

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1902. Heft 46.

## Ueber den textilen Flachdruck.

Von F. Haber.<sup>1)</sup>

(Aus dem chemisch-technischen Institut der  
Techn. Hochschule Karlsruhe i. B.)

Wenn ich es unternehme, über den textilen Flachdruck zu berichten, obwohl ich über den gleichen Gegenstand erst kürzlich im ersten Heft der neuen Zeitschrift für Farben- und Textilchemie mich verbreitet habe, so thue ich es in der Hoffnung, Interesse für einige Gesichtspunkte zu finden, welche ich damals noch nicht vorbringen konnte. Ich will hier nicht auf die allgemeinen Principien des Flachdruckes eingehen, die ich in dem erwähnten Aufsatz eingehend behandelt habe. Ich darf voraussetzen, dass den Lesern die Grundlagen der Lithographie und der wesentliche Unterschied dieser Reproductionstechnik vom Hochdruck und vom Tiefdruck bekannt sind. Der Hochdruck wie der Tiefdruck benutzen Druckorgane, bei welchen das Muster und der musterfreie Grund Höhenunterschiede aufweisen. Das Muster ragt im einen Fall erhaben über den Grund hervor, während es im anderen Fall vertieft darin eingegraben ist. Beim Flachdruck hingegen liegen Muster und musterfreier Grund in einer Ebene. Die Flachdruckerei, deren bekannteste Form die Lithographie ist, basirt demgemäß auf einem chemischen Unterschied in dem Verhalten der musterfreien Stellen einerseits, des Musters andererseits gegen zugeführte Farbe, während der Hoch- und Tiefdruck lediglich auf dem Niveauunterschied der druckenden und nicht druckenden Partien basiren. Daher heisst der Flachdruck auch „chemischer Druck“. Beim Flachdruck besteht das Muster in einer Haut aus fetter, wasserabstossender Substanz, während der Grund fettfrei und benetzbar ist. Bei abwechselnder Zufuhr von Wasser und fetter Farbe zu dem Flachdruckorgan haftet deshalb am Muster die Farbe, während das Wasser abgestossen wird, und es haftet umgekehrt am muster-

freien Grund die Feuchtigkeit, während die fette Farbe abgestossen wird. Legt man danach ein Stück Papier oder Stoff auf das Druckorgan, das in dieser Weise eingewalzt ist, so erzielt man beim Durchnehmen durch eine Presse einen Abdruck des Musters. Dies ist die von Senefelder erfundene, seit Decennien übliche lithographische Technik. Es ist nicht ohne Interesse, dass Senefelder von Haus aus daran gedacht hat, sie für den Zeugdruck nutzbar zu machen, ohne dass diese Absicht in einem ganzen Jahrhundert lithographischer Entwicklung erreicht worden ist. Eine ganze Reihe von Schwierigkeiten standen dieser Absicht entgegen. Die wichtigste und bedeutsamste lag in den Druckfarben. Die Druckfarbe des Flachdruckes muss eine fette sein. Sie besteht üblicherweise aus Pigmenten, die in lithographischem Firniss durch Verreiben fein vertheilt sind. Es sind also Malerfarben, die man verwendet, und es ist der primitivste Standpunkt der Zeugdruckerei, eine topische Färbung der Gewebe durch Aufdrucken von Malerfarben zu bewirken. Es wäre irrig zu glauben, dass diese primitive Form gänzlich verschwunden sei. Es kommt nicht ganz selten vor, dass man seidene Gelegenheitswaare bemalt, und es wird hier da mit Malerfarben ein Stoff lithographisch bedruckt. Aber von technischer Bedeutung sind diese Artikel heute so wenig als früher.

Die Schwierigkeiten zweiten Ranges sind mannigfaltiger Art. Die lithographische Technik hat sich zu einem Reproduktionsverfahren für abgepasste, nicht für fortlaufende Waare entwickelt. Man druckt lithographisch mit der Schnellpresse wie mit der Handpresse einzelne geschnittene Papierblätter, nicht Rollenpapier. Die Natur dieser Drucktechnik begünstigt dieses Vorgehen. Wenn man nämlich Feuchtigkeit und fette Farbe durch Überwalzen mit Feuchtwalzen und mit Farbwalzen auf einem Druckorgan gleichmässig vertheilen will, so gelingt das immer am leichtesten, wenn man nicht nur in einer und derselben Richtung, sondern hin- und hergehend die Feucht- und Farbwalzen mit dem Druckorgan in Berührung bringt. Dieses Einwalzen in entgegengesetzten Richtungen übt jeder Lithograph von Hand aus und die

<sup>1)</sup> Diese Mittheilung giebt mit einigen Ergänzungen und Erweiterungen, welche durch inzwischen erfolgte Patenterteilungen ermöglicht sind, den Vortrag wieder, welchen ich vor einigen Monaten über den gleichen Gegenstand im Oberhessischen Bezirksverein gehalten habe.

lithographische Schnellpresse bewirkt es selbstthätig. Beim Druck geschnittener Waare auf der Schnellpresse lässt sich das leicht machen, beim Druck fortlaufender Waare ist es nicht so einfach möglich. Die Textilindustrie aber hat am Druck geschnittener Lappen nur ein bescheidenes Interesse und verlangt eine Technik, welche auf dem fortlaufenden Stück das Muster in immer erneuter Wiederholung reproducirt.

