhaltigen Boden versetzt, sie einen Krapp geben, welcher von derselben Natur ist wie der Elsasser Krapp; sie setzen ausser Zweifel, dass nur der Boden an der Verschiedenheit des Elsasser und Avignoner Krapps Schuld ist.

Es steht demnach ganz in der Willkühr der Krappcultivateurs des Elsasses, einen dem Avignoner Krapp gleichen Krapp zu erzeugen; sie brauchen nur ihren Boden mit mergeligem Kalkstein zu düngen, vorausgesetzt dass das Klima keinen Einfluss auf die Assimilation des kohlensauen Kalks im Krapp, im Vegetationsprocesse ausübt *). — Da bis jetzt die elsasser Krappfabricanten ihre verschiedenen Qualitäten nur durch die Art des Trocknens und des Mahlens erhalten hat-

*) Es sollen desshalb Versuche im botanischen Garten der Société industrielle zu Mülhhausen angestellt werden. Es sollen daselbst Krappwurzeln in einen sehr kalkhaltigen Boden gepflanzt werden, und andererseits sollen zugleich in Avignon, mit einem wenig oder gar nicht kalkhaltigen Boden, welcher zu diesem Zwecke zubereitet wird, solche Versuche angestellt werden.

224 Schlumberger Vergleichung des Avignoner

ten, so ist es nicht zu verwundern, dass ihre zahlreichen Versuche bis jetzt ohne Erfolg geblieben sind, weil sie dabei eine ganz falsche Richtung eingeschlagen hatten.

Die vom Klima begünstigten Krappcultivateurs im Süden könnten vorzüglich von der Mergelung kieselhaltiger Bodenarten, die ihnen bis jetzt nur schlechte Krappsorten liefern, gute Resultate erwarten.

Es wird allgemein angenommen dass, wenn die Krappwurzeln dauerhafte Farben geben sollen, sie einige Jahre im Boden zubringen müssen. Um diese Meinung zu prüfen, hatte Hr. Koechlin-Schouch schon seit mehreren Jahren im botanischen Garten der Gesellschaft (der auf seinem Grundstück angelegt ist) mehrere Krappsorten angebaut. Die alten Wurzeln liess man immer im Boden stecken, und pflanzte im Frühjahr neue Wurzelschösslinge nach.

Im November des Jahres 1833 wurden die verschieden-jährigen Krappsorten, sowohl Elsasser als Avignoner, gesammelt, um Färbeversuche damit anzustellen, nachdem man sie vorher bei einer Temperatur von 40° bis 45° C. getrocknet hatte. Es zeigte sich, dass die einjährigen Wurzeln, aus Schösslingen im März gepflanzt, und im November geärndtet, beinahe eben so reich an Farbestoff waren als die 2, 3 und selbst 5jährigen Wurzeln. Nur ein geringer Unterschied, zu Gunsten der 3jährigen Wurzeln, fand dabei Statt. Im Allgemeinen gaben die Wurzeln des Elsasser Krapps etwas dunklere Nüancen als die des Avignoner.

Wie ich also schon früher bemerkt habe, erfordern die Krappwurzeln, welche man zu Mühlhausen bauet, einen Zusatz von Kreide, damit sie dauerhafte Farben liefern können. Dadurch erhält man mit einjährigen oder vielmehr achtmonatlichen Wurzeln eben so schöne und dauerhafte Farben, als mit zwei, drei oder fünfjährigen, der Krapp mag nun Elsasser oder Avignoner sein.

Beim Einärndten dieser Wurzeln wurde die Beobachtung gemacht, dass der Elsasser Krapp, welcher im März gepflanzt und im November gesammelt worden war, schon eine grosse Menge von Wurzeln von 15 Zollen Tiefe gegeben hatte*).

*) Die Wurzeln der zwei- und dreijährigen Gewächse gehen drei bis viertelhalb Fuss tief.

Der Avignoner Krapp hingegen, zu derselben Zeit und auf dieselbe Weise gepflanzt, hatte nur wenige, kaum sechs Zoll lange Wurzeln; er hatte aber viele junge Schösslinge, welche beim Elsasser Krapp nur in geringer Quantität vorhanden waren.

