Zur Färbchemie.

I.

Ueber einige Eigenschaften des Krappfarbstoffes.

Von

GUSTAV SCHWARTZ.

(Bulletin de la société industrielle de Mulhausen. No. 49. 329.)

Versuche, welche ich über die Ausziehung des Farbstoffes aus Türkischroth gefärbtem Zeuge angestellt, haben mich zu Resultaten geführt, welche die allgemeine Ansicht über die Verbindung des Krapppigments mit der Baumwolle bestätigen und noch einige neue Thatsachen dargeboten, die mir der Bekanntmachung werth scheinen.

Ohne mich bei den vorläufigen und fruchtlosen Versuchen aufzuhalten, welche ich anstellte, ehe ich meinen Zweck erreichte, gehe ich sogleich zu dem Endresultate über und bemerke, dass das beste Mittel zur Ausziehung des Krapppigments aus Türkischroth gefärbten oder jeder andern gekrappten Farbe, ohne Veränderung der Farbe ein Gemenge war von Alkohol und Schwefelsäure, in dem Verhältnisse von 10 Th. Alkohol gegen 1 Schwefelsäure dem Gewichte nach. In diesem Gemenge, das ich schwefelsäurehaltigen Alkohol nenne, liess ich türkischrothe Zeugstückchen bis zur gänzlichen Entfärbung sieden. Diese Operation wurde in einem langhalsigen Kolben vorgenommen. Nachdem ich die Proben mit so viel von der Flüssigkeit übergossen hatte, dass sie damit getränkt waren, liess ich das Gemenge sieden, wobei ich den Hals des

Kolbens mit der Hand zubielt, um einen Druck hervorzubringen und weniger Alkohol verdampfen zu lassen.

Die Flüssigkeit wurde dann abgegossen und ein nochmaliges Sieden reichte hin, um die Proben gänzlich zu entfärben. Die zusammengegossenen Flüssigkeiten wurden dann zum gänzlichen Erkalten hingestellt. Ihre Farbe war citrongelb mit einem Stiche ins Orangegelbe. Sie liessen eine flockige sehr leichte Substanz fallen, die, auf dem Filter gesammelt, ganz das Ansehen einer fettigen Säure hatten.

In die filtrirte Flüssigkeit brachte ich allmählig Ammoniak, um die Säure zu sättigen. Das in Alkohol unlösliche schwefelsaure Ammoniak schlug sich allmählig, in dem Maasse, als es sich bildete, nieder.

Beim Zusatz von Alkali entsteht eine violette Färbung, welche aber durch Umrühren verschwindet. Endlich tritt ein Zeitpunkt ein, wo die Flüssigkeit, wenn man sie noch mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, violett bleibt; dann hört man mit dem Zusatz auf.

Die Flüssigkeit hat sich durch diese Bildung von schwefelsaurem Ammoniak erhitzt; man lässt sie erkalten und giesst sie vom Bodensatz ab; sie besitzt nun eine sehr dunkle rüthlichviolette Farbe. Man lässt sie nochmals stehen, wodurch sich noch einige Krystalle von schwefelsaurem Ammoniak absetzen; endlich giesst man sie neuerdings ab, verjagt das wenige überschüssige Ammoniak durch Kochen und verdünnt sie zuletzt mit ihrem gleichen Volum Wasser.

Beim Abdampfen wird die violette Auflösung zimmtbraun und lässt sogar etwas Farbstoff in Flocken fallen; auf Zusatz von Wasser scheiden sich noch mehr Flocken ab.

In der so bereiteten Flüssigkeit färbte ich nun Zeugstückchen, welche im Kuhmistbade behandelt worden waren.

Die Temperatur wurde auf 60° R. gebracht und auf diesem Grade bis zur gänzlichen Sättigung erhalten; kaum war das Muster im Färbegrad, so zog es ausserordentlich schnell an; nach Verlauf einer Minute war es so dunkel, als ein Stück beim gewöhnlichen Krappfärben in zwei Stunden wird; die vollständige Sättigung geschah jedoch weniger schnell. Ich war nicht wenig darüber verwundert, dass die mit diesem Extracte erhaltenen Farben sich durchaus nicht von denjenigen

unterschieden, welche man beim gewöhnlichen Krappfärben erhält.