In innigem Zusammenhang damit steht ein zweites Moment. Das Druckorgan des Zeugdruckers ist — eben um der Absicht willen, fortlaufende Waare zu bedrucken — die Walze, das Druckorgan des Flachdruckers ist hingegen in erster Linie die ebene Platte. Man kann nicht ohne Weiteres ein ebenes Druckorgan — Platte — durch ein walzenförmiges ersetzen. Benutzt man als Druckorgan den lithographischen Stein (Solnhofner Kalkstein), so macht sich geltend, dass grössere Steinwalzen schwer homogen zu beschaffen, sehr zerbrechlich und von sehr hohem Gewicht sind. Benutzt man aber als Druckorgan die heute sehr üblichen Aluminiumplatten, so ist von Belang, dass sie zwar leicht zu Röhren zu biegen und durch Verschweissung der Ränder in dieser Form zu fixiren sind, dass aber jede Schweißnaht eine Dishomogenitätsstelle der Oberfläche darstellt, die beim Druck störend bemerkbar wird.

Eine dritte Schwierigkeit liegt in der geringen Steifigkeit der textilen Materialien, verglichen mit dem Papier. Wenn man auf eine eingewalzte lithographische Platte ein Stück Stoff legt und die Platte sammt dem aufgelegten Stoff durch die Presse laufen lässt, so wird der Stoff leichter als ein Papierbogen eine Dehnung in der Zugrichtung oder ein theilweises Verrutschen in derselben erfahren.

Keine dieser Schwierigkeiten zweiten Ranges ist eine sehr wesentliche. Die Aufgabe, fortlaufende Waare mit einem walzenförmigen Druckorgan im Wege des Flachdruckes zu bedrucken, ist von Herrn A. Hoz in Rorschach mit einem einfärbigen Rouleaux gelöst worden, das er schon vor einer Reihe von Jahren gebaut und bestens bewährt gefunden hat. Ich hatte Gelegenheit, im Spätjahr 1900 in der primitiven Werkstätte des Erfinders diese Maschine zu sehen und mich zu überzeugen, dass sie in der That erlaubt, fortlaufenden Stoff gleichmässig zu bedrucken. Herr A. Hoz benutzt als Druckorgan einen nahtlos gezogenen Aluminiumcylinder, auf welchen das Muster ganz ebenso aufgebracht wird, wie auf die im Flachdruck heute als Druckorgane so verbreiteten Aluminiumplatten. Diese gleichmässig umlaufende Walze tangirt

bei ihrer Rotation Feuchtwalzen, Farbwalzen und Druckwaare. Für die Anordnung der Feucht- und Farbwalzen sind die constructiv seit längerer Zeit durchgebildeten Formen der lithographischen Schnellpresse, für die übrigen Theile der Maschine ist das Vorbild des üblichen Zeugdruckrouleaux maassgeblich gewesen.

Ein solches Flachdruckrouleaux bietet gegenüber dem üblichen Rouleaux des Zeugdruckes einen in die Augen springenden Vortheil zufolge der Schnelligkeit und Einfachheit, mit der man das Muster aufbringen und erneuen kann. Hierin liegt ein wichtiges Moment für die technische Rolle des Flachdruckes in der Zeugdruckerei. Man ersetzt die Gravur der Kupferwalze durch ein Oberflächenmuster. Das Aufbringen des Musters auf die Flachdruckwalze ist in wenigen Stunden geschehen, die Gravur der Kupferwalze erfordert Tage. Das Abschleifen des Musters von der Kupferwalze entfernt eine wesentliche Schicht, das Abschleifen des Musters von der Aluminiumwalze nimmt nur eine minimale Haut des Materials hinweg. Es ist mir persönlich nicht zweifelhaft, dass dieser Vortheil sich noch sehr vermehrt, wenn man statt der Aluminiumwalzen elektrochemisch verzinkte Eisencylinder als Druckorgane benutzt. Nahtlose Aluminiumwalzen sind nicht bequem in der Herstellung, da das Aluminium sich in grösseren Stücken nicht gut zu Walzen ziehen lässt, und es findet bei häufigem Abschleifen des Musters schliesslich doch eine merkliche Umfangsverminderung statt. Verzinkte Eisencylinder sind hingegen ungemein billig und die Zinkhaut kann sehr einfach auf elektrochemischem Wege immer wieder erneut werden. Für den exacten Rapport ist das sehr wichtig.