Diese jungen Schösslinge gaben, getrocknet, eben so dunkle Nüancen als die Wurzeln selbst; sie erforderten aber mehr Kreide, um Farben von derselben Dauerhaftigkeit geben zu können.

Es lässt sich also annehmen, dass die einjährigen Krappwurzeln, welche in einem wenig kalkhaltigen Boden gebauet worden sind, und welche beim Färben einen Zusatz von Kreide erforderten, beinahe eben so reich an Farbestoff sind, und eben so dauerhafte Nüancen geben, als die mehrjährigen Wurzeln. Der Krappcultivateur wird nun beurtheilen müssen, ob es gewinnbringender ist, die Wurzeln zwei oder drei Jahre lang im Boden zu lassen.

Wir können nicht mit Gewissheit sagen, ob dasselbe beim Avignoner Krapp, oder bei Wurzeln aus kalkhaltigem Boden, Statt findet, denn darüber müsste man noch besondere Versuche anstellen. Es wäre wohl möglich, dass diese Wurzeln während des ersten Jahres weniger Kalksalze aufnahmen als während der folgenden, wo sie dann kräftiger werden; sie würden in diesem Falle, mit dem Alter, dauerhaftere Farben geben.

Bemerkungen über den Einfluss der Kreide.

Bis jetzt sind wir noch nicht im Stande zu erklären, auf welche Art der kohlensaure Kalk beim Krappfärben auf die Dauerhaftigkeit der Farben einwirkt. Hausmann*) meint, die Wirkung der Kreide bestehe darin, dass sie irgend eine im Krapp enthaltene Säure, z. B. Gallussäure oder eine andere sättigt. Wir haben aber schon rüher gesehn, dass nur der Elsasser Krapp eine freie Säure enthält, welche nach Kuhlmann, mit der Aepfelsäure sehr analog ist, und welche also durch Pöttasche oder Soda ebenfalls gesättigt werden müsste. Wie wir aber wissen, ist keines von diesen Alkalien von nützlichem Einfluss in der Färberei mit Elsasser Krapp. Wir haben auch ferner gezeigt, dass wenn man den Krapp mit Wasser wäscht, und somit die Säure und alle auflöslichen Substan-

*) Annal. de Chimie, T. X. p. 328.
Journ. f. prakt. Chemie. II. 4.

226 Schlumberger Vergleichung des Avignoner

zen davon trennt, er seine vorherigen Eigenschaften behält, so dass der gewaschene Avignoner Krapp dauerhafte Farben liefert und dass der gewaschene Elsasser hiezu einen Zusatz von Kreide erfordert. Da dieser Zusatz von kohlensaurem Kalk, welcher nöthig ist, um die mit gewaschenem Elsasser Krapp erzeugten Farben dauerhaft zu machen, geringer ist, als der für ungewaschenen Krapp, so kann man daraus schliessen, dass ein Theil des kohlensauren Salzes verwendet wird, um die in diesem Krapp enthaltene freie Säure zu sättigen, indem dadurch ein Kalksalz gebildet wird, welches im Färbade bleibt und nichts zur Befestigung der Farben beiträgt.

Nach einigen späterhin angestellten Versuchen über die Einwirkung der Kreide bei der Krappfärberei, zeigte Bartholdi*), dass schwefelsaure Magnesia, welche in der Wurzel enthalten sein sollte, durch die Kreide zersetzt werde. Er sagt, dass dieses bei der Krappfärberei nachtheilige Salz durch die Kreide unlöslich gemacht werde und dadurch seinen Einfluss auf das Färben verliere. In einem andern Aufsätze stimmt Hausmann**) mit Bartholdi's Annahme überein. Berthollet, in seinen Anfangsgründen der Färberei***), spricht sich nicht weiter über die Einwirkung der Kreide aus, stellt aber einige Zweifel gegen Bartholdi's Behauptung auf.

