

Bodenkultur und durch Verbesserung der Herstellungs- und Reinigungsverfahren des Naturfarbstoffs dessen Preis bei gleichzeitiger Erhöhung des Reinheitsgrades ganz wesentlich zu erniedrigen, wozu allerdings von der Regierung in Indien die größten Anstrengungen gemacht werden.

## Färbereichemisches aus dem Jahre 1902.

Von A. BINZ.

(Eingeg. d. 29./1. 1904.)

Bei einem Rückblick auf die färbereichemischen Bestrebungen der letzten Jahre zeigen sich zunächst drei größere, eifrig bebaute Arbeitsfelder: Mercerisation, Schwefelfarbstoffe und künstlicher Indigo.

Es wurde bereits früher<sup>1)</sup> hervorgehoben, daß mit der Mercerisation eine neue textilchemische Epoche begonnen hat, insofern man nicht mehr wie früher die erfinderische Tätigkeit auf Darstellung und Anwendung der Farbstoffe beschränkt und die Faser — von der Bleichung abgesehen — so läßt, wie die Pflanze und der Spinnprozeß sie liefern, sondern vielmehr im Studium auch ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften den Fortschritt sucht.

Einige theoretische Arbeiten auf diesem Gebiete, aus dem Jahre 1902, gelten der dynamometrischen Bestimmung der Zugkraft, die Baumwoll-Stückware während der Mercerisation auf den spannenden Rahmen ausüben kann. Großheintz berechnet sie aus Versuchen, die er mit 5 cm breiten Streifen und Lauge von 38° Bé. anstellte, zu annähernd 106 kg für jedes die Maschine passierende Meter<sup>2)</sup>. Ähnliche Versuche hat G. R. Smith<sup>3)</sup> angestellt. Zugleich erweitert er das Thema durch Messung der Stärke und Elastizität von gewöhnlichen unmercercierten Baumwollgarnen. Dabei findet er große Differenzen bei Waren, die im Handel als gleich gelten, weist darauf hin, daß der Konsument nach empirischen Merkmalen sich nicht hinreichend über ihre Güte orientieren könne<sup>4)</sup>, und daß durch Anwendung exakterer Methoden deutsche Spinner die britischen in der Darstellung gewisser Waren überflügelt haben.

Ein Beispiel für den Wert derartiger wissenschaftlicher Methoden bietet das Ver-

fahren<sup>5)</sup> von A. Römer und E. Hölken, das in der Praxis guten Eingang gefunden hat. Es gründet sich auf den Nachweis, daß die gewaltsame Streckung der Garne während oder nach der Behandlung mit Lauge, behufs Erzielung von Seidenglanz, ihre Elastizität verringert, daß letztere aber fast ganz erhalten bleibt, wenn man das Mercerisieren den dabei stattfindenden dynamischen Vorgängen zweckmäßig anpaßt. Die beim ersten Teil des Prozesses (Behandlung mit Lauge) durch das Schrumpfen bewirkte Kraftäußerung, wird durch sinnreiche Anordnung der Apparate aufgespeichert; sie unterstützt dann beim zweiten Teil (Auswaschen der Lauge) die nun den Fäden wiedergegebene Fähigkeit, sich zu längen, in natürlicher Weise. Es findet so kein zwangmäßiges Gestreckthalten oder Ausrecken statt, und Zerren und Zerreißen der Fäden wird vermieden.

Das Verfahren hat berechtigtes Interesse erregt<sup>6)</sup>, und da nähere Angaben darüber bisher nicht gemacht worden sind, so mögen sie hier Platz finden. Ich verdanke sie der Freundlichkeit des Erfinders, Herrn A. Römer, der die Verantwortung für sie übernimmt. Herr Römer teilt mir folgendes mit:

Durch im ganzen 840 Elastizitätsversuche, die mit dem Serimeter von Ulmann & Co. (Zürich) angestellt wurden, hat sich der Wert des Patentbesitzes belegen lassen. Es ergab sich beim Mercerisieren und Spannen zweier Garnsorten<sup>7)</sup> (I. Nr. 40, zweifach soft,

artikels durch Aufdrucken von Ätznatron gezeigt. Der Schreiber dieses beobachtete dabei oftmals eine auffallende Unwirksamkeit des Alkalis, die plötzlich eintritt, sobald der Saum eines neuen Stückes unter die Druckwalze gelangt. Nach Durchgang eines solchen kaum zu mercerisierenden Stückes setzt die Reaktion zwischen Faser und Alkali wieder ein.

Ähnlichen Schwierigkeiten scheint J. Schneider begegnet zu sein. Er will als ihren Grund zum Teil den Fettgehalt der Garne und Gewebe erkannt haben und schlägt deshalb vor (D. R. P. 134449, ausgeg. am 2./9. 1902), die Faser vor der Mercerisation mit einem Fettlösungsmittel, z. B. Alkohol, zu durchtränken — eine vielleicht wirksame aber immerhin kostspielige Maßregel.

<sup>5)</sup> D. R. P. 127161, ausgegeben am 27./1. 1902. Die zugehörigen Maschinen liefern C. G. Haubold jr., Chemnitz und Kruse u. Linder, Barmen. S. die Zirkulare dieser Firmen und die Beschreibung der Maschinen durch Glafey, Färber-Ztg. 1902, 124.

<sup>6)</sup> Vergl. das Referat in Buntrocks Z. Farb.- u. Textilchem. I, 136.

<sup>7)</sup> Zur Anstellung sachgemäßer Versuche erschien es notwendig, erstklassige Garne zu verwenden, weil bei diesen durch Ungleichmäßigkeiten des Fadens das Resultat wenig beeinflusst wird. Die Versuche wurden mit zwei Garnsorten vorgenommen, um nachzuweisen, daß die Schlußresultate sich auch bei verschiedenem Material gleich bleiben.

<sup>1)</sup> A. Binz, Die Mercerisation der Baumwollwolle, diese Z. 1898, 594.

<sup>2)</sup> Bull. soc. industr. de Mulhouse 1902, 30.

<sup>3)</sup> Journ. soc. Dyers & Colourists 1902, 55.

