

des Camphers gebildet, die obere, ölähnliche, ist eine Verbindung von Terpentinöl mit Salzsäure:  $C_{20}H_{16}$ , H Cl.

Als Terpentincampher mit Jodwasserstoffsäure behandelt wurde, entstand nicht eine analoge Verbindung, sondern das Hydrat des Terpentinöls mit einem Aeq. Wasser. Die untersuchten Körper sind also Verbindungen von Terpentinöl mit 1, 4 und 6 Aeq. Wasser und mit einem Aeq. Salzsäure.

---

## XLVIII.

### Beschreibung eines Verfahrens, mittelst blausaurem Eisenoxyd-Kali auf wollenen Garnen in Blau zu schattiren.

Von

Dr. **Meitzendorff** in Magdeburg.

(Aus den Verhandlungen des Vereins für Gewerbleiß in Preussen. März und April 1846.)

#### Einleitung.

Der Verein zur Beförderung des Gewerbleißes in Preussen stellte 1837 folgende Preisaufgabe:

„Die *silberne Denkmünze*, oder deren Werth, und ausserdem *Fünf Hundert Thaler* für die Darstellung oder Mittheilung eines Verfahrens zur Darstellung einer Farbenschattirung von mindestens acht Abstufungen, vom ganz hellen bis zum dunkeln Blau, aus blausaurem Eisenkali auf wollenen Geweben oder Garnen.“

„Es kommt vorzüglich auf die *hellen* Farben an, die denen, welche aus Sächsischblau erzeugt werden, eben so an Glanz und Lebendigkeit voranstehen, als die dunklen Farben aus blausaurem Kali den entsprechenden, mit schwefelsaurem Indigo gefärbten.“

„Der Verein erklärt sich bereit, die sich damit Beschäftigenden, auf Verlangen, durch Auskunft in technischer Hinsicht, durch Ausführung der Versuche im Grossen, zu unterstützen.“

Der Herr Dr. Meitzendorff in Magdeburg hatte im October 1843 eine Bewerbung um vorstehende Preisaufgabe einge-

reicht. Im Laufe des gedachten Jahres war aber nach einer ursprünglich französischen Erfindung ein Präparat in den Handel gekommen, welches die Erledigung des in der Preisaufgabe enthaltenen Verlangens in Aussicht stellte. Es war daher beschlossen, die Aufgabe für das Jahr 1844 fallen zu lassen, als die Preisbewerbung des vorstehend genannten Herrn Bewerbers einlief. Die offene Darlegung des interessanten Verfahrens, so wie die wissenschaftliche Begründung desselben veranlassten jedoch nicht nur die Annahme der Bewerbung, sondern auch die Einleitung von Versuchen im praktischen Maassstabe, wie sie durch die Fassung der Aufgabe angeboten waren.

Diese Versuche haben nun im Laufe der Jahre 1844 und 1845 vor einer Commission stattgehabt, allerdings mit Unterbrechungen, die in der Schwierigkeit der Sache selbst, wie in dem entfernten Wohnsitze des Herrn Bewerbers ihren Grund hatten. Es ist zwar nicht geglückt, mit dem Verfahren des Herrn Dr. Meitzendorff den eigentlichen Hauptpunct der Preisaufgabe zu erfüllen, nämlich die Darstellung *heller* Farbentöne, die denen, welche aus Sächsischblau erzeugt werden, eben so an Glanz und Lebendigkeit voranstellen, als die dunklen Farben aus blausaurem Eisenkali den entsprechenden, mittelst schwefelsaurem Indigo gefärbten. Aber auch weder mit der erwähnten französischen Erfindung, noch durch andere übliche Verfahrungsweisen, mit denen vergleichende Versuche unternommen sind, ist die obige Bedingung zu erreichen gewesen. Das Verfahren des Herrn Bewerbers hat aber im Allgemeinen eben so gute, oder noch bessere Resultate gegeben, als alles andere bisher bekannt Gewordene.

Die Darlegung des Verfahrens und der Wirkungen der einzelnen Bestandtheile werden aber den Färbereien von grossem Nutzen sein. Ein Fortschreiten in der Sache im Allgemeinen, so wie die Modification für örtliche und verschiedenartige Zwecke, welche in der Praxis vom höchsten Werthe ist, dürften durch diese Veröffentlichung zu erreichen sein.

