

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang.

Heft 3.

19. Januar 1906.

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Peterstr. 19, I. **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

## INHALT:

C. Schwalbe: Alte und neue Zeugdruckverfahren 81.

R. Bernhard: Über verschiedene Ersatzstoffe der natürlichen Seide 86.

D. Aufhäuser: Zur Praxis der kalorimetrischen Heizwertbestimmung mittels der Bombe 89.

E. Basch: Zur Deutung technischer Wasseranalysen 92.

Neues Vakuumfilter für Laboratoriums- und Hausgebrauch mit Reinigung des Filterkörpers nach ganz neuem Prinzip 95.

## Referate:

Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren 96; — Metallurgie und Hüttenfach, Elektrometallurgie, Metallbearbeitung 102.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Neu-York; — Die Mineralienproduktion der Vereinigten Staaten von Amerika 118; — Bauxit 115; — Mailand 116; — Wien; — Köln; — Berlin 117; — Der Kupfermarkt; — Berlin; — Brieskow; — Kattowitz; — Handelsnotizen 118; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen 119; — Personalnotizen; — Neue Bücher 120; — Bücherbesprechungen 121; — Patentlisten 123.

## Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Rheinland-Westfalen: K. Fischer: Gewinnung und Verfälschung der wichtigsten Nahrungsmittel; — Vorstand für 1906; — Bezirksverein Mittel- und Niederschlesien: M. Ulle: Die rauchverzehrende und kohlensparende Feuerbrücke System Ulle, D. R. P., D. R. G. M., und deren Wirkung in sanitärer sowie ökonomischer Beziehung; — Dr. Woy: Einige interessante Fälle der Überführung von Verbrechern durch dakyloskopische und mikroskopische Untersuchungen; — Verwendung schwefriger Säure zum Bleichen von Nahrungsmitteln usw.; — Seifen und Seifenpulver mit Demonstrationen und Oxygen- und Achinseife; — Märkischer Bezirksverein: Vorstand 1906 126; — Oberhessischer Bezirksverein: C. Schwalbe: Alte und neue Zeugdruckverfahren; — G. Keppeler: Strahlungsgesetze und ihre Verwendung zur Messung hoher Temperaturen; — Dr. Stadlmayr: Neuere Reagenzien 127; — Versammlung in Heidelberg; H. Franzen: Neuere Errungenschaften auf dem Gebiete der Gärungschemie; — H. Vieth: Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und medizinischer Wirkung in der Gruppe der Balsamika 128.

## Alte und neue Zeugdruckverfahren.

Demonstrationsvortrag, gehalten vor dem Oberrheinischen Bezirksverein deutscher Chemiker in Darmstadt am 11./11. 1905.

Von Dr. C. SCHWALBE.

(Eingeg. d. 8./12. 1905.)

Zur Erzeugung farbiger Muster auf Geweben kann man entweder diese aus farbigen Fäden auf dem Webstuhl herstellen oder die Farben aufmalen oder unter zu Hilfenahme mechanischer Vorrichtungen — der Druckformen — aufdrucken. Das Bemalen von Geweben ist eine uralte sich in vorgeschichtliche Zeiten verlierende Technik, die noch jetzt in China und Japan, weniger in Europa in hoher Vollendung geübt wird. Der eigentliche Zeugdruck ist sicherlich jünger; er ist übrigens nicht eine bloße, fabrikmäßige Nachahmung des Bemalens mittels mechanischer Hilfsmittel. Im Gegensatz zur Bemalung, bei der vorzugsweise eine Fläche des Gewebes verziert wird, gestatten gewisse Zeugdruckverfahren, das Muster zweiseitig bei vollkommener Deckung der Figuren hervorzurufen.

Als die Heimat des Zeugdruckes dürften Indien oder China in Frage kommen. Leider sind weder die alten chinesischen, noch indischen Urkunden auf ihren technologischen, speziell färberischen Inhalt hin genügend durchforscht worden, um hier Anhaltspunkte liefern zu können. Wenn nun auch die ältesten geschichtlichen Nachrichten über indischen Zeugdruck nicht über das 16. Jahrhundert zurückgehen, so ersieht man doch aus diesen Be-

richten zur Genüge, daß schon um 1600 in Indien eine hochentwickelte Hausindustrie bestand, die eine Jahrhunderte lange Ausbildung voraussetzt.