Um mich von der Haltbarkeit dieser Farben zu überzeugen, behandelte ich sie 1) mit Seife; 2) im Säurebade; 3) mit Seife; 4) im Säurebad und 5) wieder mit Seife.

Ich habe die gefärbten Muster freilich nicht auf den Bleichplan ausgelegt, glaube aber, dass die Passagen durch Säure und Seife die Haltbarkeit der Farben hinreichend beweisen; dazu kommt noch, dass im Winter, wo ich meine Versuche anstellte, die Wirkung des Lichts nicht sehr merklich ist.

Bei jeder dieser Passagen liess man die Flüssigkeit fünf Minuten lang kochen; auch wurden Säure und Seife in grösserer Menge angewandt, als bei den gewöhnlichen Passagen. Den Beweis für die Solidität der Muster liefert der Umstand, dass die Farben nach diesen Passagen noch satt waren und das Lilas einen bläulichen Ton hatte.

Da dieser Versuch mit dem Farbstoff eines türkischrothen Zeugstückchens angestellt wurde, war ich begierig zu erfahren, ob man mit Mustern von gewöhnlichem Krapproth dasselbe Resultat erhält. Ich wiederholte ihn daher mit einem einhändigen rothen Muster und die Nüancen, welche ich mit dem abgezogenen Farbstoff erhielt, gaben in der Haltbarkeit den vorhergehenden nichts nach.

Ich wiederholte endlich dieselben Versuche noch mit einem violetten Muster, einem einhändigen braunen Muster und sogar mit einem Schwarzboden und erhielt stets den vorliegenden entsprechende Resultate, d. h. es mochte mit dem schwefelsäurehaltigen Alkohol ein rothes, schwarzes, braunes oder violettes Muster abgezogen worden sein, so liess sich mittelst des Extracts jede dieser Farben vollkommen rein und haltbar wieder darstellen. Nach diesen merkwürdigen Resultaten beeilte ich mich dieselben Versuche mit gänzlich erschöpftem Krapp zu wiederholen, um zu sehen, ob man damit haltbare Farben erhält: ich nahm also Krapp aus einer Färbekufe, färbte damit so lange für türkischroth vorbereitete Zeugstückchen, als er noch Farbstoff abgab, filtrirte ihn dann, süsste ihn mehrmals aus, trocknete ihn dann bei gelinder Wärme und behandelte ihn zwei Mal mit schwefelsäurehaltigem Alkohol. Ich erhielt

so eine viel sattere Auflösung als mit den Mustern; sie war dunkelbraun.

Nachdem ich dieselbe wie vorher behandelt und mit Wasser verdünnt hatte, färbte ich darin Zeuge bis zu ihrer Sättigung aus. Dann trocknete ich die Zeuge, um ihre Nüance mit denjenigen vergleichen zu können, welche ich mit dem von Türkischroth abgezogenen Pigment gefärbt und nicht geschönt hatte. Der Unterschied war auffallend: der Boden färbte sich nicht mehr bläulichroth, sondern hell rüthlichgelb ein; das Violet war schon graulich und das Roth dunkel ziegelroth, kurz das Muster sah gerade aus, als wenn es mit Elsasser Krapp ohne Zusatz von Kreide gefärbt worden wäre. Beim Schönen ergab sich, dass diese Farben nicht haltbar sind, so dass sie mit den im Extract von Türkischroth gefärbten keinen Vergleich aushalten.

Ohne besseren Erfolg wiederholte ich denselben Versuch mit einem guten Avignon-Krapp, welcher noch nicht zum Färben benutzt, sondern bloß mit Wasser von 15° R. ausgewaschen worden war.

Durch einen Zusatz von Kreide beim Färben erhielt man sowohl mit erschöpftem als mit frischem Krapp merklich bessere Resultate.

Endlich stellte ich folgenden Versuch an: Krapp, welcher bei 15° R. ausgewaschen worden war, wurde mit Seifenwasser begossen und dann einige Tage an einem warmen Orte stehen gelassen. Nachdem er vollkommen ausgetrocknet war, behandelte man ihn mit schwefelsäurehaltigem Alkohol und färbte in dieser (wie früher zubereiteten) Flüssigkeit, ohne genüendere Resultate zu erhalten, als bei den vorhergehenden Versuchen ohne Kreide.