<sup>4)</sup> Wie verschieden Baumwollware sein kann, die aus ein und derselben Quelle bezogen und in ein und demselben Bäckkessel gebleicht wurde, hat sich bei der Fabrikation des Krepp-

kardiert und II. Nr. 80, zweifach, kardiert) nach verschiedenen bekannten Verfahren und nach dem Römer-Hölkenschen und beim darauffolgenden Vergleich der Fäden mit dem Ausgangsmaterial in bezug auf Elastizität, Länge und Festigkeit:

Verfahren von	Mittlerer Verlust an Elastizität		Länge		Mittlere Zunahme an Festigkeit		Verhältnis der korrigierten Elastizitätsverluste	
	I	II	I	II	I	II	I	II
1. Römer-Hölken	0,36	0,10	1,47	2,51	24,0	75,7	1	1
2. Kleinewefers Söhne	1,09	1,01	3,11	3,10	9,1	21,4	2	2
3. Thomas-Prevost	1,35	0,99	5,18	4,87	18,8	—0,69	7	6
4. F. W. Scheulen	2,00	1,73	2,37	1,77	18,1	75,0	5	5
5. Tillmann-Gerber	1,87	1,63	2,37	1,03	15,8	58,9	3	3
6. B. Cohnen (Grevenbroich)	2,16	1,85	3,85	3,55	18,9	78,4	8	8
7. Cohnen-Gassner	2,39	2,17	0,88	0,30	27,9	70,0	4	4
8. C. G. Haubold jr.	1,85	1,49	3,40	3,98	23,3	93,7	6	7

Die Zahlen der ersten sechs Kolonnen sprechen für das patentierte Verfahren. Noch günstiger gestaltet sich der Vergleich, wenn man berücksichtigt, daß proportional dem dauernden Längenverlust — die Praxis arbeitet im allgemeinen so, daß nach dem Mercerisieren die Garmlänge etwas zurückgegangen ist — ein Elastizitätszuwachs auftritt, wie quantitativ festgestellt worden ist. Man kann also die Elastizitätsverluste 1—8 nicht ohne weiteres miteinander vergleichen, denn die Längenverluste sind verschieden groß. Das wirkliche Verhältnis der Elastizitätsverluste ergibt sich erst durch jeweilige Addition des in der Tabelle verzeichneten Elastizitätsverlustes und der Elastizitätszunahme, die dem jeweiligen Längenverlust entspricht. Diese Verluste leitet Römer rechnerisch aus Versuchsdaten ab, deren Mitteilung hier zu weit führen würde; er findet so die in den beiden letzten Kolonnen stehenden Verhältniszahlen.

Den Vorteil seines Verfahrens erläutert Römer folgendermaßen: Wegen der systematisch durchgeführten Schonung der Faser bleiben die guten Eigenschaften des Rohgarnes nahezu erhalten. Daher lassen sich ohne Fadenbrüche die empfindlichsten und feinsten Garne mercerisieren und spannen. Während im allgemeinen mercerisierte Garne als Kette in der Weberei nicht mehr Verwendung finden können, weil der Faden zu starke Einbuße an Elastizität erlitten hat und zu spröde geworden ist, verarbeiten sich die nach Römer behandelten Garne zu Kettzwecken mit gutem Erfolg. Ein besonderer Vorteil des Verfahrens besteht ferner darin, daß der Kraftverbrauch der Maschinen der denkbar geringste ist; es findet nämlich in keinem Stadium des Bearbeitens eine zwangmäßige Ausübung von Kräften statt, sondern der Apparat äußert selbsttätig nur insoweit seine

Streckkraft, als es der dehnbare Zustand<sup>8)</sup> der Faser während des Auswaschens gestattet.

Ein neues Ziel erhält die Mercerisationstechnik durch zwei Verfahren, deren Zweck nicht Herstellung von Seidenglanz, sondern Erzeugung von Appret ist. Thomas und

Prevost<sup>9)</sup> behandeln dafür die Baumwolle zunächst mit Mineralsäure, deren Stärke zum oberflächlichen Gelatinieren der Faser ausreicht. Bevor daneben auch die zerstörende Wirkung der Säure eintritt, wird gewaschen und mit Natronlauge unter Spannung mercerisiert. Durch diese Kombination saurer und alkalischer Behandlung erhält man „mit Leichtigkeit Baumwolle von der Steifheit der Leinenfaser, der Roßhaare oder der Schweineborsten.“

Verwandt mit dieser Arbeitsmethode ist die der Industriegesellschaft J. P. Bemberg<sup>10)</sup>, deren Filiale die frühere Firma Thomas & Prevost ist. Das Gelatinieren geschieht hier durch Verwandlung der Zellulose in Oxyzellulose, unter Anwendung hauptsächlich von Chlorkalk-, Permanganat- und Wasserstoff-superoxydbädern. Zum Schluß folgt ebenfalls alkalische Mercerisation und Spannung.

Diese Verfahren sind etwas kühn, da sie in ihrem ersten Teil auf Reaktionen beruhen, die bei unvorsichtigem Arbeiten zur Zerstörung der Faser führen müssen. Es ist daher begreiflich, daß die Versuche einstweilen nicht so regelmäßig ausfielen, wie es die Übertragung in den Betrieb erfordert. Da indessen an der Vervollkommenung gearbeitet wird, so ist eine Behebung der Schwierigkeiten zu erwarten. Das würde einen entschiedenen Fortschritt bedeuten. Denn das bisherige zum Teil rein handwerksmäßige Appretieren mit Kleister und ähnlichen auswaschbaren Mitteln wäre dann durch Arbeitsmethoden ersetzt, die auf wohl durch-

<sup>8)</sup> Die Dehnbarkeit von Zellulose, Natronzellulose und ausgewaschener Natronzellulose ist verschieden groß. Es ist deshalb für die Ökonomie der verschiedenen Verfahren nicht gleichgültig, wann die Streckung einsetzt.

<sup>9)</sup> D. R. P. 129 883, ausgegeb. am 26./3. 1902.

<sup>10)</sup> D. R. P. 133 456, ausgegeb. am 5./8. 1902 und Zusatz B. 30 065, ausgel. am 15./12. 1902.

dachten Chemismen beruhen und eine bleibende Versteifung der Faser gestatten.

Der große technische Erfolg der Baumwollmercerisation mag mittelbar veranlaßt haben, daß man sich in den letzten Jahren mehr als früher dem Studium der chemischen Veränderung auch der Wolle zuwandte. Dabei hatte sich unter anderem eine Tatsache herausgestellt, die bei der bekannten Empfindlichkeit tierischer Faser gegen Alkali überraschend war. Behandelt man nämlich Wollproben mit Laugen von verschiedener Stärke, so ergibt sich eine Abnahme der Faserschwächung mit steigender Alkalikonzentration, ja unter Umständen kann sogar eine Festigung der Faser<sup>11)</sup> und dazu noch eine Erhöhung ihrer Verwandtschaft zu Farbstoffen eintreten<sup>12)</sup>. Diese älteren Beobachtungen bestätigte neuerdings A. M. Matthews unter Beibringung interessanter quantitativer Daten<sup>13)</sup>. — Auch durch Behandeln mit heißer, verdünnter Schwefelsäure oder mit Chlor läßt sich die Reaktionsfähigkeit der Wolle im Färbepade steigern, was schon bekannt war. Neu dagegen ist die Angabe der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik<sup>14)</sup>, daß eine etwa 80%ige Schwefelsäure bei 20° ebenso wie aufeinanderfolgende Behandlung mit Lösungen von Natriumhypochlorit und Zinnchlorür die Affinität der Wolle zu Farbstoffen herabsetzen. Man erhält daher mannigfache Effekte durch Verweben und Färben von Fäden, die in entsprechend verschiedener Weise vorbehandelt wurden. —

Eine Umschau auf dem Gebiete der Schwefelfarbstoffe mutet ähnlich an, wie die Betrachtung der Sphinx, die das Bonner Kekulédenkmal flankieren und die „Rätsel der Natur“, insbesondere das versinnbildlichen sollen, was man in der Chemie noch nicht weiß. Nicht nur, daß die Konstitution der hierher gehörigen organischen Schwefelverbindungen noch dunkler ist als die des Ultramarins<sup>15)</sup>, auch die praktische Anwendung

macht Schwierigkeiten von bisher unbekannter Art.