Wenn es nun möglich wäre, die textilen Druckfarben in gleicher Art und Menge von der Flachdruckwalze wie von der gravirten Walze des geläufigen Zeugdruckes auf das Gewebe zu bringen, so würde jene Hoz'sche Erfindung, indem sie die erwähnten Schwierigkeiten zweiten Ranges überwindet, zugleich eine fundamentale Umgestaltung der Zeugdruckerei bedeuten. Dies ist indessen, soweit mein Urtheil reicht, nicht möglich, und der Flachdruck, welche Bedeutung er im textilen Wesen immer gewinnen mag, wird deshalb den Druck von gravirten Walzen nicht verdrängen können.

Als ich das Verfahren des Herrn A. Hoz, das er in einer Reihe von Patenten eingehend beschrieben hat<sup>2)</sup>, im Spätjahr 1900

<sup>2)</sup> Franz. Patent No. 300 668 vom 12. Sept. 1900 mit Zusatz vom 3. Juni 1901. No. 306 980 vom 16. April 1901 und No. 308 386 vom 30. Mai

kennen lernte, überraschte mich die That-sache, dass es ihm überhaupt gelungen war, mit den Farbstoffen unserer Zeugdruckerei Resultate zu erreichen. Der Umstand, dass er ohne chemische Kenntniss durch empirisches Probiren so weit gelangt war, schien zu verbürgen, dass es verlohrte, dem Gegen-stand wissenschaftlich näher zu treten<sup>3)</sup>. Herr Hoz war von dem Bestreben geleitet, den textilen Flachdruck in der Art durchzuführen, dass er die Farbstoffe und Beizen des geläufigen Zeugdruckes dem lithographischen Firniß einverleibt und durch Aufdrucken und Dämpfen ohne jede weitere Folgeoperation eine fertige Waare erzielte. Ein Vorgehen dieser Art ist bei dem geläufigen Zeugdruck nicht möglich, weil die Masse des auf dem Gewebe zurückbleibenden Verdickungsmittels sehr erheblich ist. Beim Flachdruck ist das Quantum aufgedruckter Farbe so gering, und es schmiegt sich der Faser beim Dämpfen so weit an, dass das Hoz'sche Vorgehen principiell möglich ist. Aber man gelangt auf diese Art niemals dazu, eine Waare herzustellen, welche nur den Farbstoff aufgenommen hat, denn der Firniß, welcher stets den vorwaltenden Bestandtheil der Druckfarbe ausmacht, bleibt mit auf dem Gewebe zurück. Herr Hoz hat in seinem englischen Patent [22 296 (1899)] angegeben, dass der Firniß sich beim Dämpfen verflüchtigt. Das ist ein Irrthum. Der Firniß verflüchtigt sich nicht, sondern erleidet dabei lediglich eine mehr oder weniger weitgehende Verharzung. Unter der Verharzung versteht man bekanntlich den Übergang des fetten Firnißes in einen in allen üblichen Solventien unlöslichen Stoff vom Charakter des Copals oder Bernsteins. Im Flachdruck auf Papier wird diese Verharzung dadurch herbeigeführt, dass man die bedruckten Blätter längere Zeit an der Luft liegen lässt. Manche Druckereien beschleunigen sie, indem sie warme Luft anwenden. Für den textilen Flachdruck kann eine vollständige Verharzung unter bestimmten Umständen, auf die ich alsbald zu sprechen komme, werthvoll sein, eine unvoll-

1901. Englisch. Patent No. 22 296 vom 7. Nov. 1899. No. 20 991 vom 20. Nov. 1900 und No. 1366 vom 21. Januar 1901. Deutsches Reichspatent No. 123 691 vom 12. Oct 1901 sowie die deutschen Gebrauchsmuster No. 165 255 und No. 165 944, beide vom December 1901.

<sup>3)</sup> Die Anregung zur Beschäftigung mit diesem Gegenstand verdanke ich dem Vorstand der Gesellschaft zum Erwerb und zur Verwerthung des H o z 'schen Druckverfahrens, Herrn Dr. Paul Jochum in Karlsruhe. Meine Beziehung zu dieser Gesellschaft hat sich auf die Prüfung des Verfahrens und das wissenschaftliche Studium seiner Grundlagen und seiner Entwicklungsfähigkeit be-schränkt.

ständige Verharzung ist stets misslich, am wichtigsten aber ist es, die Verharzung zu vermeiden und den unverharzten Firniß nachträglich vom Gewebe zu entfernen.