Wir haben schon gesehen, dass in den beiden Krappsorten nur ein sehr geringer Antheil von Magnesia enthalten ist, und dass übrigens die schwefelsaure Magnesia auch nicht einmal der Färberei nachtheilig ist, denn wenn man davon bis zu $\frac{1}{12}$ dem Avignoner Krapp zusetzt, so bleiben doch die Farben eben so lebhaft und intensiv als vorher.

Dingler und Kurrer, in ihrer Uebersetzung von Bancroft's englischem Färbuch****), verwerfen Hausmann's Annahme, geben aber die grosse Nützlichkeit der Kreide zu. Sie erklären deren Einwirkung folgendermaassen: die Kreide wirkt bloss auf das Beizmittel, neutralisirt und befestigt die nicht verbundenen Theile auf dem Zeuge, welche ohne Zusatz der Kreide, in dem Bade suspendirt bleiben, und

*) Annal. de Chimie, T. XII. p. 74.

**) Annal. de Chimie, T. XLI. p. 134. — u. T. LXXIV. p. 3.

****) T. II. p. 161. 2te Ausg.

*****) T. II. p. 323.

mit einem Theil des vorhandenen Farbestoffs einen Lack bilden würden. Sie nehmen auch an, dass dieser Verlust an Farbestoff und diese Bildung von Lack sehr der Entwicklung der mit dem Zeuge verbundenen Farben, so wie deren Dauerhaftigkeit nachtheilig sei, und dass dadurch das Einschlagen der Farben in den weissen Grund befördert werde. Dieselben schreiben auch der Kreide das Auflösungs-Vermögen des Krapp-Farbestoffs zu, indem sie dessen Verbindung mit den aufgedruckten Beizen begünstige.

Ich färbte einige mit Beizen gedruckte und sehr schlecht oder gar nicht ausgewaschene Muster mit Avignoner Krapp und reinem Wasser, ohne Zusatz von Kreide oder Alkali, und ich erhielt eben so schöne und dauerhafte Farben als mit sehr sorgfältig abgeschwenkten Mustern. Es ging aber ein sehr grosser Antheil von Farbestoff verloren, so dass ich, nach dem Grade des Abschwenkens, wohl bis zum Dreifachen mehr Krapp brauchte. In diesem Falle wurde durch Zusatz eines Zwölftels Kreide, oder eines Sechzigstels Kali oder Natron nur wenig Krapp erspart.

Ich färbte ferner einige vollkommen ausgewaschene Muster so wie auf dem Zeuge, mittelst thonsaurem Kali befestigte Thonerde, welche nur reine Thonerde zurückliess. Ich erhielt mit diesen Beizen beim Ausfärben im Elsasser Krapp, ohne Zusatz von Kreide, nur Farben ohne Dauerhaftigkeit, hingegen mit Avignoner Krapp oder mit Elsasser mit Zusatz von Kreide sehr schöne Farben.

Der kohlensaure Kalk dient auch nicht als Auflösungsmittel des Farbestoffs; denn bei dem Färben ohne Kreide oder ein anderes kohlensaures Salz erhält man eben so dunkle und gesättigte Nüancen als bei Zusatz dieser Salze, ausgenommen dass im ersten Falle der Elsasser Krapp keine dauerhaften Farben liefert.

Da noch von keinem Verfasser eine genügende Erklärung von der Einwirkung der Kreide beim Färben gegeben worden ist, so wollte ich untersuchen, ob es einer Verbindung von Thonerde, Kalk und Farbestoff bedarf, um die Farben dem Aviren widerstehen zu machen.

Zuerst fand ich, dass die Eigenschaft, mit Elsasser Krapp dauerhafte Farben zu bilden, nicht allein dem Kalke und sei-