Als älteste Methode der Zeugmusterung wird das Bandhana-Verfahren zu betrachten sein. In ein Gewebe werden Knoten gebunden oder Schnüre eingeknüpft. Wird das so vorbereitete Gewebe in einer färbenden Flüssigkeit, z. B. einer Auflösung des reduzierten Indigofarbstoffs in der Indigküpe ausgefärbt, so entstehen entsprechend den durch Unterbindung an kapillarer Aufsaugung der Farbbrühe gehinderten Gewebspartien weiße Muster auf farbigem, hier also blauem Grunde. Türkischrote mittels dieser mühseligen, äußerst zeitraubenden Technik, weiß gemusterte Tücher sind noch bis in den Anfang des 16. Jahrhunderts hinein nach Europa importiert worden, da man erst nach Erfindung der Türkischrotätz durch Horace Koechlin derartige Muster im Abendlande erzeugen konnte.

Ein weiteres, noch heute in Ostindien geübtes Zeugdruckverfahren der alten Inder würde man heutzutage als ein Beizdruck für beverfahrene bezeichnen. Nachdem das Gewebe mit fett- und gerbstoffhaltigen Stoffen — Büffelmilch und einer Myrobalanenabkochung — imprägniert worden ist, werden durch einen Trockenprozeß im Sonnenlicht diese Stoffe fixiert. Hierauf wird das Muster mit Beizflüssigkeiten mit dem Pinsel aufgemalt und etwaiges Auslaufen durch Aufstreuen von Sand verhindert, übrigens wirkt auch die Fettpräparation des Gewebes dem Auslaufen entgegen. Als Beizen dienen und dienten Eisen in

saurem Palmwein gelöst — also essigsäures Eisen, ferner Lösungen von natürlich vorkommendem Alaunstein oder Abkochungen von Casha-Blättern oder Djirak-Rinde, die, wie Driessen jüngst nachgewiesen hat, merkwürdigerweise Alaun führen. Durch Verhängen an feuchtwärmer Luft werden in der Faser des Gewebes so basische, in Wasser unlösliche Metallsalze abgeschieden. Das Gewebe wird hierauf in eine siedende Abkochung der Chay-Wurzel, einer indischen Verwandten unserer K r a p p p f l a n z e — also im Alizarinbade ausgefärbt. An denjenigen Stellen, wo sich basische Tonerdesalze — in inniger Verbindung mit der Fettpräparation des Gewebes abgeschieden haben, entsteht Rot, da, wo sich Eisen befindet, ein Braun in Verbindung mit Gerbstoff Schwarz. Auf dies eben skizzierte Verfahren bezieht sich offenbar folgender Passus in der Historia naturalis<sup>1)</sup> des älteren Plinius: „In Ägypten malt man auch Kleider auf eine höchst wunderbare Weise, indem man die weißen Gewebe, nachdem sie gewalkt sind, nicht mit Farben, sondern mit Mitteln, welche die Farben einsaugen, bestreicht. Nachdem dies geschehen ist, zeigt sich noch keine solche an den Zeugen, sondern diese werden in einen Kessel mit kochendem Farbstoff getaucht und nach einem Augenblick gefärbt herausgezogen. Wunderbar ist, daß während sich doch nur eine Farbe in dem Kessel befindet, aus demselben an dem Kleide diese und jene, je nachdem sie sich nach der Beschaffenheit des empfangenden Mittels verändert, entsteht und nachher nicht mehr abgewaschen werden kann; so verteilt der Kessel, welcher die Farben, wenn er sie schon aufgetragen erhielte, vermengen würde, diese aus einer einzigen und malt, während es kocht. Und solche gesottene Kleider sind im Gebrauch dauerhafter, als wenn sie nicht gesotten wären.“.

Auf diese Angaben des Plinius wird noch zurückzukommen sein. Zuvor sei jedoch ein noch drittes Zeugmusterungsverfahren indischen Ursprungs: der W a c h s d r u c k , beschrieben. Das Muster wird mit flüssigem Wachs in dünner Schicht auf das Gewebe aufgetragen, als Pinsel dienen eiserne Griffel oder ein mit enger Ausgußröhre verschenes Kupferkännchen. An denjenigen Stellen wo das Wachs das Gewebe nicht völlig durchdrungen hat, wird auf der linken Seite abermals mit flüssigem Wachs nachgebessert. Bringt man ein mit Wachsmusterung versehenes Gewebe in eine kalte oder lauwarme färbende Flüssigkeit, vorzugsweise in eine Indigküpe, so kann die Farbbrühe nur an den nicht von Wachs bedeckten Stellen eindringen. Entfernt man nun nach dem Färben und Auswaschen das Wachs durch Ausschmelzen in einem Sodahaltigen heißen Seifenbade, so hinterbleibt ein weißes Muster auf blauem Grunde. Das spröde Wachs bricht jedoch leicht beim Einbringen in das Färbebad, wenn man das Gewebe falten oder bewegen muß. Durch die feinen, entstehenden Haarrisse dringt färbende Flüssigkeit und erzeugt zarte Änderungen. Anfangs mag dieser Effekt ein unbedeutiger gewesen sein; später wurde man sich der hohen künstlerischen Wirkung der scheinbar regellosen Äderung bewußt und erzeugte sie ab-

sichtlich durch Zerbrechen und Zerknittern des Wachsüberzuges. Noch heute wird diese Technik, die B a t i k - T e c h n i k , von den Eingeborenen Javas geübt. Die prächtigen Lendentücher „Sarongs“ und Kopftücher sind oftmals in Europa Mode gewesen und nachgeahmt worden. Gerade jetzt lebt diese Technik wieder dank der Bemühungen holländischer und deutscher Künstler auf.