Die vollständige Verharzung ist werthvoll beim Bedrucken der Baumwolle. Die Befestigung des Farbstoffes auf der Baumwolle ist nämlich, soweit meine Erfahrungen reichen, beim Dämpfen der Flachdruckwaare immer eine leidlich unvollkommene. Man kann sehr wohl z. B. helle und mittlere Töne mit Alizarinen erzielen, die man, sei es mit Chrom-, sei es mit Thonerdebeizen, in der Flachdruckmanier aufdrückt und dämpft. Aber diese in der Firnißmasse aufgedruckten Farbstoffe und Beizen liefern keinen Lack, der so waschecht auf der Baumwollfaser sitzt, wie der im Wege des geläufigen Druckes erzielte Lack. Wenn nun der Firniß vollständig verharzt, so bildet er eine Art Panzer um die einzelne Faser, der die Waschechtheit erhöht, ähnlich wie der Panzer aus coagulirtem Eiweiss, der beim Dämpfen der Albuminfarben in der Zeugdruckerei zu Stande kommt. Das Resultat ist für geringere Waare und für Specialitäten der Druckerei nach meinem Urtheil wohl verwendbar, und ich stütze mich dabei auf die Thatsache, dass Herr Hoz seit Jahren solche baumwollene Gelegenheitswaare als Lohndrucker geliefert hat. Aber der Firniß muss dabei rasch vollständig verharzen. Solange er theilweise unverharzt ist, greift sich die Waare fettig an und ist deshalb unverwendbar. Es kommt das nicht zur Geltung, wenn nur ein leichtes Muster gedruckt wird, aber es wird sehr störend, wenn grössere farbige Flächen hergestellt werden. Nun ist es ohne Weiteres klar, dass man den unverharzten Firniß wie irgend einen frischen Fettfleck von dem Gewebe mit Benzol, Benzin, Terpentinöl und ähnlichen Solventien fortnehmen kann. Aber abgesehen davon, dass dadurch dem Druckprocess eine neue Operation hinzugefügt wird, die ihn vertheuert, tritt als wesentliches Moment der Missstand hinzu, dass man bei dieser Entfettung einen Theil des Farbstoffes entfernt, so dass der Druck blasser wird. Wenn der Firniß beim Dämpfen nicht völlig verharzt ist, so geht der Vortheil verloren, der in der Schnelligkeit der Erzeugung der Druckwaare liegt, weil sie längere Zeit liegen muss, ehe ihr fetter Griff verschwunden ist. Auch ist dann zu beachten, dass sich Staub mit Vorliebe und sehr fest an die fetten Stellen hängt, so dass ein Verschmutzen zu befürchten ist. Es kommt also für diesen baumwollenen Artikel, der, wie ich hervor-hob, seit längerer Zeit von Herrn Hoz hergestellt wird, wesentlich darauf an, dass der

Firniss rasch verharzt. Man kann das bewirken, indem man Siccative zugiebt, die dem Firniss die Eigenschaft, schnell zu verhärzen oder, wie man gewöhnlich sagt, schnell zu trocknen, zuertheilen. Aber es ist vortheilhafter, Firnisse zu benutzen, die durch das Verfahren von A. Kronstein zugänglich geworden sind und ohne Siccativzusatz sehr rasch trocknen. Im Übrigen ist die textile Flachdruckerei auf Baumwolle ein Gebiet, das nur mit grösseren drucktechnischen Hülfsmitteln als denjenigen, die mir zu Gebote standen, weiter gefördert werden kann.

Wenn diese Gesichtspunkte für die baumwollnen Dampfdruckartikel gelten, für die, wie man sieht, der weiteren Verbesserung noch ein wesentliches Feld offen bleibt, so liegen die Verhältnisse für die seidenen und die ihnen ganz analogen wollenen Artikel wesentlich anders. Ich beschränke mich auf die seidenen Dampffarbenartikel und Reserven als auf diejenigen, welche das vornehmliche Interesse beanspruchen. Ein Seidendruck, auf welchem der Firniss zurückbleibt, ist in jedem Falle minderwerthig, weil hier Alles auf einen reinen seidigen Griff der Waare ankommt. Um dem Hoz'schen Verfahren eine Bedeutung für diese Industrie zu ertheilen, war es also schlechterdings erforderlich, eine Entfettung am Schluss der Druckoperationen vorzunehmen, und es bot sich nun hier die Aufgabe, druckfähige Pasten mit schwer verharzendem Firniss herzustellen, welche nach dem Dämpfen eine Entfernung des Firnisses gestatteten, ohne dass die Farben dabei verblassten. Damit war die Materie in erster Linie auf die Frage gestellt: wie bereitet man generell geeignete Druckfarben? Hier hatte nun Herr Hoz eine originelle in seinen Patenten beschriebene Thatsache gefunden. Er hatte nämlich bemerkt, dass es nützlich ist, mit Verdickungsmitteln Farbstofflösungen in Teige zu verwandeln, diese in der Wärme zu trocknen und die verbleibenden Massen in den Firniss einzuröhren. Ich habe mich angesichts dieses Vorgehens gefragt, welche Bedeutung dieser Zusatz des Verdickungsmittels haben möchte. Man kann auch den trockenen Farbstoff in den Firniss hineinreiben und diese Masse drucken. Herr Hoz hat diesen Weg auch beschritten, ihn aber — ein Resultat, das ich bestätigt fand — minder brauchbar gefunden. Ein Gesichtspunkt, der der feineren Vertheilung des Farbstoffes beim Zusatz des Verdickungsmittels, lag auf der Hand. Schwieriger war die Frage, warum das Hoz'sche Vorgehen in seinem Resultat sehr wechselnd und die Güte derselben Druckfarbe bei wiederholter Herstellung ungleich war, ferner warum jede

einzelne Druckfarbe unter individuellen empirisch zu ermittelnden Caustiken hergestellt werden musste.