228 Schlumberger Vergleichung des Avignoner

nem Carbonate zukommt, sondern dass auch mehrere Oxyde und Metallsalze dasselbe vermögen. Der neutrale phosphorsaure Kalk besitzt diese Eigenschaft in einem etwas geringern Grade als der kohlensaure, und schadet dem Färben nicht mehr als der letztere; auch wissen wir, dass der Avignoner Krapp viel mehr phosphorsauren Kalk enthält als der Elsasser. Wendet man essigsauren Kalk an, in dem Verhältniss eines Fünfzehntels vom Gewichte des Krapps, so verhindert diess etwas das Ausfärben und trägt nur wenig zur Dauerhaftigkeit der Farben bei. Durch kohlensaure Magnesia lässt sich die Kreide ersetzen denn sie giebt mit Elsasser Krapp eben so schöne Nüancen. Bei Anwendung dieses Salzes muss man jedoch sehr behutsam sein, denn bei Zusatz eines Fünfzehntels wird schon das Ausfärben gänzlich verhindert. Gebraucht man nur $\frac{1}{100}$ vom Gewicht des Krapps, so ist das Vermögen, die Farben zu befestigen, nur sehr gering; bei Zusatz eines Dreissigstels erhält man das beste Resultat.

Zinkoxyd, bei 100° C. getrocknet, giebt eben so schöne und dauerhafte Farben als die Kreide; es geht aber dabei etwas weniger Farbestoff beim Ausfärben verloren. Die angemessenste Dosis ist der Zusatz eines Fünfzehntels vom Gewichte des Krapps.

Kohlensaures Zink wirkt wie das einfache Oxyd; die Farben widerstehen aber nicht ganz so gut dem Aviviren.

Ein Zusatz von Bleioxydhydrat, in Teigform (in trockenem Zustande ungefähr $\frac{1}{15}$ vom Gewichte des Krapps), ist dem Ausfärben etwas nachtheilig, und giebt Farben, welche dem Aviviren vollkommen widerstehen, und beinahe eben so schön sind als beim Kalkzusatz. Der Zusatz eines Siebentels dieses Oxyds verhinderte das Ausfärben beinahe vollständig, und $\frac{1}{20}$ bringt Farben ohne Dauerhaftigkeit hervor. Dasselbe Oxyd bei 100° C. getrocknet, und so im Verhältniss von $\frac{1}{15}$ dem Krapp zugesetzt, gab keine solide Farben. — Setzt man Manganoxydhydrat, in Teigform, hinzu, so wird wieder das Ausfärben beinahe vollkommen verhindert, und zwar bei Zusatz von $\frac{1}{15}$ oder $\frac{1}{30}$ (im trockenen Zustande). Der Zusatz von $\frac{1}{60}$ bewirkt auch einen Verlust an Farbestoff, und die durch das Färben befestigten Farben widerstehen so ziemlich dem Aviviren, und geben sehr schöne rothe und rosenrothe Nüancen. Mit $\frac{1}{300}$

dieses Oxyds erhält man wohl sehr schöne Farben, aber ohne Dauerhaftigkeit.

Reines und hydratisches Manganoxyd kann man in demselben Verhältniss wie das Oxydul anwenden, ohne dass es eben so den Farben schade; die Farben widerstehen aber etwas weniger dem Aviviren. Das natürliche Manganoxyd aus Deutschland (Pyrolusit) bewirkt keinen Verlust an Farbestoff, giebt aber keine daue hafte Farben.

Kobaltoxydhydrat ist dem Färben nachtheilig, wenn man $\frac{1}{15}$ oder $\frac{1}{30}$ davon zusetzt. Die dadurch erzeugten Farben widerstehen nicht so gut dem Aviviren als die mit Zusatz von Zinkoxyd. Man bekommt ein schönes, aber schwaches Roth und Violet.

Durch Zusatz von $\frac{1}{15}$ oder $\frac{1}{30}$ phosphorsauren Kobalt erhält man sehr gute Farben, welche aber dem Aviviren nur wenig widerstehen. Getrocknete oder gallertartige Kieselerde, kohlensaurer Strontian, kohlensaures Blei, Zinnoxid und Chromoxydulhydrat im Verhältniss von $\frac{1}{15}$ oder $\frac{1}{30}$ vom Gewichte des Krapps, geben sehr gute Farben ohne Verlust an Farbestoff. Diese Farben widerstehen dem Aviviren besser als die mit Elsasser Krapp und destillirtem Wasser, und sie geben dunklere, aber immer matte Nüancen, welche mit Kieselerde, Zinnoxid und kohlensaurem Blei ins Gelbliche, mit kohlensaurem Strontian ins Bräunliche und mit Chromoxydul ins Violette spielen.