Zunächst beim Färben der Baumwolle. Die volle Tiefe des Tones entwickelt sich oftmals erst durch Nachbehandlung der gefärbten Faser mit meist oxydierenden Agenzien, z. B. Kaliumbichromat. Es war aber keineswegs immer leicht, diejenige Art der Nachbehandlung zu finden, die zu schönen Nuancen führt. Mitunter sind nur bestimmte Körper, Chrombisulfit<sup>16)</sup> oder Natriumsulfit<sup>17)</sup> wirksam. In anderen Fällen mußten wieder andere Methoden ersonnen werden. Es kommt nämlich vor, daß die gefärbte Ware beim Lagern morsch wird, vielleicht<sup>18)</sup> weil die Farbstoffe sich nachträglich oxydieren und dabei Säuren des Schwefels abspalten. Man hat gesucht, dem durch Umziehen des Färbegutes in Lösungen von Natriumsuperoxyd oder anderen Oxydationsmitteln bei Gegenwart von Natronlauge vorzubeugen<sup>19)</sup>, einfacher aber ist Zusatz von Alkaliacetat<sup>20)</sup> und besonders von Soda<sup>21)</sup> zum letzten Spülbad. Diese Salze wirken zum Teil vermutlich dadurch, daß sie auf der Faser eintrocknen und etwa entstehende Mineralsäure abstumpfen. Zum Teil aber handelt es sich um andere noch unbekannte Vorgänge, wie aus den interessanten Angaben der Patentanmeldung F. 13877 (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) hervorgeht.

Die genannten Schwierigkeiten sind nun unerheblich im Vergleich zu denen, die Wollfärber, Seidenfärber und Drucker finden. Hier wird die Anwendung der Farbstoffe durch das Schwefelnatrium behindert, das sie von

Körpern in heißem, alkoholischem Kali. Aus der Lösung scheidet Säure eine flockige Substanz aus, die im Schwefelnatrium enthaltenden Bade Baumwolle olivengrün färbt. Während der Reaktion zwischen Nitrobenzol und Schwefel entweicht schweflige Säure; bei eintägigem Behandeln von 1,02 g Nitrobenzol mit 10 g geschmolzenem Schwefel wurden 0,4884 g SO<sub>2</sub>, also 0,92 Mol. auf 1 Mol. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> erhalten. In der gleichen Weise wie Nitrobenzol reagieren auch andere Nitrokörper der Benzolreihe mit Schwefel. Kristallinische Körper konnten einstweilen nicht isoliert werden; es zeigt sich also schon in diesen einfachen Fällen die Schwierigkeit des Gebietes.

<sup>16)</sup> Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, D. R. P. 131961, ausgegeb. 9./6. 1902.

<sup>17)</sup> A.-G. f. Anilin-Fabr., P.-Anm. A 8984, ausgel. 1./12. 1902, A 9067, ausgel. 22./12. 1902.

<sup>18)</sup> Cassella & Co., P.-Anm. C. 9561, ausgel. 9./1. 1902; vergl. W. Elbers, Z. Farb.- u. Textilchem. 1, 92 (1902), ferner F. Bayer & Co., P.-Anm. F. 13877.

<sup>19)</sup> A.-G. f. Anilin-Fabr., D. R. P. 134399, ausgegeb. 4./9. 1902.

<sup>20)</sup> Cassella & Co., P.-Anm. C. 9561, ausgel. 9./1. 1902.

<sup>21)</sup> Bayer & Co., P.-Anm. F. 13877, ausgel. 10./3. 1902.

<sup>11)</sup> Buntrock, Färber-Ztg. (Lehne) 9, 69.

<sup>12)</sup> Kerteß, ebenda 9, 35 (1898), vergl. auch „die Anilinfarben der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik“, Ludwigshafen 1900, 113.

<sup>13)</sup> Journ. soc. chem. Ind. 1902, 685.

<sup>14)</sup> Franz. P. 318741.

<sup>15)</sup> Die Entstehung des Ultramarins hat man bekanntlich in ihren einzelnen Phasen analytisch verfolgen können, nicht aber die der Schwefelfarbstoffe. Diese Schwierigkeit rührt nicht etwa daher, daß die Ausgangsmaterialien meist Nitrokörper von komplizierter Struktur sind. Auch einfache Körper, wie Nitrobenzol, können in tiefschwarze Schwefelfarbstoffe von komplexer Beschaffenheit übergeführt werden. Man erhält einen solchen durch Lösen von einem Teil Schwefel in zehn Teilen siedendem Nitrobenzol, fünfständiges Kochen und Lösen des sich allmählich ausscheidenden grünscharzen

der Darstellung her enthalten. Schwefelnatrium macht das Färben von Wolle und Seide deshalb unmöglich, weil es sie angreift. Von den verschiedenen Vorschlägen<sup>22)</sup> zur Abhilfe, ist am bemerkenswertesten der der Patentanmeldung C 10284 von L. Cassella & Co.<sup>23)</sup>. Er beruht auf der Beobachtung, daß ein Zusatz von 5—10 g Glukose oder 10—20 g Tannin zu je 1 l Flotte Wolle und Seide vor der Zerstörung schützt. Man hat sich die Wirkung der Zusätze wohl als eine Abstumpfung des Ätznatrons vorzustellen, das durch Hydrolyse des Schwefelnatriums frei wird. Neu ist das Verfahren in seinem Grundgedanken nicht. Denn schon ein Patent<sup>24)</sup> aus dem Jahre 1899 beschreibt die Entbastung von Rohseide oder Halbseide mit Ätzkalkali unter Zusatz von Traubenzucker oder Glycerin. Die weitere Ausarbeitung<sup>25)</sup> ergab auch die Anwendbarkeit von Schwefelalkalien.

Merkwürdig ist eine andere, hierher gehörige Beobachtung. Schwefelfarbstoffe ziehen auf Seide fast gar nicht auf, wenn das Bad Leim enthält. Baumwolle dagegen wird tingiert, man kann daher auf gemischten Geweben zweifarbige Effekte erzielen<sup>26)</sup>.

Im Zeugdruck greift das Schwefelnatrium die Kupferwalzen an. Die Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. schützen sie durch Vernickeln<sup>27)</sup>. L. Cassella & Co. gehen auf einem anderen Wege vor, indem sie Schwefelfarben mit Natriumbisulfit aufdrucken<sup>28)</sup>. Da dieses Schwefel addiert<sup>29)</sup>, so ist seine Wirkung erklärlich. Das Verfahren ist brauchbar und wird insbesondere zum Drucken heller Töne angewendet, wobei man der Farbe zweckmäßig Chromacetat zusetzt.