Beim Wachtdruckverfahren können nur kalte Farbbrühen angewendet werden, vorzugsweise also die Indigküpe. Will man andere Farben in heißen Bädern ausfärbeln, so wird dies dann möglich, wenn an den vom Wachs nicht bedeckten Stellen Metallbeizen aufgetragen werden. Die Kombination des Beizdruckfärbeverfahrens mit dem Wachtdruck ergibt zahlreiche Farbtöne: In der Küpe bei zweimaligem Ausfärben Hellblau und Dunkelblau und Weiß; im Krappbade (Chaywurzelbade) Rot und Schwarz, durch Übereinanderfallen von Rot und Schwarz Braun, von Hellblau und Rot Lila. Wird nun noch Gelb aufgetragen, indem man in Mischung mit Alaun einen gelben Pflanzensaft aufmalt, der schon beim bloßen Verhängen ein echtes Gelb gibt, so hat man außer Gelb beim Überdruck auf Blau noch Grün.

Die geschilderten Verfahren kennzeichnen sich samt und sonders als Methoden des örtlichen Färbens. Gedruckt, bzw. gemalt wird immer nicht die F a r b e , sondern die R e s e r v e o d e r B e i z e . Zum Aufbringen der Reserven und Beizen dienten außer dem Pinsel und Griffeln auch Druckformen oder Modeln, Stempel aus Holz oder Metall, die das Muster in erhabenen Konturen enthalten. Werden diese Stempel mit Beizen bestrichen oder, wenn aus Metall, in heißes Wachs gedrückt, so entstehen beim Aufsetzen auf das Gewebe die Muster.

Die ältesten Druckformen dieser Art sind im Gräberfeld von A c h m i m P a n o p o l i s in Ägypten von R. Forrer<sup>2)</sup> aufgefunden worden; sie stammen voraussichtlich aus dem 7. Jahrhundert n. Chr. Die gleiche Fundstätte lieferte auch eine Anzahl von bedruckten Gewebestücken. Unter diesen, die etwa dem 4.—6. Jahrhundert n. Chr. angehören, finden sich auffallend wenige Stücke, die nach dem Krappverfahren oder mittels Wachtdruck hergestellt sind, dagegen zahlreiche in Öl f a r b e n d r u c k m a n i e r , d. h. die Pigmentfarben, Mineralfarben, wie Mennige, Rußschwarz u. a. m. werden mit Öl angerieben auf den Stoff aufgedrückt. Da Leinöl allmählich erhärtet, wird das Gewebe an den gemusterten Stellen hart und undurchlässig, auch tritt das Öl häufig an den Konturen aus und gibt zu häßlichen Rändern Anlaß. Der Ölfarbendruck steht also auf einer sehr viel niederen Stufe als die schon geschilderten indischen Verfahren. Nun stammt die oben erwähnte Notiz des Plinius aus dem 1. Jahrhundert n. Chr. Danach hätte das weit höher als Ölfarbendruck stehende Beizdruckfärbeverfahren in jener Zeit in Ägypten Ausübung gefunden. Nach der Ansicht von Forrer, Jenny-T r ü m p y u. a. ist diese Kunst mit

<sup>1)</sup> 35. Buch. Zitiert nach der in Jenny-Trümpy: „Handel und Industrie im Canton Glarus 1904“ gegebenen Übersetzung.

<sup>2)</sup> Vgl. R. Forrer: Die Zeugdrucke der byzantinischen, romanischen, gothischen und späteren Kunstepochen, Straßburg 1894. Die Kunst des Zeugdruckes, Straßburg 1898.

dem Einfall der Araber in Ägypten verloren gegangen. Es ist aber recht unwahrscheinlich, daß eine Haussindustrie, durch allmähliche Entwicklung zur Blüte gebracht, völlig verschwindet; vielleicht darf man eher mutmaßen, daß die bei den regen Handelsbeziehungen der Römerzeit glaubhafte gelegentliche Ausübung eines indischen Verfahrens in den Stürmen des Unterganges des römischen Weltreiches verschwindet, weil es niemals zum selbsterworbenen Erfahrungsschatz der Ägypter gehörte.