Kleesaurer, weinsteinsaurer und citronensaurer Kalk, kohlensaurer Baryt, phosphorsaure Magnesia, phosphorsaures Zink, trockenes Zinnoxidul (an der Luft etwas höher oxydirt), Nikeloxydhydrat, Wismuthoxydhydrat, Bleioxyd und Eisenoxydhydrat wurden vergleichungsweise vorgenommen, und ich fand, dass sie keine dauerhaften Farben gaben und dem Ausfärben nicht nachtheilig waren. Durch Zusatz von Eisenoxyd wurde das Roth etwas violet, nach dem Aviviren aber war keine Verschiedenheit von den andern Farben zu bemerken. Ein Fünfzehntel schwefelsaurer oder salzsaurer Kalk bewirkte einen Verlust an Farbestoff und die Farben erhielten keine Dauerhaftigkeit.

Gallertartige Thonerde, in der Quantität von $\frac{1}{30}$ (in trockenem Zustande), verhindert grösstentheils das Eingreifen der Far-

230 Schlumberger Vergleichung des Avignoner

ben; hingegen mit $\frac{1}{60}$ und besser noch mit $\frac{1}{140}$ erhielt ich zwar schöne, aber keine soliden Farben. — $\frac{1}{15}$ Kupferoxydhydrat verhindert gänzlich das Eingreifen der Farben, und $\frac{1}{30}$ verursacht einen Verlust an Farbestoff, aber die Farben widerstehen dem Aviviren nicht. — $\frac{1}{75}$ kohlensaures Kupfer in Teigform, führt einen grossen Verlust an Farbestoff herbei, aber die dadurch erhaltene schwache Nüance schien dennoch solid zu sein. — $\frac{1}{30}$ Zinnoxidulhydrat (in trockenem Zustande berechnet) und $\frac{1}{30}$ und $\frac{1}{60}$ ungetrocknetes Eisenoxydulhydrat verhinderten gänzlich das Eingreifen der Farben. Mit $\frac{1}{200}$ von diesem Eisenoxydul gelang die Farbe ziemlich gut, und zwar spielte das Roth in's Violette, war aber ohne Dauerhaftigkeit.

Ueberdiess machte ich die Beobachtung, dass Roth und Violett, welche dem Aviviren nicht widerstanden, ein solideres und schöneres Schwarz lieferten, als solides Roth und Violett.

Vergleicht man den Einfluss, welchen diese verschiedenen Oxyde und Salze auf das Färben mit Elsasser Krapp ausüben, so findet man, dass fast alle, welche solide Farben geben, mit Thonerde Verbindungen eingehen, die auch grösstentheils in der Natur gefunden werden.

Diese Substanzen sind: Kalk, so wie dessen kohlensaures und phosphorsaures Salz, kohlensaure Magnesia, Bleioxyd, Zinkoxyd und dessen Carbonat, Manganoxydul und Manganoxydhydrat, Kobaltoxyd und dessen Phosphat, und endlich essigsaurer Kalk, dessen Wirkung am schwächsten ist.

In der That finden wir, dass das harzähnliche Thonerdehydrat nur ein Aluminat von Kalk ist. In seinem Handbuche der Chemie *) beschreibt Gmelin ein Kalkaluminat, welches auf nassem Wege bereitet wird. Später werden wir auch durch einen Versuch zeigen, dass die schon mit dem Zeuge verbundene Thonerde den kohlensauren Kalk zersetzt und sich mit seiner Basis verbindet. Der Wawellit ist eine phosphorsaure Thonerde; der Spinell ein Magnesia-Aluminat; der Gahnit ein Zink-Aluminat; das Bleigummi ein Blei-Aluminat. Mehrere Granatarten so wie der Manganepidot bestehen aus Kieselerde, Thonerde und Manganoxyd. Man kennt endlich ein Kobalt-Aluminat und ein Kobalt-Aluminophosphat. Diesen Versuchen zufolge kann man annehmen, dass die Thonerde, ausser der

*) T. I. p. 718.