Woher kommt es nun, dass die Versuche mit Extract von Krapp, der doch gerade so wie die gefärbten Muster behandelt worden war, nicht gelangen? Warum färbt das Extract eines Krapps nicht solid, wie das Extract von einem in Krapp gefärbten Muster?

Dieser Umstand liefert ein ganz neues Feld für Versuche. Zuerst vermuthete ich, dass der reine Farbstoff eine innige Verbindung mit den fetten Säuren bilde, welche entweder durch das Oelen oder die Seifenpassagen auf das Zeug kamen und

dass diese Verbindung die Eigenschaft besitze, der angewandten Säure zu widerstehen.

Ob diese Annahme gegründet ist, liess sich leicht ausmitteln: Ich nahm nämlich ein nicht geschöntes Muster von einem einhändigen rothen Muster, passirte es blos durch kochende Kleie, um den weissen Grund von den falben Theilen zu reinigen, und behandelte es dann mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, wie bei den vorhergehenden Versuchen. Die erhaltene Auflösung war nach dem Filtriren hellbraun; sie wurde mit Ammoniak gesättigt, decantirt, gekocht und mit Wasser verdünnt; endlich färbte man darin ein Muster, welches nach dem Färben gut aussah, den Schönungsmitteln widerstand und vollkommen so solid war, als wenn es mit dem von geschönten Zeugen abgezogenen Farbstoff gefärbt worden wäre. Hier waren also keine fetten Säuren vorhanden, welche den Farbstoff gegen die Einwirkung der Schwefelsäure hätten schützen können.

Indessen wirken die fetten Säuren doch in geringem Grade als Schutzmittel, wie folgende Versuche beweisen: Man färbe in der Flüssigkeit, welche man durch Behandlung des bei 15° R. ausgewaschenen Avignon-Krapps mit schwefelsäurehaltigem Alkohol erhält, ein Zeugstückchen, theile es in zwei Hälften und schöne die eine, passire hingegen die andere blos durch kochende Kleie; dann ziehe man den Farbstoff nach dem bekannten Verfahren von diesen zwei Zeugstückchen ab; färbe darin zur Vergleichung zwei neue Probestückchen, schöne sie, und man wird dann finden, dass das mit dem Extract von den geschönten Farben erhaltene etwas solider ist, als das andere.

Diese Versuche wurden mit gleichem Resultate auch mit dem Farbstoff des Elsasser Krapps wiederholt, welcher durch schwefelsäurehaltigen Alkohol ausgezogen worden war. Diese Nüancen sind indessen nur vergleichungsweise schöner, denn gegen die wie gewöhnlich mit unversehrem gutem Avignon-Krapp gefärbten, zeigen sie noch einen auffallenden Unterschied. Wir wollen jedoch den Faden unserer Versuche wieder aufnehmen.

Um für meine ersten Versuche über die grössere oder geringere Solidität des Krapps eine Theorie zu finden und zugleich um die Natur des von soliden Probestückchen abgezo-

genen Farbstoffs kennen zu lernen, suchte ich mir den reinen Farbstoff von den Abschnitten zweier Stücke, wovon das eine wie gewöhnlich geschönt, das andere aber nach dem Krappen bloß durch Kleie passirt worden war, in Pulverform zu verschaffen und untersuchte dann die Eigenschaften dieser beiden Substanzen.

Untersuchung der pulverförmigen Farbstoffe.

Der Farbstoff wurde von den zwei Zeugen, wovon der eine geschönt, der andere aber nicht geschönt worden war, wie bisher mit schwefelsäurehaltigem Alkohol abgezogen, mit dem Unterschiede jedoch, dass man nach dem Verjagen des überschüssigen Ammoniaks das Erhitzen der Flüssigkeit nicht einstellte, sondern so lange fortsetzte, bis sie stark concentrirt war.

In beiden Fällen setzten sich zahlreiche Flocken von Farbstoff ab, welche sich auf Zusatz von destillirtem Wasser noch sehr vermehrten, so dass die Flüssigkeit eine breiartige Consistenz erhielt. Der Niederschlag vom nicht geschönten Zeuge, welchen ich mit N bezeichnen will, war viel bedeutender als derjenige, welchen der geschönte Zeug lieferte und den ich mit A bezeichne, obgleich die angewandten Zeuge gleich gross waren.