Die Ölfarbentechnik beherrscht das ganze Mittelalter; sie wird hauptsächlich für Tapeten angewendet. Die Tapeten oder Wandteppiche des frühen Mittelalters sind meist Gold- und Silberdrucke auf Leinen oder Seide. Sie charakterisieren sich als Nachahmungen kostbarer gold- und silbergestickter Gewebe sarazénischen oder byzantinischen Ursprungs. Für Bekleidungszwecke werden bedruckte Gewebe nur selten angewendet; nur da, wo es auf eine billige Nachahmung, auf leichte Waschbarkeit ankommt, wie sie bei den wertvollen Brokatgewändern eben nicht vorhanden war. So bestehen die liturgischen Gewänder der Priester zu Pestzeiten aus Geweben mit Ölfarben bedruckt. Da diese im Gegensatz zum eigentlichen Ornament waschbar sind, ist die Ansteckungsgefahr geringer.

Die älteste Beschreibung der Ölfarbentechnik stammt aus dem Anfang des 15. Jahrhunderts und findet sich im *Trattato della pittura* des Cennino Cennini. Eine weitere Beschreibung enthalten die Aufzeichnungen des Nonnenklosters zu St. Katharina in Nürnberg, die etwa um die Mitte des 15. Jahrhunderts niedergeschrieben worden sind. Wie sehr die Ölfarbendrucke Surrogate sind, ersieht man aus deutlichsten aus der Kostümgeschichte des 16. Jahrhunderts. Zu dieser Zeit, da in Deutschland großer Luxus herrschte, und Sammt und Seide selbst in Bürger- und Bauernkreisen im Gebrauche war, verschwand der Ölfarbendruck fast vollständig, da man die schönere buntgewebte Ware vorzog.

Im Anfang des 17. Jahrhunderts — 1608 — gelangten durch Vermittlung der holländischen Ostindienkompanie zum ersten Male indische bedruckte Kattune, chits, indiennes Zitze, wie man sie damals nannte, in das Abendland. Diese schön gemusterten Gewebe, echt in den Farben, dabei schmiegsam und porös, fanden so rasch Anklang, daß die Holländer nicht nur für ihre Rechnung von den Eingeborenen in Indien Druckwaren anfertigen ließen, sondern bald selbst Fabriken in Holland anlegten. Bleibt es immerhin auffällig, daß man im Abendland, trotz hoher Kultur in vielen Dingen, im Zeugdruck bei der Ölfarbentechnik stehen geblieben war, so muß doch auch betont werden, daß es an geeignetem Material für die indischen Verfahren fehlte, an der Baumwolle. Zwar gelangte die Baumwollspinnerei in Deutschland und der Schweiz im 13. Jahrhundert zu vorübergehender Blüte; im allgemeinen verfügte man aber doch nur über Wolle und Leinen. Wolle ist aber für das Beizdruckfärbeverfahren und für den Wachsdruck gar nicht geeignet, da auch diejenigen Stellen des Gewebes, die weiß bleiben sollen, sich sehr leicht während der Waschoperationen anfärbten. Außerdem kann in einer heißen

Waid- oder Waidindigoküpe nicht mit Wachsreserven gearbeitet werden, erst die Einführung des Indigos in größeren Massen gestattete die Anwendung reiner mäßig warmer Indigoküpen und damit des Wachsdrucks.

Sehr bald bildeten die Holländer die primitiven indischen Verfahren, die nur für Länder passen, denen der Begriff der Kostbarkeit der Zeit noch mangelt, weiter aus. Die Beizflüssigkeiten werden mit verdickenden Stoffen, Stärke u. a. m. aufgetragen. Da die Farben nun nicht mehr ausfließen, ist weitgehende Anwendung der Druckformen möglich. An Stelle des Alauns tritt die leichter basische Salze abspaltende arsenigsäure, später die essigsäure Tonerde. Die Wachsreserve wird von der Pfeifentonreserve ersetzt, da diese sich leichter mit Druckformen aufdrucken läßt als die nur heißflüssige unbequeme Wachsreserve. Diese Reserve bestand aus Gemischen von Pfeifenton, Kupfersalzen, Öl, Gummi und Stärke. Die Kupfersalze wirken oxydierend auf den reduzierten Indigofarbstoff; es schlägt sich auf der Reserve sofort eine Schicht von blauem Indigofarbstoff nieder, der eine Schutzschicht gegenüber weiterem Eindringen der Flüssigkeit in die Reserve bildet.

Trotz ängstlicher Geheimhaltung verbreiten sich die indisch-holländischen Zeugdruckverfahren sehr schnell. In Deutschland opferte Neuhofe in Augsburg um das Jahr 1690 sein Vermögen, um authentische Nachrichten aus Holland zu erlangen. Als dies schließlich gelang, fand er freilich in seinen Erfolgen reiche Entschädigung für alle Opfer. Dank seiner und Schüles Bemühungen schwangt sich Augsburg zum bedeutendsten Druckzentrum des 17. Jahrhunderts auf.