Ich will die Leser mit dem Detail der einzelnen Überlegungen nicht aufhalten. Ich bin zu der Anschauung gelangt, dass der Missstand des Hoz'schen Verfahrens in dem Austrocknen der verdickten Teige lag und dass die Lösung der Aufgabe nicht mit Herrn Hoz darin zu suchen ist, dass man die Teige möglichst in trockne Massen verwandelt, sondern dass man eine Art der Verdickung wählt, welche ohne diese Trocknung Massen liefert, die direct mit dem Firniss zu druckfähigen Pasten verrieben werden können. Ich fand dann in dem Agar-Agar nach einem Suchen ein passendes Verdickungsmittel. Die Sache wird durch folgenden Versuch sehr anschaulich. Wenn man 30 g Agar-Agar in 220 g siedendem Wasser digerirt, so erhält man eine zähe Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer harten Gallerte wird. Trägt man vor dem Abkühlen etwa 40 g Methylviolett darin ein, so ist diese Gallerte tief violett gefärbt. Giebt man Brocken von dieser Gallerte in kaltes Wasser, so geben sie an dieses nur sehr langsam Farbstoff ab. Reibt man jene Gallerte (290 g enthaltend 40 g Methylviolett) mit 1000 g lithographischem Firniss auf einer der üblichen Farreibmaschinen zusammen, so resultirt ein völlig homogen erscheinendes Gemenge, das gut druckfähig ist. Bringt man eine Schicht dieser Druckfarbe in eine Porzellanschale und überschichtet sie mit Wasser, so kann man die Farbe mit dem Finger längs der Wände der Porzellanschale einige Zeit verreiben, ohne dass das Wasser in der Schale sich stark anfärbt. Bringt man aber eine Schicht dieser Druckfarbe in ein geneigtes Rohr und lässt Dampf hindurchstreichen, so rinnt sogleich eine tief gefärbte wässrige Lösung mit Firnisstropfen gemengt das Rohr hinab<sup>4)</sup>. Drucken wir diese Masse auf, so verhält sich während der Druckoperation die Agar-Agargallerte in dem Firniss wie ein indifferenter, die Druckoperation nicht störender Stoff. Dämpfen wir die bedruckte Waare eine Stunde ohne Druck, so scheiden sich wie bei dem eben beschriebenen Versuch im geneigten Rohr wässrige und fette Massen. Die wässrige Masse zieht in das Gewebe ein, das sie anfärbt, der Firniss sitzt als eine Schicht auf der Faser. Behandeln wir nun nach dem

<sup>4)</sup> Ich habe diese Versuche sowie die Druckoperation selbst Anfang 1902 der Chemischen Gesellschaft in Karlsruhe vorgeführt und verweise auf den Sitzungsbericht in der Chemikerzeitung 1902, I. Band, S. 183.

Dämpfen den Druck in Benzol oder Benzin in derselben Art, in der die sog. chemische Wäsche bei den seidenen Waaren schon lange üblich ist, so können wir den Firniss herunternehmen, ohne dass die Nuance und Fülle der Färbung leidet. Es ist das ein so einfaches Verfahren, dass ich mich fast genirt fühle zu gestehen, wie viel Mühe es gekostet hat, es zu finden. In der That habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. F. Bran, der mich bei allen Laboratoriumsversuchen auf das Beste unterstützt und später sich der technischen Weiterbildung des Verfahrens gewidmet hat, mehrere Monate Arbeit aufwenden müssen, um festzustellen, dass wir in dem geschilderten Vorgehen einen allgemein anwendbaren Weg der textilen Flachdruckerei auf Seide vor uns hatten.

Eine grössere Collection von Seidenlappen zu Demonstrationszwecken, ein jeder 30 cm zu 50 cm gross, erläutert die Resultate dieses Vorgehens auf Seidenmull, Seidensatin (Liberty Ltd.), auf Seidenserge und schliesslich auf Seidensamt. Die verwendeten Farbstoffe entstammen sämmtlich der Fabrikation der Badischen Anilin- und Sodaefabrik. Es sind hier theils als Selbstfarben, theils als Combinationsfarben verwendet: Chinolingerlbe Orange II, Tartrazin, Azoflavin S., Eosin, Rhodamin, Seidenroth, Echtroth, Victoriagrün, Spritblau, Seidenblau, Scharlach für Seide und Säureviolett. Die Badische Anilin- und Sodaefabrik hat die sehr werthvolle Geneigtheit gehabt, lediglich von dem allgemeinen Interesse an dieser Druckart bestimmt, Herrn Dr. Bran in ihren Laboratorien eine lithographische Handpresse zur Herstellung dieser Drucke zur Verfügung zu stellen und ihm die Benutzung ihrer ausgedehnten Hülfsmittel zu gestatten. Es war das um so bedeutsamer, als anfänglich Schwierigkeiten mit den Farbstoffen auftraten. Die erste derselben bestand darin, dass bei der Bereitung der Agar-Agargallerten die Masse beim Eintragen der Farbstoffe gelegentlich rasch in der Hitze dünnflüssig wurde zufolge einer chemischen Veränderung dieser Alge. Es kam weiter vor, dass die Farbpasten gelegentlich schlecht druckfähig ausfielen, wenn man statt einer Fabrikmarke desselben Farbstoffes eine andere wählte. Es fand sich dann bald, dass diese Schwierigkeiten aufhörten, wenn man die Farbstoffe von anorganischen Salzen befreit anwendete, eine Maassnahme, die auch darum von Werth war, weil sie die Farbkraft pro Gewichtseinheit erhöhte. Es kommt in der That, wenn man volle Nuancen erreichen will, darauf an, dass man farbkraftige Farb-