Jeder der beiden Niederschläge wurde nun auf ein besonderes Filter gebracht.

Der Niederschlag A lieferte beim Filtriren eine hellgelbe Flüssigkeit, welche beim Aussüssen desselben mit destillirtem Wasser immer heller wurde und endlich eine constante, kaum bemerkliche Farbe beibehielt.

Vom Niederschlag N lief eine hellbraune Flüssigkeit ab, welche sich in der Farbe lange gleich blieb, aber endlich so hell wie die vom Niederschlag A wurde: es waren ohne Zweifel die falben Theile, welche sich im letzteren Falle absonderten.

Die beiden Filter wurden so lange ausgesüsst, bis die durchgehende Flüssigkeit Barytsalze nicht mehr trübte und folglich alles schwefelsaure Ammoniak daraus entfernt war. Man liess die Filter hierauf abtropfen und dann einige Stunden in gelinder Wärme stehen. Während dieser Zeit überzogen sich beide mit einer ungeheuren Menge kleiner orangefarbiger Kry-

stalle, der Niederschlag N aber verhältnissmässig noch weit mehr als der andere. Ich kann den Temperaturgrad, wobei das Austrocknen Statt fand, nicht genau angeben, er war aber nicht stark genug, um die Filter zu verkohlen oder auch nur zu bräunen. Nach dem Austrocknen hatte der Niederschlag N die Farbe des Elsasser Krapps, trennte sich leicht vom Papier und konnte zwischen den Fingern zerrieben werden *).

Der Niederschlag A war dunkelbraun, fühlte sich fett an und blieb stark am Papier kleben, so dass man ihn nicht ganz davon trennen konnte.

Beim Sublimiren wurden beide schwarz und kamen in Fluss, indem sie einen gelben Dampf entbanden, welcher den Hals der Röhre mit orangefarbigem Krystallen überzog, die den beim Austrocknen des Niederschlags entstandenen ähnlich waren.

Der Niederschlag N verbreitete während des Sublimirens einen Geruch, wie man ihn beim Verbrennen des Krapps bemerkt; dagegen war der Geruch des Niederschlags A bei dieser Operation unerträglich und ganz demjenigen ähnlich, welchen man beim Destilliren von Talg zur Bereitung von Stearinsäure bemerkt.

Beide Substanzen hinterliessen nach der Sublimation eine kohlige Materie.

Als man den Niederschlag N mit destillirtem Wasser erhitze, löste er sich darin zum Theil auf und Zeugstückchen, welche in dieser Auflösung gefärbt wurden, lieferten schöne und solide Farben. Hr. H. Schlumberger hat nach seiner Methode das Färbevermögen desselben bestimmt und gefunden, dass es eben so gross wie beim Alizarin ist, d. h. dass er 60 Mal so viel färbt, als ein gleiches Gewicht Krapp.

Der Niederschlag A blieb hingegen beim Erhitzen mit destillirtem Wasser an dem Gefäss hängen und färbte selbst durch anhaltendes Kochen die Flüssigkeit nur sehr schwach, so dass man in derselben keine Zeugstückchen ausfärben konnte. Als man diesen Niederschlag A hingegen mit Alkohol behandelte,

*) Bei einem anderen Versuche erhielt ich einen Niederschlag N von dunkel zimmetbrauner Farbe, was wohl daher rührt, dass derselbe viel länger ausgesüsst worden war; übrigens besass er dieselben Eigenschaften wie jener.

lüste er sich darin sehr leicht auf, und die Flüssigkeit, welche nach dem Verdünnen mit Wasser sehr gut färbte, lieferte solide Farben; sein Färbevermögen wurde nicht bestimmt.

Beim Glühen in einem Platintiegel entbanden die beiden Farbstoffe zuerst viel gelbe Dämpfe, wurden schwarz und kamen in Fluss, indem sie im Tiegel wie ein Schwamm sich auftrieben; in der Weissglühhitze hinterliessen sie endlich eine leichte flockige Substanz, welche 5 bis 6 p. C. vom Gewicht der angewandten Farbstoffe betrug, sich in den Säuren nicht auflöste und nach meiner Analyse grösstentheils aus schwefelsaurer Thonerde und etwas schwefelsaurem Kalk bestand *).