Herrn Dr. Meitzendorff ist für die Mittheilung, auf Grund des Gutachtens einer zur Prüfung des Gegenstandes ernannten Commission, eine Geldprämie von 500 Thalern zuerkannt worden.

*Beschreibung des Verfahrens.*

Das Material, welches bei Darstellung einer Farbenschattirung in Blau auf wollenen Geweben und Garnen in letzterer Zeit in Anwendung gebracht ist, ist das blausaure Eisenoxyd-Kali, auch rothes Blutlaugensalz und Kaliumeisencyanid genannt. Die Darstellungsweise desselben aus dem gelben Blutlaugensalze ist zu bekannt, als dass wir uns hier bei der Beschreibung desselben verweilen sollten, um so weniger, als es für den praktischen Färber kaum lohnen würde, sich darauf einzulassen. Die chemischen Fabriken bringen das Salz zu einem Preise in den Handel, zu welchem es sich der Färber, bringen wir die zeitraubenden Operationen in Anschlag, nicht darzustellen vermag. Man erhält das blausaure Eisenoxydkali entweder in trockner krystallinischer Form, oder als eine Auflösung, die mehr oder weniger verdünnt ist. Beide Formen eignen sich zur Darstellung einer Composition, mittelst welcher das Schattiren in Blau vorgenommen werden kann.

Da aber die Auflösungen des blausauren Eisenoxydkali's, wie sie im Handel vorkommen, von einem veränderlichen Gehalte sein können, so sind dieselben zum Anhaltspunkte bei der Zusammensetzung einer Composition zum Schattiren in Blau nicht anwendbar. Wir können nur von dem festen und trocknen Salze, dessen Gehalt ein bestimmter ist, ausgehen; dasselbe erscheint in granat-rothen, durchsichtigen und glänzenden Krystallen.

Für jede 10 Pfund der zu schattirenden Wolle rechnen wir, je nachdem die Wolle gröber oder feiner ist, oder sich leichter oder schwerer färben lässt,

an trockenem blausaurem Eisenoxydkali	25	bis 32 Loth.
„ Zinnchlorid (ohne Salpetersäure bereitet)	6 $\frac{1}{2}$	„ 8 „
„ krystallisirter Weinsteinsäure	8	„ 10 „
„ krystallisirter Oxalsäure	8	„ 10 „

Ausserdem verwenden wir später als Zusatz zur Flotte 1 $\frac{1}{2}$  bis 2 Pfund Schwefelsäure, welche vor dem Zusatze mit viermal so vielem Wasser vorsichtig verdünnt worden. Obige Menge blausaures Eisenoxydkali wird in dem vierfachen Gewicht Wasser (100 bis 128 Loth) unter öfterem Umrühren aufgelöst, desgleichen die andern genannten Substanzen, als das Zinnchlorid, die Weinstein- und Oxalsäure, in einem anderen Gefässe in 100 bis 125 Loth

Wasser, welches zur Beschleunigung der Operation erwärmt angewendet wird. Sobald die Auflösung beider Theile vollständig vor sich gegangen ist, schüttet man dieselben zusammen und mischt Alles gut durch einander. Hiernach ist die Composition zum Gebrauche fertig.

Man kann nun auch, nach der Bereitung der Composition, dieselbe in ihrem ziemlich concentrirten Zustande auf 40 bis 50° R. erwärmen und sie bei dieser Temperatur eine längere Zeit erhalten. Bei diesem Erwärmen gehen eigenthümliche Zersetzungen in der Composition vor, es entwickelt sich freie Blausäure und die Flüssigkeit nimmt eine tiefe, vollkommen undurchsichtige, violettrothe Farbe an, wogegen die unerwärmte Composition wenig intensiv und olivengrün gefärbt erscheint. Die letztere giebt beim nachherigen Färben der Wolle einen grünlichen Ton, der erst durch anhaltendes Kochen in einen blauen übergeht; dagegen färbt die vorher erwärmte Composition die Wolle von Anfang an mehr blau, doch scheint die letztere eine geringere färbende Kraft zu besitzen. Es ist diess erklärlich, da durch das Erwärmen der Composition im concentrirten Zustande die Veränderungen bereits eingeleitet und fortgesetzt sind, welche das rothe Blutlaugensalz erleiden muss, um Berlinerblau zu bilden. Diese Zersetzung ist aber vor sich gegangen, ohne dass sie der Wolle, welche später damit gefärbt werden soll, zu Gute kommen konnte. Die Wolle findet mithin die Composition in ihrer Zersetzung um ein Stadium voraus, sie behält die Zeit nicht mehr, welche nöthig ist, um sich das Berlinerblau aneignen zu können, und es wird endlich dadurch Gelegenheit zur Fällung von unlöslichem Berlinerblau gegeben, welches in diesem Zustande für die Wolle verloren ist.