stoffe verwendet, da die Menge des Farbstoffes, die man mit diesem Druckverfahren auf die Einheit der Fläche der bedruckten Waare bringt, naturgemäss nicht sehr gross ist. Namentlich beim Seidensamt ist hier einige Aufmerksamkeit geboten, wenn er sich bis auf die Wurzel des Flors voll und gleichmässig bedrucken soll. Ein zweites Bedenken bestand Anfangs in den Firnissqualitäten. Man kommt mit den üblichen Sorten des lithographischen Firnisses hier nicht sehr weit. Dieser Firniss trocknet ziemlich rasch, wenn er dick, und langsam, wenn er dünn ist. Aber wenn man viel dünnen Firniss zur Farbe nimmt, so wird diese wenig druckgerecht und wenn man die dicken Firnisse verwendet, so verharzen sie beim Dämpfen zum Theil und die Entfettung liefert keinen so rein seidigen Griff, als erwünscht ist. Ich bin Herrn A. Kronstein in Karlsruhe sehr dankbar dafür, dass er nach einer Klarlegung dieser Gesichtspunkte es unternahm, nach seinem neuen Verfahren der Firnissbereitung Firnisse herzustellen, die metallfrei, dick und zugleich sehr schwertrocknend waren. Ein anderer Weg, die Druckgerechtigkeit der Masse zu erreichen, ohne die Löslichkeit der fetten Anteile nach dem Dämpfen zu benachtheiligen, erwies sich ebenfalls als gangbar. Er besteht darin, dass reichliche Mengen von Stearin, Wachs, Colophonum und Vaseline dem Firniss beigemengt wurden, dessen Menge in der Druckfarbe dadurch procentisch sehr zurückgeht. Ja man kann sogar den Firniss ganz durch ein Gemenge dieser vier Stoffe ersetzen, dessen Consistenz dann wesentlich vom Vaselingehalt abhängt.

So einfach die Sache bei Beachtung dieser Dinge ist, so verlangt sie immerhin eine gewisse Routine, damit die Drucke gut ausfallen, und eine Vertrautheit sowohl mit der Technik der Lithographie als mit der chemischen Seite der Druckerei. Auf die zahlreichen Details, die dabei belehrend sind, kann ich nicht wohl eingehen. Sie lassen sich nur bei der Operation des Druckens selbst erläutern. Ich möchte indessen noch darauf hinweisen, dass sich, was oft von besonderem Werth ist, eine erhebliche Menge Eisessig in die Druckfarbe hineingeben lässt, ohne ihre Druckgerechtigkeit zu benachtheiligen. Es ist überhaupt eine Eigenheit dieser textilen Flachdruckerei von Aluminium, dass die Farben zwar neutral und sauer, aber nicht stark alkalisch sein dürfen. Für den Druck der animalischen Fasern ist das keine Beschränkung, für den Druck der vegetabilischen schliesst es manche im geläufigen Zeugdruck werthvollen Artikel aus. Im Übrigen zieht die Flachdruckerei grossen Nutzen aus der hohen Verwandtschaft

der animalischen Fasern zu den sauren und basischen Farbstoffen. Es ist nicht leicht, den chemisch relativ complicirten Vorgang der Lackbildung so zu leiten, dass der Lack auf der Faser festsitzt, während der Firniss durch die Entfettungsoperation glatt weggenommen werden kann. Deshalb ist die Baumwolldruckerei, die ihre besten Effecte durch Lackbildung auf der Faser erreicht, dem textilen Flachdruck weniger zugänglich als der Druck animalischer Fasern, auf denen sich die wichtigsten Effecte ohne Beize erreichen lassen. Das Entfetten nimmt naturgemäß nur den Firniss, nicht den Agar-Agar weg. Aber die Menge des Agar-Agar ist so minimal, dass sie sich auf der gedämpften und entfetteten Waare in keiner Art mehr bemerkbar macht. In der That ist ja das Agar-Agar gewicht kleiner als das des Farbstoffes selbst und erreicht nur wenige Procante der Farbmasse, während der Firniss den weit vorwiegenden Procentsatz (ca. 75 Proc.) ausmacht. Ich möchte ferner noch erwähnen, dass beim Entfetten der Waare gelegentlich ein Gemenge von Seifenlösung und Benzin, das auch sonst in der Fleckenreinigung bekannt ist, noch bessere Dienste leistet als Benzin oder Benzol allein, auch kann man durch mechanische Mittel — Ausbügeln zwischen Fett aufsaugen den Stoffen — eine Entfettung erreichen.