Aus diesen vergleichenden Versuchen geht nun offenbar hervor, dass der Niederschlag vom Extract eines geschönten Zeuges *eine Verbindung fetter Säuren mit Farbstoff ist*.

Ich habe diese Versuche auch mit dem pulverförmigen Farbstoff wiederholt, welcher mit schwefelsäurehaltigem Alkohol aus Avignon- und Elsasser Krapp ausgezogen und wie der von den Zeugen abgezogene behandelt worden war. Ich glaubte, dass man durch langes Aussüssen dieses pulverförmigen Extracts mit Wasser ein reineres Product erhalten dürfte, welches solidere Farben liefern könnte. Die Resultate waren auch allerdings genügender als beim directen Färben in einer mit Ammoniak gefällten Flüssigkeit, doch erhielt ich keine Farben, die als solid betrachtet werden konnten. Durch Zusatz von Kreide wurden die Farben auffallend besser, gerade so wie bei der angeführten Flüssigkeit.

Die pulverförmigen Farbstoffe von den beiden Krappsorten waren dunkelbraun, fast schwarz. Beim Einäschern verhielten sich alle beide, wie das Pulver von gefärbten Zeugstückchen und lieferten eine eben so grosse Menge eines weniger flockigen Rückstandes, welcher ebenfalls aus schwefelsaurem Kalk und etwas schwefelsaurer Thonerde bestand; bei dem aus Avignon-Krapp dargestellten herrschte der Kalk vor.

Ich habe nun die vergleichende Untersuchung der pulverförmigen Farbstoffe von geschönten und nicht geschönten Zeu-

*) Die in der geistigen Pigmentlösung gefärbten Zeugstückchen enthalten stets Alaunerde und Kalk, wovon man sich durch Einäschern derselben überzeugen kann.

gen, sowie die Untersuchung derselben Substanz, welche man auf directem Wege aus Elsasser und Avignon-Krapp erhält, mitgetheilt; nun entsteht aber noch die Frage, was die Ursache der verschiedenen Resultate beim Färben ist. Warum färbt das Extract von Zeugen, sie mögen geschönt worden sein oder nicht, solid, der aus Krapp direct ausgezogene Farbstoff aber nicht? Die Erklärung dieses Umstandes muss ich Anderen überlassen; so viel geht jedoch aus meinen sämtlichen Versuchen hervor:

- 1) dass der rothe Farbstoff des Krapps dadurch, dass er sich mit den auf den Zeugen befestigten Beizen vereinigt, hinsichtlich seiner färbenden Eigenschaften nicht modificirt wird;
- 2) dass die Schönungsoperationen seine Eigenschaften durchaus nicht verändern;
- 3) dass der rothe Farbstoff des Krapps eine einfache Pflanzensubstanz und keineswegs ein Gemisch oder eine Verbindung mehrerer Pigmente ist;
- 4) dass dieser Farbstoff, nachdem er schon auf dem Zeuge befestigt ist, durch die Seifenpassagen noch eine innige Verbindung mit den fetten Säuren eingeht.

Bericht des Hrn. Heinrich Schlumberger über diese Abhandlung im Namen des chemischen Comité an die Société industrielle erstattet.

Man hat schon seit langer Zeit angenommen, dass die verschiedenen Farben, welche man beim Färben mit Krapp erzielen kann, von einem und demselben Farbstoffe herrühren, hatte aber bis jetzt keinen sicheren Beweis dafür. Einige Chemiker glaubten in dem Krapp zwei verschiedene Farbstoffe gefunden zu haben, wovon der eine beim Färben das Roth und der andere das Violet giebt; diese verschiedenen Producte, welche sie bei ihren Analysen erhielten, müssen aber einer Veränderung des Farbstoffs durch die zur Ausscheidung desselben angewandten Agentien zugeschrieben werden. Die Versuche des Hrn. Gustav Schwartz setzen diese Frage ausser Zweifel und beweisen genügend, dass alle Krappfarben, das Roth, Ro-

senroth, Violet etc. durch ein und dasselbe Pigment hervorgebracht werden und dass die Entstehung der einen oder andern einzig durch die Natur des auf dem Zeuge befestigten Beizmittels bedingt ist.