Ein anderes Mittel zur Behebung der Schwierigkeit liegt in der Hand des Farbstoffdarstellers; er kann das Schwefelnatrium aus der Rohschmelze herausschaffen und somit dem Konsumenten ein reines Produkt liefern. Dieses wird mit starker Natron-

lauge<sup>30)</sup> oder mit Natriumbicarbonat, Schwefel und einem Reduktionsmittel, z. B. Glukose<sup>31)</sup> aufgedruckt und gedämpft. Im Dampfe bilden sich Leukokörper, gerade so als wäre Schwefelnatrium in der Druckfarbe gewesen. Die Anwendung der „Universalfarben“ der Fabriques de produits chimiques von Thann und Mülhausen erfolgt nach dieser Methode, s. das Zirkular der Firma vom Mai 1902. Als wesentlich wird dort die Verdrängung der Luft aus dem Dämpfer dargestellt.

Das Streben, die Schwefelfarbstoffe in den Druckereien einzuführen, hat naturgemäß die Übertragung bekannter Enlevage- und Reserveverfahren auf dieses Gebiet veranlaßt. Darin sind besonders die Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. vorangegangen. Man bedruckt die gefärbte Ware mit leicht zersetzlichen Chloraten<sup>32)</sup> und dämpft, oder es werden vor dem Färben Metallsalze eingebracht<sup>33)</sup>, die in der Flotte schützende, oberflächlich haftende Niederschläge geben. Das Färben dürfte in letzterem Falle am zweckmäßigsten in der Klotzmaschine erfolgen, da hierbei locker sitzende Reservieren ausreichen. Man hat begonnen, beide Arten von Verfahren anzuwenden. Die Chloratätzung gelingt am besten bei blauen Farbstoffen. Reduzierende Ätzen führen nicht zum Ziel. Man benutzt das zur Erzeugung hübscher Effekte durch Grundieren mit Schwefelfarbstoffen, Überfärben mit Benzidinfarben und Ätzen letzterer mit Zinnoxidulsalzen<sup>34)</sup>.

Es gibt drei wichtige Farbstoffe, für die man Ersatz sucht, Indigo, Anilin- und Blauholzschwarz. Für den Indigo deshalb, weil er teuer, und die Küpfenführung nicht leicht ist; Anilinschwarz vergrünt durch Schweiß und durch schweflige Säure, die sich in Lagerräumen aus dem Leuchtgas entwickeln kann, und außerdem wird beim Entstehen des Farbstoffes die Faser geschwächt; Blauholz endlich will man schon deshalb verdrängen, weil es ein fremdländisches Naturprodukt ist. Nun sind gewisse Schwefelfarbstoffe den genannten in der Nuance täuschend ähnlich und in der Echtheit in den meisten Fällen gleich — nur in der Chlorechtheit ist Indigo den blauen Schwefelfarbstoffen über-

<sup>22)</sup> Die Baseler Gesellschaft für chemische Industrie will an Stelle des Schwefelnatriums das weniger schädliche Schwefelammon setzen. Die Patentschrift (130848, ausgegeb. 25./4. 1902) gibt nichts darüber an, ob der Geruch einer warmen Schwefelammon enthaltenden Flotte erträglich ist.

<sup>23)</sup> Cassella & Co., ausgel. 20./10. 1902.

<sup>24)</sup> Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, D. R. P. 110633.

<sup>25)</sup> D. R. P. 130455, ausgegeb. 21./4. 1902.

<sup>26)</sup> Cassella & Co., P.-Anm. C. 10778, ausgel. 25./9. 1902.

<sup>27)</sup> P.-Anm. F. 15506, ausgel. 14./4. 1902.

<sup>28)</sup> Vergl. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation VI. 832.

<sup>29)</sup>  $\text{SO}_3\text{Na}_2 + \text{S} = \text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ . Klinger, anorg. Chemie 1897, S. 226.

<sup>30)</sup> The Clayton Aniline Co., D. P.-Anm. C. 9326, ausgel. 27./1. 1902.

<sup>31)</sup> Fabr. de prod. chim. de Thann et de Mulh. P.-Anm. F. 15588, F. 15747, beide ausgel. 20./11. 1902.

<sup>32)</sup> F. Bayer & Co., P.-Anm. F. 15195, 15215, 15273, 15274, ausgel. März 1902.

<sup>33)</sup> Cassella & Co., D. R. P. 130628, ausgegeb. April 1902. F. Bayer & Co., P.-Anm. F. 15599, ausgel. 25./9. 1902.

<sup>34)</sup> Zirkular der Farbenfabrik F. Bayer & Co. 1902.

legen — jene Nachteile dagegen haften ihnen nicht an. Scheinbar also brachte die Einführung der Schwefelfarbstoffe den gewünschten Ersatz, und tatsächlich finden sie ausgedehnte Verwendung in Baumwollfärbereien. Daß ihnen aber andere große Gebiete einstweilen verschlossen sind, ergibt sich aus den oben bezeichneten Schwierigkeiten. Die Gefahr der Schwächung von Wolle und Seide durch Schwefelalkali sichert Indigo und Blauholz nach wie vor ihren Platz, und solange das Drucken der Schwefelfarben und das Erzeugen weißer sowohl wie bunter Ätzmuster auf Schwefelfarbstoffgrund nicht mit derselben Leichtigkeit und in gleich tadelloser Ausführung möglich ist, wie mit Indigo und Anilinschwarz, solange werden diese ihre wichtigste Domäne, den Zeugdruck, an jene sicherlich nicht abgeben müssen.

Es sei hier eingeflochten, daß neuerdings in der Anilinschwarztechnik durch Ullrich<sup>35)</sup> ein Fortschritt gemacht wurde, der, wie es scheint, gerade durch das Arbeiten mit Schwefelfarbstoffen gezeitigt wurde. Bekanntlich stellt man ihrer viele aus Derivaten des Diphenylamins dar, und einige dieser Körper, insbesondere das p-Amidodiphenylamin, gibt mit Natriumchlorat, Essigsäure und wenig Aluminiumchlorat auf Baumwolle gedämpft ein prachtvolles Schwarz<sup>36)</sup>. Es ist allerdings nicht so chlorecht wie Anilinschwarz, was für den Zeugdruck bekanntlich einen Nachteil bedeutet. Dagegen hat das neue Schwarz andere Vorzüge; es ist unvergrünlich, auch wird die Faser bei seiner Bildung nicht angegriffen, da zur Lösung der „Diphenylschwarzbase I“<sup>37)</sup> Essigsäure genügt, und nicht wie beim Anilinschwarz Mineralsäure erforderlich ist. Diese Vorzüge haben dem neuen Produkt bereits seinen Platz in den Kattundruckereien gesichert, allerdings nur für den direkten Druck. Die Prudhomme'sche Methode des Reservierens auf geklotztem, noch unentwickeltem Grunde gelingt nicht wie bei Anilinsalz, weil die Oxydation schon beim Trocknen einsetzt. Der etwas höhere Preis der Diphenylschwarzbase I wird dadurch ausgeglichen, daß man für die gleiche Farbtiefe weniger Substanz braucht als beim Anilinschwarz.

Das Ereignis des Jahres 1902 auf dem Indigogebiete, ist die Verfügung des Bekleidungsamtes des preußischen Kriegsministeriums, daß für Rocktuche Probefärbungen von Kunstindigo maßgebend sein sollen.