Aber auch in Frankreich und England findet der Zeugdruck günstigen Boden. Durch die ostindischen Kompanien dieser Länder kommen indische Vorbilder über die Grenze. In Frankreich hatte sich um die Gegend von Rouen eine vielversprechende Druckindustrie angesiedelt, als die in ihrem Erwerbe beeinträchtigten Wollen- und Seidenproduzenten und -industriellen Verbote der Einfuhr wie der Fabrikation durchsetzten. Das unheilvolle Edikt von Nantes vertrieb schließlich auch noch diejenigen Elemente, deren Tatkraft das Aufblühen der neuen Industrie zu danken war.

In England herrschten ähnliche Verhältnisse. Verbote hielten auch hier die Entwicklung des Baumwolddruckes zurück. Infolgedessen fanden aber Seiden- und Leinendruck ausgiebige Pflege. Eine Reihe wichtiger Erfindungen wurde auf englischem Boden gemacht. So die Entdeckung, daß sich Beizen mittels organischer Säuren ätzen lassen, indem das basische Beizsalz an den betroffenen Stellen in lösliches Salz übergeht beim nachherigen Ausfärbem und ein weißes Muster entsteht. Höchst eigenartig ist ferner das Golgasverfahren. Zwei Metallplatten sind in genau gleicher Weise mit Ausschnitten in Form des Musters versehen. Werden Gewebe zwischen solchen Platten stark eingepreßt und Farblösungen oder Ätzmittel durch die Ausschnitte auf das Gewebe gebracht, so wird dieses nur an den nicht gepreßten, also den Ausschnitten entsprechenden Stellen gefärbt oder geätzt. Wie man sieht eine ins

maschinelle übertragene Bandhana-Färbemethode. Neben den indischen Verfahren kam von der Schweiz her im 17. Jahrhundert eine weitere Drucktechnik auf. Werden wässrige Farblösungen mit Beizlösungen vermischt auf das Gewebe aufgedrückt, so erfolgt beim feucht-warmen Verhängen eine Verbindung von Beize und Farbe und eine leidlich echte Fixierung. Das bisher in zwei Operationen sich abspielende Druckverfahren: Aufdruck der Beize, Ausfärben des zur Fixierung der Beizen feucht verhängten Gewebes, wurde in einer Operation durchführbar. Da man die Gemische von Farbe und Beize zusammen direkt im Aufdruck auf dem Drucktisch, der Tafel, benutzte, sprach man von T a f e l - oder A p p l i k a t i o n s - v e r f a h r e n . Solche Tafelfarben waren z. B. S c h w a r z aus Blauholz auf Eisen oder Kupfersalzen, oder Galläpfelauszug mit Eisensalzen; G e l b Kreuzbeeren oder Gelbholz mit Alaun, R o t mit Rotholz oder Cochenille und Alaun, L i l a Blauholz mit Alaun, S ä c h s i s c h b l a u Indigodisulfosäure. Echter als Sächsischblau war das sogenannte Englischblau: Pinsel- oder Schilderblau. Um 1740 verwendete man in England ein altindisches Verfahren der Reduktion des Indigos mit Schwefelarsen oder Auripigment, indem man eine dicke Paste von derartig reduziertem Indigo mit Pinseln auf dem im übrigen fertig bedruckten Gewebe „einschilderte.“ Eine Verwendung des Reduktionsgemisches im C h a s s i s , dem Farbtrog der Drucker, war wegen der außerordentlich raschen Oxydation des Gemisches untnlich. Später ersetzte man — auch wieder in England — die Reduktion des Indigos mit dem giftigen Auri-pigment durch Reduktion mit Eisenvitriol und Kalk.

Nicht nur in bezug auf Ausbildung neuer Druckverfahren stand England im 18. Jahrhundert an der Spitze der Zeugdruck betreibenden Völker. In England versuchte man zuerst die maschinelle Ausgestaltung der neuen Industrie. Die Erfindung der Dampfmaschine, der mechanischen Baumwollspinnerei verbilligten die Baumwollgewebe derartig, daß für die Massenproduktion die Handdruckverfahren bald nicht mehr ausreichten. Aus den Maschinen zum Gaufrieren, Pressen der Sammete mag die W a l z e n d r u c k m a s c h i n e hervorgegangen sein. Während beim H a n d d r u c k oder P e r r o t i n e (Plancheplatten-) d r u c k e r h a b e n e Druckformen abwechselnd mit Farbe bestrichen und auf das Gewebe gepreßt werden, arbeitet die v e r t i e f t g r a v i e r t e Druckwalze kontinuierlich; durch die Speisewalzen wird andauernd Farbe zugeführt, der Überschuß an Farbe wird ununterbrochen durch das Rakelmesser abgestrichen, und fortlaufend wird die Gewebehahn bedruckt. Ein Fortschritt von ungeheurer Bedeutung. England ist fortan das Land der Massenfabrikation. Wenn auch auf dem Kontinent der Walzendruck bald eingeführt wird, ist die Tendenz daselbst mehr auf Ersinnung neuer Muster und Farben gerichtet als auf Herstellung von Dutzendware. Wie in Frankreich unter der Regierung L u d w i g s XVI. bedruckte Kattune Mode werden, wie der Schweizer O b e r k a m p f in J o u y b e i P a r i s eine Zeitlang die führende Rolle in der Zeugdruckindustrie spielt, wie die