Verbindung des Zeuges mit dem Farbestoffe des Krapps, um solide Farben hervorzubringen, noch einen vierten Körper erfordert, mit welchem sie eine unlösliche Verbindung bilden kann.

Ich versuchte sodann diese Verbindung mit Thonerde auch ausser dem Krappbade darzustellen und nahm einige, mit essigsaurer Thonerde und Eisen gefärbte Muster durch ein 60° heisses Kreidebad, statt durch ein Kuhmistbad. Ich färbte sie dann mit Elsasser Krapp ohne Zusatz von Kreide, erhielt aber keine dauerhaften Nüancen. Ich nahm dann gedruckte, durch Kuhmistbad gezogene und ausgeschwenkte Muster durch ein Kreidebad, und verfuhr dabei auf dieselbe Weise wie bei allen Färbeversuchen: ich nahm einen Litre Wasser und einen Gramme weisse Kreide auf einen Quadratfuss Zeug, erhitzte diess allmählig im Wasserbade, so dass es erst nach sieben Viertelstunden kochte, und unterhielt das Sieden eine Viertelstunde lang. Das Muster wurde gut gereinigt, und doch erhielt ich wieder mit Elsasser Krapp keine solide Farben. Ich fand, nach dem Färben, dass das Rosenroth etwas angegriffen war. Dieser Versuch wurde wiederholt, und ich nahm dazu zwanzig Grammen kohlessauren Kalk, statt eines Grammes; ich bemerkte eine geringe Gasentwicklung, als das Kreidebad ungefähr auf 70° C. erhitzt worden war. Beim Durchnehmen durch dieses Bad wurde die mit dem Zeuge verbundene Thonerde gänzlich aufgelöst, denn nach dem Färben mit Elsasser Krapp erhielt ich keine rothe oder thonartige Nüance, während hingegen das Eisenoxyd sich sehr gut violett oder schwarz färben liess. Nach dem Aviviren gab dieses Muster kein besseres Violett als das ohne Durchnehmen durch ein Kreidebad, vor dem Färben, erzeugte Violett.

Eben so wurden Muster, welche schon mit Elsasser Krapp gefärbt waren, entweder durch ein Kreidebad mit mehr oder weniger Kreide genommen, oder nach dem Färben durch kalte oder kochende Kalkmilch, worin sie mehr oder weniger liegen mussten, gezogen. Diese, auf verschiedene Weise durchgenommenen Muster, gaben alle ohne Unterschied nach dem Aviviren zwar mehr oder weniger solide Farben als beim gewöhnlichen Färben, waren aber immer sehr matt und schmutzig, und liessen sich nicht im Mindesten mit denen vergleichen, die unter Zusatz von Kreide gefärbt worden waren.

232 Schlumberger Vergleichung des Avignoner

Endlich befestigte ich auf dem Zeuge Gemenge von Thonerde und Kalk, oder Magnesia, Zinkoxyd, Chromoxyd, durch Zusammenbringen der Auflösungen dieser Oxyde mit essigsaurer Thonerde; ich erhielt aber dennoch kein solideres Roth beim Färben mit Elsasser Krapp. Ich mischte auch essigsäure Thonerde mit verschiedenen Verhältnissen von essigsauerm Eisen, liess durch längeres Stehen diese Oxyde mit dem Zeuge sich verbinden, nahm dann dasselbe durch ein Kuhmistbad, schwenkte es ab und färbte es mit Elsasser Krapp, und doch erhielt ich, nach dem Aviviren, nur grüuliche, rostfarbige Nüancen, bei welchen alle Thonfarben verschwunden waren, während dieselben Beizen beim Färben mit Avignoner Krapp oder mit Elsasser Krapp, unter Zusatz von Kreide, nach dem Aviviren, ein sehr schönes Flohroth oder Braunroth gaben.

Wie wir schon weiter oben gesehen haben, erfordert der Elsasser Krapp auch beim Türkischrothfärben auf geölte Zeuge einen Zusatz von Kreide, wo doch die Thonerde schon mit Fettsäuren, mit adstringirenden Substanzen und fast immer mit fettsauren Kalksalzen, welche zufällig durch das vielfältige Durchnehmen durch schwaches kalkhaltiges Wasser hineingekommen sind, verbunden ist.