Das Wesentliche ist, dass es auf diese Art gelingt, klare und fettfreie Drucke herzustellen, die einen reinen seidigen Druck, reine Weissen und dabei volle Nuancen aufweisen.

Indem ich rückwärts schauend das Vorgehen des Herrn Hoz ins Auge fasse, so glaube ich nicht fehl zu gehen, wenn ich sage, dass eine unvollkommene Entfernung des Wassers beim Austrocknen seiner Teige bei demselben eine grosse Rolle gespielt hat. Der Charakter der hier beschriebenen Druckpasten ist gekennzeichnet durch die Eigenthümlichkeit, dass sie zugleich fette und wässrige Bestandtheile enthalten, welche makroskopisch homogen gemacht sind, und ich pflege sie deshalb „fettnasste“ Compositionen zu nennen. Ich bin der Meinung, dass Herr Hoz, indem er das Wasser nicht ganz beim Trocknen seiner Teige austrieb, das sehr schwer durch einfaches Aufbewahren des Teiges an einem warmen Orte ganz herausgeht, solche zugleich fette und nasse Combinationen erhielt, ohne sie anzustreben, und ich bin geneigt, die Quelle der Schwierigkeiten, mit denen seine Druckfarbenbereitung zu kämpfen hatte, und die Ursache dafür, dass es ihm nicht gelang, gut entfettungsfähige Drucke zu erhalten, in der mangel-

haften chemischen Definition seiner verdickten Massen und in den erläuterten Eigenheiten der Firnisse zu sehen.

Ich habe im Vorstehenden ein Dampffarbendruckverfahren auf Seide geschildert und möchte noch ein Wort über das Reserviren und Ätzen hinzufügen. Das Ätzen in Flachdruckmanier ist eine Technik, von der ich keineswegs sagen will, dass sie nicht möglich ist, aber was ich bisher in dieser Hinsicht versucht habe, hat mich nicht befriedigt. Ganz anders steht es mit dem Reservendruck auf Seide. Hier kommt dem Flachdruck das, was ihm sonst als lästiges Moment anhaftet, dass er nämlich des hohen Gehaltes an fetten Bestandtheilen in der Druckpaste nicht entrathen kann, im höchsten Maasse als Vorzug zu statten. Nichts ist einfacher, als Weissreserven und Buntreserven in dieser Manier zu machen. Jede Druckmasse, die man nach dieser Manier aufdrückt, ist an und für sich eine Reserve und um ein frisch aufgedrucktes Seidendruckmuster zu befähigen, als Reserve in einem kalten Färbebad zu wirken, ist es lediglich erforderlich, die Farbe recht fett zu machen. Hier empfehlen sich besonders jene Zusätze von Wachs, Stearin, Colophonium und Vaseline zum Firniss, die ich oben schon erwähnte, und wenn man den frischen von der Presse kommenden Druck, der so hergestellt ist, ein wenig mit dem Staub von Schellack, Dammarharz oder Colophonium einpudert und dann einige Zeit warm verhängt, so ist die reservirende Wirkung des Aufdruckes eine ganz vortreffliche. Das Dämpfen der Waare und das Entfetten findet dann ganz so statt, als ob die Passage durch das Färbebad nicht eingeschoben wäre. Weissreserve und Buntreserve unterscheiden sich nur dadurch, dass man die Druckfarbe entweder rein aus den fetten Bestandtheilen herstellt oder die zuvor beschriebenen Farbgallerten hinzufügt. Wie naheliegend dieser Erfolg war, geht wohl am besten daraus hervor, dass Herr Hoz einerseits, Herr Dr. Bran und ich andererseits denselben erreicht haben, ohne gegenseitig unsere Meinungen auszutauschen oder einander von unseren bezüglichen Versuchen zu unterrichten. Das Hoz'sche Verfahren ist von ihm selbst in einem Zusatz zu seinem D.R.P. 123 691 (135 296 vom 13. Sept. 1901) beschrieben worden. Das Ergebniss der Versuche, die ich mit Herrn Dr. Bran angestellt habe, ist mit meiner Einwilligung von Herrn Dr. Paul Jochum in Karlsruhe, dem geschäftlichen Leiter der Gesellschaft zum Erwerb und zur Verwerthung des Hoz'schen Druckverfahrens, unter seinem Namen in verschiedenen Ländern zum Patent angemeldet

worden<sup>5)</sup>). Gewisse geschäftliche oder richtiger rechtliche Momente, welche im Schoosse der Gesellschaft eine private Wichtigkeit haben und denen ich fernstehe, scheinen die weitere Entwicklung für einige Zeit aufzuhalten. Aber ich bin der Meinung, dass der textile Flachdruck, der aus der Initiative des Herrn A. Hoz hervorgegangen ist, und der sich, wie ich hoffe gezeigt zu haben, chemisch auf eine so einfache und klare Basis stellen lässt, in der Zeugdruckerei früher oder später als ein brauchbares technisches Verfahren seine Stelle erobern wird.