Koloristen der M ü h l h ä u s e r Gegend bald mit ihm wetteifern und nach der Einnahme von P a r i s und der Einäscherung der Fabrik in J o u y M ü h l h a u s e n das Erbe antritt, das alles in seinen hochinteressanten Einzelheiten zu schildern, würde hier zu weit führen.

Aus der Weiterentwicklung der Zeugdruck-industrie, die mit der Entwicklung der chemischen Wissenschaft parallel geht, seien nur noch einzelne hervorragende Neuerungen herausgegriffen.

Ende des 18. Jahrhunderts hatte man in England beobachtet, daß die Farben auf Wolle sich besser fixieren, wenn die bedruckten Gewebe in Tücher eingehüllt, heißen Wasserdämpfen ausgesetzt werden, indem die Farbe mehr ins Innere des Gewebes eindringt. Die gleiche Erfahrung machte man an baumwollenen Geweben; an Stelle der Tafelfarben treten die D a m p f f a r b e n .

Eine hervorragende Leistung des Anfang des 19. Jahrhunderts war ferner die Weißätze türkischrot gefärbter Gewebe. Es wurde bei Besprechung altindischer Verfahren erwähnt, daß man noch im 19. Jahrhundert weiße Muster auf türkischrotem Grunde entweder aus Indien importiert oder nach dem Bandhanaverfahren hergestellt habe. H o r a c e K o e c h l i n in M ü h l h a u s e n fand 1820 ein Verfahren, diese echteste aller Farben weiß zu ätzen. K o e c h l i n druckte Zitronensäure auf und zog nach dem Trocknen das Gewebe durch eine alkalische Chlorkalkbrühe, die „c u v e d é - c o l o r a n t e“. Das lokal durch Zitronensäure entwickelte Chlor zerstörte das Rot, man erhielt weiße Ätzeffekte. Wurden der Zitronensäure chlorbeständige Farben wie Berliner Blau und Chromgelb beigefügt, so ließen sich farbige Ätzeffekte erreichen.

Es hat sehr lange gedauert, bis zum Jahre 1883, bis man die schwierige cuve décolorante durch eine andere Ätzmethode ersetzen lernte, die vor allem die Anwendung eines gegen alkalische Seifenlösungen beständigeren Blaus als Berliner Blau es ist, gestattete. Man hatte beobachtet, daß starke Alkalien das Türkischrot zerstören, man wußte ferner, daß mit Alkali und Traubenzucker Indigo reduziert werden kann. Mit Hilfe dieser beiden Beobachtungen schufen S c h l i e f e r & B a u m in Elberfeld ihr berühmtes I n d i g o - g l u k o s e - D r u c k v e r f a h r e n und den ebenso wichtigen B l a u r o t a r t i k e l . Wird ein Gewebe mit Traubenzucker imprägniert getrocknet und dann mit einem Gemisch von Indigo und Natronlauge bedruckt, so kann man durch Einwirkung l u f t f r e i e n D a m p f e s ) eine lokale Reduktion des Indigofarbstoffes hervorrufen. Der reduzierte Indigo, das Indigeweiß, wird vom Dampf gelöst und dringt in das Innere der Faser. An der Atmosphäre oder im lufthaltigen Wasser findet sehr rasch wieder Oxydation statt, der blaue Farbstoff scheidet sich nunmehr aber nicht nur auf, sondern auch in der Faser ab und ist also sehr echt fixiert. Wird die Alkali-Indigmischung

3) Für das Laboratorium ist der von B i n z in seiner „Verwendung der wichtigeren organischen Farbstoffe“ Bonn 1905 angegebene Dämpfer, insbesondere in verzинntem Kupfer ausgeführt, sehr empfehlenswert.

auf einen türkischroten, mit Traubenzucker präparierten Stoff gedruckt, so wird der Türkischrotlack in lösliche Körper übergeführt, an seine Stelle tritt das Indigoblau. Bemerkt sei noch, daß man in neuerer Zeit es vorzieht, das Verfahren umzukehren, also dem Indigoaufdruck erst das Ausfärben in Alizarinrot (Türkischrot) folgen läßt.