<sup>35)</sup> Vergl. Z. Farb.- u. Textilchem. 1, 589.

<sup>36)</sup> Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, D. R. P. 134559, ausgl. 14. 4. 1902.

<sup>37)</sup> Zirkular, Nr. 359 derselben Firma, Mai 1902.

Diese sind bedeutend reiner als die mit unraffiniertem Pflanzenindigo in gleich starker Küpe hergestellten, wie die ausgegebenen Musterkarten erkennen lassen. Wer also nach Vorschrift färben will, wird gut tun, entweder den Pflanzenindigo zu raffinieren oder künstlichen Indigo zu wählen, und bei dem Preise des letzteren bedeutet das für ersteren den Verlust eines der größten Kunden, des preußischen Staates.

In den Preisnotierungen der Tagespresse prägt sich der Kampf zwischen Pflanzenindigo und seinem Rivalen deshalb nicht aus, weil dabei Angaben über den Gehalt des tropischen Produktes an Indigotin nicht gemacht werden können. Einen Einblick gewähren dagegen folgende Zahlen. Sie sind berechnet aus Abschlüssen, die in Manchester erfolgten, und aus dem Reingehalt der betreffenden Indigosorten. Die Analysen fanden nach der Permanganatmethode statt.

		Es kostete 1 Pfund reines Indigotin, enthalten in:			
		40–50%igem Bengal- und Kurpah-Indigo		Java-Indigo	
		shill.	pence	shill.	pence
1896	Januar			7	10 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>
	Februar	5	10	—	—
	März	6	0	—	—
	April	5	1	—	—
	Mai	6	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	8	1
	Juli	5	5	—	—
	Dezember	5	7	—	—
1897	Januar	5	4	7	6
	Juni	—	—	7	0
	November	5	0	—	—
1898	Januar	4	7	6	0
	Februar	4	8	—	—
	März	—	—	5	10
	April	4	5	—	—
	Mai	4	6	—	—
	Juli	—	—	5	3
	September	4	4	—	—
	Oktober	3	9	4	8

Man sieht, wie nach Erscheinen des künstlichen Indigos auf dem Markte (1897) die Preise stetig gefallen sind. Die naturgemäße Entwicklung hat sich dadurch nicht aufhalten lassen<sup>38)</sup>. Natürlicher Indigo ist zurzeit teurer als künstlicher. Dazu kommt, daß letzterer sich bequemer verwerten läßt. Denn die harten Indigobrocken, die der Plantagenbetrieb liefert, müssen vor dem Verküpen stets lange vermahlen werden, dagegen ergibt die fabrikatorische Darstellung Pulver oder Paste.

<sup>38)</sup> Charakteristisch für die Sachlage ist folgende Notiz des „Daily Mail Year Book for 1904“ (P. L. Parker, published by Amalgamated Press, London) S. 393: „Indian empire . . . In 1902 the exports were (in millions sterling: — oil seeds, 11,19; raw cotton, 9,61; rice, 9,28; raw jute, 7,86; opium, 5,68; tea, 5,48; hides and skins, 8,71; wheat, 2,17; and indigo, 1,23. The trade in all these items, excepting indigo, is capable of great expansion.“

Das Pulver läßt sich weiter verfeinern, indem man entweder den Farbstoff als Disulfat löst und mit Wasser fällt (Indigo S)<sup>39)</sup>, oder man behandelt die Substanz in Schleudermühlen, wodurch zusammengebackene Teilchen getrennt werden (Indigo L)<sup>40)</sup>.

Das Anteigen des Pulvers zu einer verküpbaren Paste, ist natürlich eine höchst einfache Operation und erfordert nur insofern einige Geduld, als der Indigo sich nicht leicht netzt. Daran haben afrikanische und asiatische Färber Anstoß genommen, und um diese exotische Kundschaft an das ihr neue Produkt zu gewöhnen, wird Indigopulver S mit Stärke angeteigt, filtriert, gepreßt und getrocknet<sup>41)</sup>. Die Stärke verhindert, daß die Partikel sich beim Trocknen zu Klumpen vereinigen. Man erhält Stücke, die mit Wasser sofort eine Paste geben und sich wegen ihres Stärkegehaltes besonders für die Gärungsküpe eignen, die im Orient gebräuchlich ist.

Abgesehen von dieser Methode, hat sich die Küpentechnik, trotz Auffindung eleganter neuer Verfahren, verhältnismäßig wenig geändert. Die Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning reduzieren elektrolitisch Natriumbisulfatlösung bei Gegenwart von Indigo<sup>42)</sup>. Die entstehende hydroschweflige Säure bildet Indigweiß, das als Paste verschickt werden kann. Eine Lösung von Indigweiß erhält man bei Zugabe von Borsäure zur Küpe<sup>43)</sup>, was merkwürdig ist, da Indigweiß sonst durch Säuren gefällt wird. Die borsäure Lösung zeigt dieselbe Fluoreszenz, wie alkoholische und ätherische Indigweißlösungen bei Luftabschluß. Endlich kann man freies Indigweiß auch in der Weise zum Färben geeignet machen, daß man zur Hydrosulfatküpe, also zu Indigweißnatrium, Leimlösung und Salmiak gibt<sup>44)</sup>. Dabei entsteht zunächst Indigweißammonium, welches leicht zerfällt, so daß sich unter gewöhnlichen Umständen Indigweiß ausscheiden würde. Indessen bleibt es bei Gegenwart von Leim entweder in Lösung — vermutlich als Kolloid — oder in außerordentlich feiner Suspension. Diese letztgenannte Methode ist für das Färben von Wolle von Bedeutung ge-

worden, da diese Faser in ammoniakalischem<sup>45)</sup> Bade ihre guten Eigenschaften behält, während sie in ätzalkalischer mehr oder weniger leidet.

Den Grad der Ausnutzung des Indigos in der Küpenfärberei, suchten Rung und der Verfasser dieses Berichtes im Jahre 1898 betriebsmäßig zu ermitteln. Sie fanden 87,9% des verküpten Indigos auf der Faser und 11,2 in den Waschwässern<sup>46)</sup>. Daß die Menge des abfallenden Farbstoffes manchmal kleiner, unter Umständen aber auch bedeutend größer ist, erfuhr man beim Erscheinen der Indigobroschüre<sup>47)</sup> der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik. Die Färber wurden also auf die Frage hingewiesen: Wieviel des Indigos, der in die Küpe geht, kommt auf der Faser fixiert wieder heraus, und wo bleibt der Rest? Darauf ist die Antwort, daß ein Teil in der Küpe zerstört wird, ein anderer in die Abwässer geht. Eine Regeneration des Farbstoffes aus ihnen lohnt sich wohl nur bei Stückware, weil sie mit verhältnismäßig wenig Wasser gewaschen wird, dagegen ist beim Küpen loser Faserstoffe, insbesondere von Wolle die Menge des Waschwassers eine so beträchtliche, daß das Absitzenlassen des Farbstoffes oder gar die Filtration zu umständlich wird. Dennoch ist es unter allen Umständen von Wert, wenn der Färber sich von dem Verbleib des Indigos Rechenschaft gibt. Einen Versuch dazu haben neuerdings H. M. Wilson und E. Halliwell gemacht<sup>48)</sup>. Sie fanden 8% des verküpten Indigos in den Waschwässern, konstatierten die Tatsache, daß daraus der Farbstoff im allgemeinen nicht wiedergewonnen wird, und berechneten aus ihren Zahlen und denen von Binz und Rung angegebenen den so entstehenden Verlust für das Yorkshire Indigo Syndicat allein auf jährlich auf 8000—9600 Pfd. Strl. Bei der Diskussion dieser Mitteilung prägte sich ein von Naivität nicht freies Staunen aus<sup>49)</sup>.