Es scheint uns hiernach das vorherige Erwärmen der Composition nicht vortheilhaft zu sein. Eben so sind wir der Meinung, dass die Composition nicht zu lange Zeit vor ihrer Anwendung zubereitet werden muss, weil mit jedem Tage des Aufbewahrens, selbst in geschlossenen Gefässen, sich ein Theil zu zersetzen anfängt. Es bildet sich Berlinerblau, welches zu Boden fällt und dann für die Färberei verloren ist. Sollte die Composition nach längerem Stehen Krystalle an dem Boden des Gefässes absetzen, so müssen diese vor der Anwendung der Composition zum Färben aufgelöst und mit der Composition wieder

gleichmässig durchmischt werden. Es geschieht diess, indem man die Flüssigkeit von den Krystallen abgiesst, letztere für sich in heissem Wasser auflöst, dann aber die Flüssigkeit wieder in das erste Gefäss zurückthut und das Ganze gut durchschüttelt.

Nachdem wir uns nun über die Bereitungsart einer zweckmässigen Composition zum Schattiren in Blau ausgelassen haben, kommen wir auf deren Anwendung zum Schattiren selbst.

Zu diesem Zwecke wird ein Zinnkessel, der für die Quantität eines Schattens ausreichend gross ist, mit reinem Wasser angefüllt und bis auf 30 bis 40° R. erwärmt. Sodann wiegt man die erforderlichen Quantitäten von dem Farbmateriale ab und nimmt von demselben etwa den vierten Theil. Mit diesem, der zum Färben des ersten und tiefsten Schattens ausreichend ist, stellt man die Flotte an. Von der Schwefelsäure, welche vorher ebenfalls abgewogen und verdünnt wurde, nimmt man die Hälfte und setzt sie der Flotte unter Umrühren zu.

Sobald die Substanzen mit dem Wasser in der Flotte gut durchgemischt sind, geht man mit einer Partie Wolle, die vorher gut gereinigt und gespült ist, in die Flotte ein und färbt langsam an, indem die Wolle in der Flotte fleissig durchgenommen wird. Die Wolle färbt sich erst hellgrün, dann dunkelgrün, nimmt darauf einen bläulichen Ton an, der nach einiger Zeit immer mehr in ein dunkleres Blau übergeht, während welcher Zeit die Wolle fleissig gewendet werden muss.

Das Anfärben der Wolle dauert gegen  $\frac{3}{4}$  Stunden. Sieht man die Wolle dunkelblau gefärbt, so bringt man die Flotte zum Kochen und setzt dasselbe  $\frac{1}{2}$  Stunde ununterbrochen fort, nach welcher Zeit die Wolle gut dunkelblau gefärbt ist. Beim Probennehmen überzeugen wir uns, dass die Farbe gut blau ist, da selbst ein späteres und längeres Aussetzen an die Luft die Farbe nicht so schön macht, als sie durch das richtige Kochen in der Flotte werden kann. Hiernach nimmt man die Wolle, welche den ersten und tiefsten Schatten, der die Grundlage für die Schattirung abgeben soll, erhalten hat, heraus, lässt dieselbe ablaufen und auslüften. Hierauf wird die Flotte durch kaltes Wasser abgekühlt und mit ungefähr  $\frac{1}{5}$  des ganzen Farbmateriale und einem neuen Zusatz von Schwefelsäure zum zweiten Schatten angestellt.

Auch beim zweiten Schatten wiederholen sich die Erscheinungen, welche schon beim Färben des ersten erwähnt wurden, man

verfährt auch beim Färben dieses Schattens eben so wie bei dem ersten. Man nimmt die Wolle aus der Flotte heraus, sobald der Schatten in der Tiefe des Tons an den ersten Schatten herangefärbt ist, und lässt ablaufen und auslüften.