Handelt es sich um zarte feine Muster, die weiß auf blauem Grunde erscheinen sollen, so ist es unvorteilhaft, den blauen Grund zu drucken, man wird lieber das Muster herausätzen. Beim Indigo, diesem äußerst echten Blaufarbstoff, gelang dies durch die Chromatätze. Wird ein Alkalichromat auf indigblaues Gewebe aufgedrückt, getrocknet und das Gewebe nun durch ein Gemisch von heißer Schwefelsäure und Oxalsäure gezogen, so wird der Indigofarbstoff zerstört; ein weißes Muster auf blauem Grunde erscheint.

Gaben die Fortschritte der chemischen Wissenschaft fortwährend Anlaß zu einer Fülle von wertvollen und interessanten Zeugdruckmethoden mittels der altbekannten Pflanzen- und Tierfarben, so verursacht die Einführung der künstlichen Teerfarben eine vollständige Umwälzung auf dem Gebiete des Zeugdrucks. Es ist hier nicht möglich, die vielseitige Anwendung, die basische Farben und später die Salzfarben im Zeugdruck fanden, zu schildern. Neben den Teerfarben wurden allmählich aber auch einzelne Zwischenprodukte, Ausgangsmaterialien für diese Farben, von Bedeutung für die Koloristik.

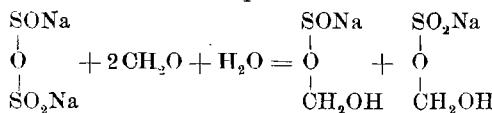
Die Entdeckung von Lightfoot, daß Anilinsalze unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln grüne bis schwarze Farben geben, ermöglichte es, ein sehr echtes Schwarz, echter als die bis dahin verwendeten Blauholz- und Gallapfelschwarz, als Zeugdruckfarbe zu erzeugen. Wird ein Anilinsalz mit chlorsaurem Salz unter Zusatz gewisser Stoffe wie Schwefelkupfer, Vanadoverbindungen u. a. m. auf die Faser gebracht, so entwickelt sich durch Erwärmen in feuchter Luft die schwarze Farbe. Ein Verfahren, das Anilinschwarz weiß oder farbig zu mustern, erfand Prudhomme. Anilinschwarz braucht zu seiner Entstehung Mineralsäure. Wird die Mineralsäure abgestumpft, so kann sich auch kein Schwarz entwickeln. Prudhomme bedruckte nun ein weißes Gewebe mit einer Reserve aus alkalisch reagierenden Stoffen, Natriumacetat, Natriumsulfit, Natronlauge, Tonerdenatrium, nachdem das Gewebe zuvor mit einer Lösung von Anilinsalz, chlorsaurem Natrium und Ferrocyanikalium imprägniert worden war. Aus Anilinsalz und Ferrocyanikalium entsteht ferrocyanwasserstoffsaures Anilin, dieses entwickelt in Verbindung mit chlorsaurem Natrium bei mäßigen Temperaturen nur sehr langsam den schwarzen Farbstoff. Momentan aber entsteht dieser, wenn ein so behandeltes Gewebe dem strömenden Wasserdampf ausgesetzt wird. Durch dieses Verfahren ist es also möglich, auf schwarzem Grunde weiße oder farbige Muster zu erzeugen. An der Ausarbeitung des Anilinschwarzes für Zeugdrucke und Färberei haben sich zahlreiche Forscher beteiligt, insbesondere an dem Problem, ein völlig unvergrünliches Schwarz herzustellen; ich nenne hier nur Namen wie Kertesz

von der Firma Cassella & Co.; Kallab vom Hause K. Oehler.

In dem Bestreben, die Farben auf und in der Faser erst zu erzeugen, sie dadurch noch fester zu fixieren, als es durch Aufbringen der fertigen Farbe möglich ist, hat man außer dem Anilin noch weitere Zwischenprodukte der Teerfarbenindustrie angewendet. Die einfache Reaktion der Bildung von Azofarbstoffen aus Diazoverbindung und Phenol oder Amin ist nicht nur in der Farbenfabrik, sondern auf der Faser durch den Färber oder Zeugdrucker bewerkstelligt worden. Seit etwa 10—15 Jahren haben sich, vorzugsweise dank der Bemühungen der Höchster Farbwerke, die sogenannten „Eisfarben“ in den Zeugdruckereien eingeführt. Nachdem das Gewebe mit einer alkalischen Auflösung von  $\beta$ -Naphthol durchtränkt und getrocknet ist, wird es durch eine Diazolösung gezogen. Vorzugsweise sind die Diazolösungen aus p-Nitranilin,  $\alpha$ -Naphtylamin, daneben noch u. a. Dianisidin für die Erzeugung von Rot, Bordeaux und Blau im Gebrauch. Diese Farben haben den Vorteil, ganz unlöslich, sehr licht und waschecht und sehr billig zu sein. Sie haben infolgedessen weitgehendste Anwendung gefunden. So sollen vom p-Nitranilin jährlich über 1 Million kg für Diazotierungszwecke verbraucht werden.