Nach diesen Versuchen müssen wir also annehmen, dass der kohlensaure Kalk oder die Oxyde und Salze, welche ihn ersetzen können, nur während des Färbens selbst einwirken und die Farben dauerhaft machen. Wir enthalten uns übrigens eines bestimmten Ausspruchs über diesen Vorgang, bis neue darüber angestellte Versuche uns positivere Resultate geben werden.

Die nützliche Einwirkung des kohlensauren und phosphorsauren Kalks, beim Färben, erklärte uns, warum der Krapp bei Behandlung mit Säuren, welche ihm Kalksalze entziehen, seine Dauerhaftigkeit verliert, ohne sein Farbevermögen zu verringern. Setzt man zu diesem mit Säuren behandelten Krapp kohlensauren Kalk, so geschieht es fast immer, dass dadurch grösstentheils die Verbindung des Farbestoffs mit dem Beizmittel verhindert wird. Wird in diesem Fall nicht ein grosser Ueberschuss von Krapp angewendet, so erhält man nur schwache, aber wohl solide Farben. Ich habe auch schon bemerkt, dass wenn man zu dem mit kaltem Wasser gewaschenen Krapp, ei-

nen kleinen Ueberschuss von Kreide setzt, er ebenfalls einen Verlust an Farbestoff erleidet. Es lässt sich also daraus schließen, dass der Krapp unter seinen löslichen Theilen eine Substanz enthalten muss, welche, während des Färbens, bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk die Auflösung des Farbestoffs begünstigt.

Der von mehreren Fabrikanten angenommene Gebrauch, die verschiedenen Krappsorten zu meliren, hat einen doppelten Vortheil, denn ausser dass die Wurzeln in ihrem Färbevermögen verschieden sind, enthalten sie noch Kalksalze in ungleichen Proportionen, wodurch man ein mittleres Resultat erhalten muss. Ein Gemenge von gleichen Theilen Elsasser Krapp mit gutem Avignoner Krapp giebt, ohne Zusatz von Kreide, eine sehr solide Farbe, was daher rührt, dass der letztere Krapp oft mehr Kalksalze enthält als nöthig ist, um solide Farben hervorzubringen.

Diese sonderbare Eigenschaft, dass der Krapp glänzendere und solidere Farben beim Zusatz von kohlensaurem Kalk giebt, lässt uns hoffen, dass wir einst auch noch die Mittel auffinden werden, wodurch wir die Farben anderer Substanzen, welche wir bis jetzt für vergänglich gehalten haben, dauerhaft machen können. Es sind mir oft Elsasser Krappsorten vorgekommen, welche wahrscheinlich auf einem weniger kalkreichen Boden gebauet worden waren, und mit welchen man, beim Färben mit reinem Wasser, Farben erhielt, welche nicht viel dauerhafter waren als die mit Fernambuk oder Quercitron.

Schlussätze.

Aus diesen Versuchen geht nun hervor:

- 1) dass der kohlensaure Kalk (oder eine von den Substanzen, welche ihn ersetzen können) beim Krappfärben unentbehrlich ist, um solide violette und rothe Farben auf einem, mit Thonerde und Eisenoxyd gebeizten baumwollenen Zeuge hervorzubringen.
- 2) Dass, beim Färben mit Avignoner Krapp, welcher schon von Natur kohlensauren Kalk enthält, der Zusatz von diesem Salze oder von Alkalien nicht nöthig ist, um solide Farben hervorzubringen, wenn diese Krappsorten schon sehr kalkreich sind, wie z. B. die vom Palud und einige andere.

234 Schlumberger Vergleichung des Avignoner

Indessen findet man auch bisweilen Avignoner Krapp von weniger kalkreichem Boden, der einen ganz geringen Kreidezusatz erforderte.