Eine Neuerung in der Küpenfärberei versprach man sich, nachdem A. Rathjen die

<sup>39)</sup> Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, D. R. P. 121450.

<sup>40)</sup> Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, P.-Anm. 27934.

<sup>41)</sup> Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Engl. P. 1789, 1902.

<sup>42)</sup> D. R. P. 139567 vom 2./2. 1902 ab und Engl. P. 5277, 1902.

<sup>43)</sup> D. R. P. 137884, vom 7./3. 1902. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik.

<sup>44)</sup> P.-Anm. B. 31402, vom 4./4. 1902. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik.

<sup>45)</sup> Die chemische Fabrik Opladen reduziert Indigo mit Zinkstaub und konz. Ammoniak (D. R. P. 131118, ausgeg. 1./5. 1902). Die Bedenken hiergegen wurden bereits geltend gemacht, s. Z. Farb.- u. Textilchem. 1, 491, vergl. A. Kufferath *ibid.* 481.

<sup>46)</sup> Diese Z. 42, 1898.

<sup>47)</sup> „Indigo rein B. A. S. F.“ 2. Aufl. Ludwigshafen 1900, 61—63. 165.

<sup>48)</sup> J. soc. Dyers and colourists 18, 119 (1902).

<sup>49)</sup> „Mr. F. Davis said, the figures given in the paper were simply startling and could hardly be accepted without further corroboration. Speaking as a practical man, if he had a dyer who allowed 10 per cent of indigo to go to waste he should consider the dyer was not doing his duty by a long way“ (a. a. O. 123).

Bromierbarkeit des Indigos entdeckt und damit einen technisch gangbaren Weg für die Darstellung von Mono- und Dibromindigo<sup>50)</sup> gefunden hatte, die vordem nur durch kostspielige Synthese gewonnen werden konnten.

Der koloristische Einfluß der Halogenatome im Indigomolekül tritt bei weitem nicht so hervor, wie in der Fluoresceinreihe. Er macht sich überhaupt nur dann geltend, wenn die Metastellung zum Stickstoff substituiert ist, und besteht meist<sup>51)</sup> in einer verhältnismäßig geringfügigen Verschiebung der Nuance nach Violett. Immerhin erhält das Blau dadurch eine große Lebhaftigkeit. Dadurch ergab sich die Möglichkeit, besonders lebhaft Nuancen, die für gewisse Offizierstuche durch einen Anilinfarbenaufsatz hergestellt werden, in einer Küpe unter Zusatz von etwa 10% Bromindigo direkt zu erzielen. Auch im Kattundruck wollte man mit Halogenindigotinen neue Effekte erzielen. Die erfinderische Tätigkeit zur Darstellung dieser Körper war daher, angeregt durch das Rathjenseche Patent, eine sehr rege. Sie äußerte sich in 21 deutschen Patenten, die erteilt oder angemeldet sind, und von denen 17 in den Zeitraum von 1901—1903 fallen.

Ein Eingehen auf diese Patentschriften ist an dieser Stelle deshalb nicht notwendig, weil die Halogenindigotine trotz ihrer schönen Färbung eine nennenswerte technische Bedeutung aus bestimmten Gründen einstweilen nicht erlangt haben. Ausfärbungen auf Wolle und Baumwolle mit gleichen Mengen Indigo und Monobromindigo haben ergeben, daß letzterer um etwa 20% farbschwächer ist und weniger deckt als ersterer<sup>52)</sup>. Die Nuancen sind nicht so verschieden, daß dadurch die vergleichende Abschätzung der Farbtiefen behindert würde.

Ein zweiter Übelstand tritt beim Ätzen geküpten Kattuns hervor. Drückt man auf

Mono- oder Dibromindigo, die von den Halogenderivaten am leichtesten erhältlich sind, die übliche Chromatmischung auf, so wird allerdings bei der Schwefelsäurepassage ein Muster erzeugt, aber es läßt sich nicht wie bei Indigo rein weiß waschen. Mißfarbene Oxydationsprodukte haften bis zu einem gewissen Grade hartnäckig an der Faser.

Störender aber als alles das ist der Umstand, daß Bromindigo sich in der Küpe verändert. Worauf das beruht, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt; gewisse Anzeichen sprechen für eine Elimination von Brom durch das Alkali. Die Nuancen der Ausfärbungen werden daher bei längerer Küpenführung immer verschiedener von den anfangs erhaltenen, man ist also gezwungen, die Küpen häufig zu erneuern.

In seiner Festschrift „die chemische Industrie“<sup>53)</sup> hat O. N. Witt vorausgesagt, daß dem künstlichen Indigo ebenso wie einst dem künstlichen Alizarin eine „vollkommene Palette“ analoger Farbstoffe folgen werde. Dabei weist er auf Indanthren und Floranthren hin. Tatsächlich brachte die Entdeckung dieser Farbstoffe<sup>54)</sup>, obwohl sie der Alizarinreihe angehören, eine bedeutsame Fortentwicklung der Küpenfärberei, wie sie die Halogenisierung des Indigos bis jetzt nicht zu zeitigen vermochte. Indanthren zeigt ein Blau, welches außergewöhnlich lebhaft und doch nicht schreiend ist. Flavanthren ist gelb gefärbt, die Mischung beider gibt ein schönes Grün. Man reduziert beide Farbstoffe mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge<sup>55)</sup>. Die Küpenlösungen sind blau; sie lassen sich nicht so konzentriert erhalten wie Indigostammküpen. Man setzt darum gleich die Färbeküpen an. An der Luft bilden sich augenblicklich die unlöslichen Oxydationsprodukte; durch Dämpfen unter Druck, besonders in geseitem und nicht ausgewaschenem Zustande, werden die Färbungen chlorrecht; im Falle von Flavanthren wird dazu noch ihre an sich schon große Lichtechtheit erhöht. Darin unterscheiden sie sich vom Indigo, denn wollte man diesen lange oder unter Druck dämpfen, so würde er noch reibunechter werden, als er schon ist. Beim

<sup>50)</sup> D. R. P. 128575, ausgegeb. 11./2. 1902. Tetrabromindigo färbt noch lebhafter violett. Die Substanz entsteht nicht beim Bromieren von Indigo, kann aber leicht aus Dibromisatin und Jodwasserstoff erhalten werden. Die Brombestimmung, die Herr Dr. Duntze auf meine Veranlassung ausführte, ergab 54,6%, ber. 55,3. Tetrabromindigo läßt sich mit Kalk und Zinkstaub nicht verküpen, man muß Natronlauge nehmen. Auch andere Halogenindigotine zeigen diese Eigenschaft, die auf der Unlöslichkeit der Calciumsalze ihrer Leukoprodukte zu beruhen scheint.