### Selbststrahlende Materie, Atome und Elektronen.

Von Privatdozent Dr. Paul Köhner in Halle a./S.  
[Schluss von S. 1168.]

#### Ursprung und Ursache der Becquerelstrahlen.

Alles, was an Becquerelstrahlen bisher beobachtet worden ist, haben wir nunmehr von einem allgemeinen Gesichtspunkt aus kennen gelernt. Wir haben erfahren müssen, dass das Wesen dieser Strahlen nicht allzudurchsichtig ist. Schliesslich war es aber doch geglückt, eine befriedigende Deutung dieser eigenartigen Phänomene aufzufinden. Bis jetzt beschäftigte uns aber nur das, was — ohne die gewohnten Wege zu verlassen — der Erklärung zugänglich ist, unbedacht liessen wir das grösste Rätsel der selbststrahlenden Materie: ihre unverminderte Strahlung.

Dieses Rätsel zu lösen ist eine interessante, aber auch schwierige Aufgabe. Wir werden sie folgendermaassen formuliren: Woher stammt der scheinbar unerschöpfliche Energievorrath der selbststrahlenden Körper? —

Seit sechs Jahren kennt man nun diese Körper und diejenigen, welche zuerst ihre Strahlungsenergie erkannt und gemessen hatten, versichern übereinstimmend, dass bis heute noch nicht die geringste Abnahme ihrer Wirksamkeit nachgewiesen werden konnte.

Da jetzt nach Gründen für diese That- sache gesucht werden soll, muss man vor Allem wissen, an welche Körper diese Strahlung gebunden erscheint; sind es bekannte oder unbekannte Elemente, sind es bestimmte chemische Verbindungen oder haben wir es hier mit einer bestimmten Eigenschaft aller Stoffe zu thun, welche nur unter be-

sonderen Bedingungen wahrgenommen werden kann?

Die radioactiven Substanzen. — Es gibt ein Mineral in der Natur, das sich durch eine eigenthümlich complicirte Zusammensetzung auszeichnet und fast alle bekannten Elemente enthält: das Uranpecherz; in ihm erkannte man auch den Sammelplatz aller radioactiven Stoffe; es ist keine selbststrahlende Substanz bekannt, die nicht im Uranpecherz aufzufinden wäre, und ganz allgemein wurde festgestellt, dass radioactive Elemente nur in Gesellschaft mit Thor und Uran zu finden sind. — So spielt denn das Uranpecherz bei dem Studium der Radioaktivität eine wichtige Rolle.

Eine mühevolle Arbeit war es, aus vielen Tausenden Kilo des Erzes die winzigen, nach Zehntelgramm sich bemessenden Mengen jener Stoffe abzuscheiden, in welchen die Quelle der Radioaktivität vermutet wurde.

Rühmend hervorheben muss man übrigens die grosse Freigebigkeit und thatkräftige Unterstützung, durch welche unsere chemische Industrie diese bisher rein wissenschaftlichen Arbeiten gefördert hat. Zu einer Zeit, als die Erforschung dieses Gebietes noch in den Anfangsstadien war, stellten z. B. die Joachimsthaler Werke durch Vermittelung der österreichischen Regierung dem Physikerehepaar Curie in Paris die erste Tonne Pechblende (Uranpecherz) zur Verfügung. Und jetzt giebt es schon seit Jahren sowohl in Frankreich wie in Deutschland<sup>62)</sup> Fabriken, welche die Verarbeitung der Uranerze auf radioactive Elemente in grossem Maassstabe ausführen und dadurch den Fachleuten ihre schwierige Arbeit ganz erheblich erleichtern.

Das erste Element, welches als radioaktiv bezeichnet werden konnte, war das Uran selbst; Uransalze sowie das Metall<sup>63)</sup> senden Becquerelstrahlen aus. — Es gelang aber aus dem Uranpecherz einen Körper abzuscheiden, welcher mehrere Tausend Mal activer war als Uran; er fällt mit dem Wismuth zusammen aus und wird von ihm durch partielle Fällung der Lösungen mit Wasser als der leichter lösliche Bestandtheil getrennt, sein Sulfid ist leichter flüchtig als Wismuthsulfid. Dieses Element wurde von seinen Entdeckern, dem Ehepaar Curie, Polonium genannt<sup>64)</sup> (Mdme. Skłodowska Curie stammt aus Polen).

Anfangs stand man dieser Entdeckung

<sup>52)</sup> De Haen, Chemische Fabrik in List vor Hannover, lässt stark wirksame Polonium- und Radiumpräparate darstellen; ebenso die Fabrik von Dr. Stähmer in Hamburg.

<sup>53)</sup> Compt. rend. 1896, 122, 420, 501.

<sup>54)</sup> Compt. rend. 1898, 127, 175.

<sup>5)</sup> Siehe Franz. Patent 316 985 vom 17. Dec. 1901.