- 3) Dass, beim Färben mit Elsasser Krapp, welcher für sich nur eine sehr geringe Quantität von Kalksalzen enthält, man eben so schön und dunkel färben kann, als mit Avignoner Krapp; dass aber diese Farben dem Aviviren nicht widerstehen, wenn man reines Wasser anwendet, während man bei Zusatz von Kreide Farben erhält, welche auch nach dem Aviviren mit den schönsten Avignoner Krappfarben wetteifern können.
- 4) Dass der Elsasser Krapp mit einer concentrirten Eisenoxydbeize ein schöneres und dauerhafteres Schwarz liefert, wenn das Färbebad rothe und violette Farben giebt, die dem Aviviren nicht widerstehen.
- 5) Dass der Elsasser Krapp, bei Zusatz von Kreide, eben so tauglich zum türkisch Rothfärben ist, als der Avignoner Krapp.
- 6) Dass, beim Färben mit Elsasser Krapp das Verhältniss des Kreidezusatzes sich nach dem grössern oder geringern Kalkgehalte des Wassers richten muss, indem man bei ganz reinem Wasser davon bis zu $\frac{1}{3}$ vom Gewichte des Krapps zusetzt, und endlich bei sehr kalkhaltigem Wasser dieses ganz weglässt.
- 7) Dass Aetzkalk, neutraler phosphorsaurer Kalk, kohlensaure Magnesia, Bleioxydhydrat, Zinkoxyd, kohlensaures Zink, Manganoxydul, Manganoxydhydrat, Kobaltoxydhydrat, essigsaurer Kalk und phosphorsaures Kobalt, die Eigenschaft, mit dem Farbestoffe des Krapps dauerhafte Farben hervorzubringen, mit dem kohlensauren Kalke gemein haben. Dieses Vermögen ist bei allen verschieden, und wird, vom ersten Körper an gerechnet, bei allen nachfolgenden immer geringer.
- 8) Dass das kalkhaltige Wasser vermöge eines Gehaltes an doppelt kohlensaurem Kalk die Farben des Elsasser Krapps dauerhaft macht, indem dieses Salz durch die Hitze des Krappbades in neutrales Carbonat und in Kohlensäure zersetzt wird.

- 9) Dass der Avignoner Krapp seine Dauerhaftigkeit verliert, wenn man ihn mit einer Säure behandelt, welche auf die darin enthaltenen Kalksalze wirkt.
 - 10) Dass die auf einem wenig kalkreichen Boden gebauten Krappwurzeln, wenn sie ein Jahr in der Erde gestanden haben, eben so reich an Farbestoff sind, und bei Kreidezusatz eben so solide Farben geben, als solche Wurzeln, die mehrere Jahre in der Erde verweilen.
 - 11) Dass der Unterschied des Avignoner und Elsasser Krapps nur vom grössern oder geringern Kalkgehalt des Bodens, auf welchem dieselben gebaut werden, herrührt.
-

II.

Ueber die Fabrikation des Runkelrübenzuckers,

VON

FRIEDRICH KUHLMANN.

(Annales de Chimie et de Physique. Nov. 1833. p. 323.)

Vorigen Winter beschäftigte ich mich mit einigen Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Runkelrübe und über die Processe, welche in den Zuckersiedereien vor sich gehen, und zwar in der Absicht, um zu einem für die Wissenschaft oder Technik interessanten Resultate zu gelangen. Folgendes sind die Hauptresultate meiner Versuche.

Einige analytische Versuche lassen mich glauben, dass das Zellgewebe oder der feste Bestandtheil der Runkelrübe grösstentheils, wenn nicht ganz, aus einer Verbindung von Gallertsäure mit Kalk bestehe.

Der Rübensaft enthält eine stickstoffhaltige Substanz (Pflanzeneiweiss), welche, bei der Berührung mit Luft oder Sauerstoff, sich schwarz färbt und niederschlägt, woraus sich das schnelle Verderben des Safts vor dem Klären erklärt. Ich habe bemerkt, dass sich diese Schwarzfärbung durch Berührung mit desoxydirenden Körpern aufheben lässt. Durch die Einwirkung der Wärme gerinnt die Eiweisssubstanz unvollständig; auch wendet man immer Kalk an, um die Trennung zu begün-