<sup>51)</sup> Nur der m-Dichlorindigo (D. R. P. 128727 B. A. S. F.) ist ausgesprochen rot.

<sup>52)</sup> Vielleicht spielt hier die Molekulargröße eine Rolle, insofern als die Küpen bei sehr hochmolekularen Indigoderivaten wenig oder nichts an die Faser abgeben. Vergl. G. Heller, Z. Farb.- u. Textilchem. 2, 310 (1903).

<sup>53)</sup> Die chemische Industrie des deutschen Reiches bei Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts, Berlin 1902, 215.

<sup>54)</sup> R. Bohn (B. A. S. F.) D. R. P. 129845, ert. 17./2. 1902, s. die Zusammenstellung der Patente bei R. Scholl, Berl. Berichte 36, 3411 und Friedländer, Teerfarbenfabrikation VI, 412 ff.

<sup>55)</sup> Färbvorschrift Nr.  $\frac{1038}{1050}$  II der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik. Über das Drucken s. Vorschrift Nr.  $\frac{1039}{1049}$ .

Drucken von Indanthren und Flavanthren wird nicht, wie bei Indigo, mit Natronlauge und Glukose reduziert, sondern mit Natronlauge, Eisenvitriol und Zinnsalz. Ein Unterschied besteht also im Prinzip nicht.

Die Bedeutung von Indanthren und Flavanthren beruht zunächst auf ihrer hervorragenden Echtheit gegen Licht, Seife und Chlor. Man kann Garne, die mit ihnen gefärbt sind, mit ungefärbten verweben und dann mit Chlorkalk bleichen. Auf diese Weise erzielt man ausgezeichnete Damasteffekte. Ein weiterer Vorzug ist beim Indanthren die blaue Farbe, die derjenigen entspricht, die bei weißen, farbig durchwirkten Leinenstoffen und bei bedruckter Leibwäsche beliebt ist. Gerade bei diesen Waren muß die Licht- und Waschechtheit groß sein, und Indanthren übertrifft darin alle anderen blauen Farbstoffe. Berücksichtigt man dabei seine Lebhaftigkeit, so findet man einen Erfahrungssatz widerlegt, der durch die bisherige färberische Erfahrung begründet schien, daß nämlich besonders feurige Farbstoffe nicht echt sein können. Der Preis des Indanthrens ist einstweilen noch recht hoch, dennoch wird es verwendet.

Eng verbunden mit dem Gebiet der Küpenfärberei ist bekanntlich das der Darstellung der hydroschwefligen Säure und ihrer Salze. Diese Körper haben außerdem dadurch Bedeutung gewonnen, daß man sie mit Erfolg zum Weißätzen von Baumwollfärbungen herangezogen hat<sup>56)</sup>. Der wesentlichste Fortschritt auf diesem Gebiete besteht in der Entdeckung einer luftbeständigen Formaldehyd-Hydrosulfitverbindung<sup>57)</sup>. Seine technischen Folgen gehören dem nächsten Berichtsjahr an<sup>58)</sup>.

An dieser Stelle sei kurz auf das Knechtsche Verfahren<sup>59)</sup> hingewiesen, bestehend im Zerstören von Azofarben auf Textilstoffen durch Aufdrucken von Titantrichlorid. Diese Substanz reduziert zwar nicht so energisch wie Natriumhydrosulfit, wirkt aber stärker als das bisher angewandte Zinnchlorür, ohne bei geeigneter Handhabung die Faser morsch zu machen. Auch in der Lederfärberei will man neuerdings Titansalze<sup>60)</sup> verwenden. Man könnte diese Ver-

suche für technisch wenig aussichtsvoll halten, da das Titan zu den sogenannten seltenen Elementen gerechnet wird. Demgegenüber sei daran erinnert, „daß es in größerer Menge auf der Erdoberfläche vorkommt, als Phosphor, Chlor und Kohlenstoff“<sup>61)</sup>.

Außerhalb der drei großen Gebiete, die eingangs erwähnt wurden, stehen folgende Einzelercheinungen des Jahres 1902.

Durch systematisch durchgeführte Versuche<sup>62)</sup> sind die Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning zu einer Betriebsvereinfachung des Türkischrotfärbens gelangt. Sie beizen Garne und Stückware in warmen verdünnten Lösungen von Tonerdeformiat-acetat oder -laktat. Diese Salze dissoziieren dabei an und für sich nicht. Die Abgabe von Tonerdehydrat findet vielmehr erst durch „Kondaktdissoziation“ auf der Faser statt, ist dann aber schon in kurzer Zeit eine so vollkommene, daß man ohne weiteres zum Färben schreiten kann. Dagegen schließt das bisher übliche Beizen mit basisch essigsaurer oder schwefelsaurer Tonerde verdünnte Lösungen aus, da in ihnen die Salze schon vor Einbringen der Faser zerfallen würden. Sie lassen sich nur konzentriert anwenden; dadurch aber wird die Dissoziation eine so langsame, daß man genötigt ist, Garne längere Zeit einzulegen, Stückware zu verhängen und in beiden Fällen durch Trocknen oder durch schwach alkalische Bäder das Aluminiumhydroxyd zu fixieren. Diese Operationen fallen bei dem neuen Verfahren fort, und aus diesem Grunde findet es Anwendung. Man kann es nicht zu den bedeutsamen tinktoriellen Neuheiten rechnen, dennoch ist der Wert von Verbesserungen in der Türkischrotfärberei nicht zu unterschätzen. Denn das Alizarinrot vereinigt Schönheit, Echtheit und Billigkeit wie kein anderer Farbstoff. Das einzige, was ihm abgeht, ist die Einfachheit der färberischen Herstellung. Wenn ihm dieser Nachteil nicht anhaftete, wäre es nicht zum Teil durch das weniger schöne und weniger echte Paranitranilinrot verdrängt worden. Die Bedeutung, die dieser Notbehelf gewonnen hat, rechtfertigt die Bestrebungen, dem Alizarinrot durch Betriebsvereinfachung wieder zu seinem Rechte zu verhelfen.

Speziell für das Gebiet des Zeugdrucks sind zwei Erfindungen von Wichtigkeit geworden. Die der „löslichen Stärke“ und die Rolffssche Photogravure.

Lösliche Stärke wird vielfach an Stelle von Dextrin verwendet. Ihre Viskosität ist

<sup>56)</sup> D. R. P. 133478 der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik.

<sup>57)</sup> Versiegeltes Schreiben der Firma E. Zündel, Moskau, hinterlegt am 15./12. 1902 bei der industr. Gesellschaft von Mülhausen.

<sup>58)</sup> Vergl. C. Kurz, Chem.-Ztg. 101, 1244 (1903). Ferner: A. Binz, Z. Farb- u. Textilchem. 3, 21 (1904).