So wird fortgefahren mit dem Färben der nächsten Schatten, indem man jedesmal die Flotte abkühlen lässt und eine neue, aber stets geringere Quantität von Farbmaterial und Schwefelsäure hinzuthut, bis man endlich an die hellen Schatten gelangt. Diese werden nun aus einer und derselben Flotte, ohne Zusatz von neuem Farbmaterial, hinter einander fortgefärbt, bis die Flotte so viel als möglich erschöpft ist. So leicht wie es ist, die dunklen Töne in guten Abstufungen zu Schatten zu erhalten, so schwierig ist es oft, die hellen und hellsten Töne in richtiger Folge zu färben. Die Flotte enthält durch die vorausgegangenen Färbungen vieler Schatten eine Menge von unlöslich ausgeschiedenem und aufgelöst erhaltenem Berlinerblau. Nur das letztere allein sollte zur Färbung der hellen Schatten dienen. Das unlöslich ausgeschiedene Berlinerblau, welches theils in grösseren Flocken, theils sehr fein vertheilt in der Flotte suspendirt ist, fällt aber leicht mechanisch vorzugsweise auf die weisse Wolle auf und trägt dazu bei, dass dieselbe einen dunkleren Ton annimmt, als der verlangte sein muss. Hierdurch kommt es denn auch, dass man nur schwierig die hellsten Schatten und ihre richtige Abstufung erreicht; nur zu häufig erhält man mehrmal hinter einander denselben Schatten.

Um diesem Uebelstande zu entgehen, scheint es uns zweckmässig zu sein, erst eine Anzahl tieferer Schatten zu färben, dann die Flotte wegzuschütten, darauf eine neue mit geringerer Menge von Farbmaterial anzustellen und darin endlich die hellen und hellsten Schatten hinter einander auszufärben; oder auch nach der Färbung der tieferen Schatten einen grösseren Theil der Flotte fortzuschütten, das Fortgeschüttete durch reines Wasser zu ersetzen und nun die hellen Schatten darin auszufärben, auch diese Operation je nach dem Bedürfnisse zu wiederholen. Wenn gleich hierdurch eine Verschwendung von Farbmaterial geschieht, so erzeugt man doch sicher passende und klare Schatten.

Wir haben nun in Vorstehendem die Schattirungsmethode in blausaurem Eisenoxydkali beschrieben und fügen derselben nur noch einige Bemerkungen hinzu.

Die Wirkung der Weinsteinsäure, als Zusatz zu der beschriebenen Composition, zeigt sich durch die lebhafte und glänzende Farbe, welche die damit gefärbte Wolle annimmt, sobald man die Oxalsäure fortlässt. Aber die blaue Farbe erhält durch dieselbe einen Stich in's Grüne. Bei der Anwendung von Oxalsäure mit Fortlassung der Weinsteinsäure erhält man dagegen matte Farben, die aber in den tieferen Schatten den gewünschten röthlichen Farbeton annehmen, wogegen die hellen leicht grau erscheinen. Die Oxalsäure übt ausserdem noch einen nachweisbaren Einfluss bei der Färberei mit Kaliblau aus, indem sie die Eigenschaft hat, selbst in grösserer Verdünnung auflösend auf das Berlinerblau einzuwirken. Nur das aufgelöst erhaltene Berlinerblau kann der Wolle zu Gute kommen, wogegen das unlöslich abgeschiedene für die Färberei verloren geht und dabei noch den Nachtheil mit sich führt, mechanisch auf die Wolle aufzufallen. Die Oxalsäure bewirkt daher ein besseres Ausfärben der Flotte und vermittelt dadurch die leichtere Darstellung der hellen Schatten. Aus diesen Gründen scheint uns die Anwendung beider Säuren gerechtfertigt.

Speciellere Vorschriften über das Schattiren mit blausaurem Eisenoxydkali lassen sich, unserer Meinung nach, nicht füglich geben, da einmal die Quantitäten des Farbematerials für jede Wolle und jede Art der bezweckten Schattirung im voraus nicht zu bestimmen sind, das andere Mal die verschiedenen Wollen auch eine verschiedene Behandlungsweise verlangen. Es muss dem praktischen Färber das Weitere überlassen bleiben, und ihm wird es auch wenig schwer werden, sich diese Art der Färberei selbst handgerecht und zweckentsprechend zu machen, sobald demselben nur die Grundsätze angedeutet sind.

Schliesslich noch die Bemerkung, dass Kleienbäder die Farbe der Wolle beleben, dass ein Bad von Ammoniak die dunklen Töne röthlich nancirt und ein Bad von Kupferammoniak die Farbe ächter gegen Seife macht.

---