Aus denselben Versuchen hat Hr. Schwartz gefolgert, dass der Farbstoff des Krapps weder während des Färbens, noch durch die Schönungsmittel modificirt wird und dass letztere an die bereits auf dem Zeuge befestigte Verbindung von Pigment mit Beizen noch fette Säuren abgeben.

Ich bin von dem Comité für Chemie beauftragt worden, die Versuche zu wiederholen, und will nun meine Resultate mittheilen.

Der schwefelsäurehaltige Alkohol ist ein vortreffliches Mittel um den Farbstoff von Zeugen abzuziehen; behandelt man geschönte violette und rosenrothe Muster damit, so löst er sich leicht schon in der Kälte und augenblicklich in der Wärme auf; die Alaunerde und das Eisenoxyd, welche die Basis dieser beiden Farben bilden, werden dem Zeuge vollständig entzogen.

Merkwürdig ist, dass der von gefärbten und geschönten Zeugen abgezogene Farbstoff in dieser Flüssigkeit, obgleich sie sehr sauer ist, seine Eigenschaft solid zu färben, vollkommen behält, während eine ähnliche Auflösung, die man durch Behandlung von pulverförmigem Krapp (mit schwefelsäurehaltigem Alkohol) erhält, er mag nun zuvor mit Wasser ausgewaschen worden sein, oder nicht, beim Färben nur unsolide Farben liefert.

Hr. Schwartz folgert aus seinen Versuchen, dass der rothe Farbstoff des Krapps, indem er sich mit den auf Zeugen befestigten Beizmitteln verbindet, in seinen färbenden Eigenschaften nicht modificirt wird. Meiner Meinung nach reichen jedoch die Versuche des Hrn. Schwartz nicht aus, um diesen Schluss zu ziehen; ich glaube im Gegentheil, dass der Farbstoff während des Färbens modificirt wird und dass ihn dann das Lösungsmittel, womit man ihn von den Zeugen abzieht, wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückführt. In einer Abhandlung, welche ich demnächst der Gesellschaft vorlegen werde, beweise ich, dass der Farbstoff des Krapps

32 Schwartz u. Schwarzenberg, üb. den Indigo.

während der Färboperation oxydirt wird; das Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol ist dann natürlich sehr geeignet, um ihn zu desoxydiren und in den Zustand zurückzusetzen, worin er sich im Krapp befand.

Dass das durch Behandlung von Krapppulver mit schwefelsäurehaltigem Alkohol bereitete Extract weniger solide Farben liefert, könnte daher rühren, dass in diesem Falle das Lösungsmittel auf den desoxydirten Farbstoff wirkt und ihn so modificirt, dass er nicht mehr solid färbt, während es bei seiner Einwirkung auf den durch die Färboperation schon oxydirten, auf dem Zeuge befindlichen Farbstoff, ein zum Solidfärben geeignetes Extract liefert.

II.

Ueber den Einfluss, welchen die Bestandtheile, die der Indig, ausser dem blauen Farbstoffe, enthält, beim Färben äussern.

(Bulletin de la société industrielle de Mulhausen No. 50.)

Die Gesellschaft hatte die Preisaufgabe gestellt: durch genaue Versuche die Rolle zu bestimmen, welche die im Indigo ausser dem blauen Farbstoffe enthaltenen Substanzen (wie das Indigbraun und das Indigroth nach Berzelius) beim Färben der Baumwolle mit Indig spielen, und auszumitteln, ob diese Substanzen nützlich oder schädlich, oder ob die eine oder die andere derselben zur Hervorbringung einer dauerhaften und schönen blauen Färbung nothwendig sei. Der Preis wurde der unten folgenden Abhandlung von Philipp Schwarzenberg in Cassel zuerkannt. Der über dieselbe von Herrn Gustav Schwartz im Namen des chemischen Comité an die Gesellschaft abgestattete Bericht enthält im Wesentlichen Folgendes:

Der Verfasser giebt zuvörderst an, dass der künstliche Indigo nach Berzelius vier verschiedene Substanzen enthält, den Indigleim, das Indigbraun, das Indigroth und das Indigblau. Seine Versuche beziehen sich auf zwei verschiedene Gegenstände: 1) die Bereitung des Indigs im Zustande der Reinheit, so wie die des Indigleims, Indigbrauns und Indigroths; vergleichsweise angestellte Färbversuche mit völlig ge-