<sup>59)</sup> P.-Anm. K. 22884, eingereicht 12. 3. 1902.

<sup>60)</sup> C. Dreher, P.-Anm. D. 11256, 11359, 11377, 11429, 11859, ausgel. 1902.

<sup>61)</sup> Clemens Winkler, Diese Z. 1899, 95.

<sup>62)</sup> D. R. P. 128997, ausgegeb. 29./8. 1902, 133719, ausgegeb. 1./9. 1902, 138391, ausgegeb. 13./1. 1903.



eine solche, daß man 20—25% Verdickung weniger gebraucht. Die zahlreichen Patente, die zu ihrer Darstellung genommen worden sind, geben meistens Oxydationsmittel als Agenzien an. Man behandelt die Stärke mit Schwefelsäure und Borsäure<sup>63</sup>), Aluminiumchlorid<sup>64</sup>), Ammoniumpersulfat<sup>65</sup>), Chloraten und Säuren<sup>66</sup>), Ameisensäure oder Essigsäure<sup>67</sup>), Elektrolyse<sup>68</sup>), Druck bei 125 bis 300<sup>69</sup>), Monocarbonsäuren<sup>70</sup>), Bleichkalk<sup>71</sup>).

Die Photogravure von E. Rolffs ist meines Wissens das erste in den Großbetrieb übergegangene Verfahren zur photo-mechanischen Erzeugung von Mustern auf Zeugdruckwalzen und zum Drucken photographischer Muster auf Kattun. Im Jahre 1902 wurde Rolffs die „rastrierte Tiefdruckwalze“ durch das D. R. P. 129679 geschützt. Bei einem Besuch des Rolffsschen Etablissements erklärte mir Herr Dr. Neffen dieses neueste Verfahren folgendermaßen. „Rolffs bringt das zu ätzende Muster mittels eines Films auf die mit lichtempfindlicher Schicht, nach D. R. P. 114924, überzogene Walze. Das Muster wird als Diapositiv angefertigt, dessen Bildfläche durch einen Raster in eine für den Zeugdruck passende Form gebracht wird. Raster sind bekanntlich Glasplatten, die mit einer undurchsichtigen Lineatur, entweder einer einfachen oder einer gekreuzten, versehen sind, und welche bei der Aufnahme in die Camera vor die lichtempfindliche Platte gestellt werden. Das Resultat ist ein Negativ oder ein Diapositiv, welches je nach der Natur des Rasters in Punkte oder Striche zerlegt ist. Diese Arbeitsweise findet Anwendung in der Autotypie, mittels welcher im Augenblick wohl der größte Teil aller Illustrationen in der Tagesliteratur und sonst angefertigt werden. Mit den durch das Material gebotenen Abänderungen hat Rolffs diese Reproduktionsmanier in den Zeugdruck eingeführt. Das Verfahren gestaltet sich, wie schon oben bemerkt, dann so, daß das mit Raster aufgenommene Muster als Film auf die mit lichtempfindlicher Schicht über-

zogene Walze gebracht und kopiert wird. Nach der Belichtung wird in bekannter Weise entwickelt. Dadurch, daß Rolffs nach seiner Erfindung durch ein Diapositiv belichtet, welches mit durchsichtigen gekreuzten Linien rastriert ist, erzielt er einen äußerst wichtigen Effekt. Diese hellen Linien kopieren auf die lichtempfindliche Leimschicht der Walze, bilden dort ein Netz und schützen die Walze an denen von ihnen bedeckten Stellen vor dem Angriff der Ätzflüssigkeit, so daß nach dem Ätzen das Bild aus einzelnen, getrennt stehenden Punkten besteht; dadurch erreicht Rolff den großen Vorteil, daß die Rakel beim Druck überall Auflage findet. Hierin liegt der Fortschritt gegen frühere Versuche, welche in ähnlicher Weise unter Verwendung von Linienrastern gemacht waren. Das Rolffssche Verfahren bedeutet eine große Ersparnis an Zeit und Geld. Es ist in künstlerischer Beziehung und Naturtreue der Wiedergabe mit der üblichen Gravur gar nicht zu vergleichen.“

Den Schlußsatz kann ich aus eigener Anschauung bestätigen.

Ein färbereichemischer Bericht darf nicht schließen, ohne daß auch die Publikationen über die Theorie des Färbens erwähnt werden. Da sie an allgemein zugänglicher Stelle erschienen sind, so mag der Hinweis auf sie genügen<sup>72</sup>). Im inneren, wenn auch nicht äußeren Zusammenhang mit ihnen steht die Forschung über die Eigenschaften tierischer Stoffe und Fasern. Auch darüber hat das Berichtsjahr Neues gebracht<sup>73</sup>).

## Fortschritte der Kunstkohlenfabrikation.

Von Dr. JULIUS ZELLNER.

Vortrag, gehalten am 18. November 1903 vor dem  
Oberschlesischen Bezirksvereine  
des Vereins deutscher Chemiker zu Witkowitz.  
(Eingeg. d. 21./I. 1904.)

Im folgenden soll in kurze über die Fortschritte berichtet werden, welche die Fabrikation der künstlichen Kohlen für elektro-technische und elektrochemische Zwecke in der jüngsten Zeit gemacht hat. Gegenwärtig

<sup>63</sup>) Boulton, Engl. P. 1885 (1900). Duryea, Engl. P. 2459 (1900).

<sup>64</sup>) Soc. Anon. Alliance industr., Engl. P. 8514 (1900).

<sup>65</sup>) Cerf, Amer. P. 698632 (1901), Trust Chimique, D. R. P. 134301 (1901).

<sup>66</sup>) Ashworth, Engl. P. 19720 (1901).

<sup>67</sup>) Blumer, Engl. P. 10872 (1902).

<sup>68</sup>) Engl. P. 3930 (1902).

<sup>69</sup>) Engl. P. 13353 (1902).

<sup>70</sup>) Cross and Traquair, Engl. P. 9868 (1902).

<sup>71</sup>) Engl. P. 885 (1903). Vergl. ferner die Amer. P. 11442 (1901) von Duryea und die Engl. Anm. von Browning und Barlow vom 10./9. 1903. Das Pfund lösliche Stärke kostet zurzeit in Manchester 2½ shilling.

<sup>72</sup>) Gnehm und Kaufler, Theorie des Färbeprozesses, Diese Z. 15, 345 (1902). Knecht, Theorie des Färbens, Berl. Berichte 35, (1902). Binz & Schroeter, ibid. 35, 4225 (1902).

<sup>73</sup>) Gnehm, Fleckenbildung auf Seidenstoffen, Färber-Ztg. 13, 133, 155, 170, 184 (1902). Sisley, Z. Farb. u. Textilchem. 1, 568 (1902), Fleckenbildung auf Seidenstoffen. E. Fischer und T. Doerpinghaus, Hydrolyse von Horn, Z. physiol. Chem. 1902, 462, vergl. Chem.-Ztg. 1902, 80 u. 102. E. Fischer, Über eine neue Aminosäure aus Leim, Berl. Berichte 35, 2660 (1902).