Die Diazolösungen lassen sich nach Zusatz geeigneter Verdickungsmittel wie Tragant u. dgl. im dicksten Druck benutzen. Immerhin ist es, abgesehen von der großen Zersetzungsfähigkeit der Druckfarbe, unter Umständen vorteilhaft, die Muster nicht im direkten Druck, sondern durch Reservieren oder Ätzen zu erzeugen. Erstes gelingt verhältnismäßig zufriedenstellend mit Zinnsalz oder Kaliumsulfit. Letzteres, das Ätzen, zu ermöglichen, hat dagegen ungeheure Schwierigkeiten gemacht, da die Eisfarben gegen Reduktionsmittel äußerst beständige Körper sind. Eine große Zahl von Vorschlägen ist gemacht worden, unter denen die Schmidtsche Zinnsalzätze, das Azorangeant der Höchster Farbwerke, bestehend aus Zinnsalz, Acetin und zitronensaurem Ammonium, genannt sei. Die endliche Lösung des Problems gelang mit Hilfe der Hydrosulfite. Von der Indigofärberei her kannte man die mächtige Reduktionskraft des Natriumhydrosulfits, der Verbindung von der Formel  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , wie sie von Berthsen und seinen Mitarbeitern endgültig festgelegt worden ist. Man hatte nun bald nach Einführung des Hydrosulfits in die Färbetechnik versucht, die Komponenten dieses Reduktionsmittels, Zinkstaub und Natriumbisulfit, im Gemisch zwecks Ätzen der Eisfarben aufzudrucken. Aber abgesehen davon, daß der Zinkstaub sich in die Gravüre der Druckwalze setzt und das Drucken schwierig und ungleichmäßig macht, ist die Haltbarkeit dieser Druckfarbe sehr mangelhaft. Auch das festo Hydrosulfit, wie es die Badische Anilin- und Soda-Fabrik schon vor einer Reihe von Jahren in den Handel brachte, war noch zu unbeständig, und die Ätzwirkung ließ zu wünschen übrig. Im Jahre 1901 empfohlen nun die Höchster Farbwerke einen Zusatz von Formaldehyd zur Zinkstaub-Natriumbisulfit-Ätzfarbe zur

Erhöhung der Haltbarkeit. Man dachte zunächst wohl daran, die Beständigkeit des Bisulfits durch Bildung eines Additionsproduktes zu erhöhen. Im Jahre 1902 fanden nun aber fast gleichzeitig die Chemiker der Zündelschen Kattunmanufaktur: Baumann, Frossard, Thesmar und Schwarzer einerseits, Kurz in Darneval bei Rouen andererseits, daß die Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Natriumhydrosulfit eine hervorragende Ätzwirkung mit guter Haltbarkeit vereinen. Derartige Produkte sind in der Folge unter dem Namen Hydrosulfit NF von den Höchster Farbwerken, als Hyraldit C von der Firma Leopold Cassella & Co. in den Handel gebracht. Diese neuen Ätzmittel vermochten das Pararot, ( $\alpha$ -Nitranilin +  $\beta$ -Naphthol) rein weiß zu ätzen, dagegen gelang es zunächst nicht, auch das Eisbordeaux ( $\alpha$ -Naphtylamin- $\beta$ -naphtol) völlig weiß zu ätzen. Die Studien der Zündelschen Chemiker sowie die von Bernthsen und seinen Mitarbeitern, Bazzani, Dehnel, Reinking, Labhardt, durchgeföhrten Untersuchungen brachten nun die Erkenntnis, daß sich das Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Natriumhydrosulfit in zwei Verbindungen, schon durch fraktionierte Kristallisation in oxy-methylschwefligsaures Natrium und formaldehydsulfoxylsaures Natrium — ich folge hier der Bernthsenschen Nomenklatur — spalten läßt.



Den Chemikern der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ist auch die technische Isolierung des formaldehydsulfoxylsauren Natriums gelungen. Die genannte Firma bringt es unter dem Namen Rongalid C in den Handel. Mit diesem Präparat sowie mit einigen inzwischen ebenfalls konzentrierten Marken von Hydrosulfit NF und Hyraldit ist man imstande, auch das  $\alpha$ -Naphtylaminbordeaux rein weiß zu ätzen, wie dies an der von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik freundlichst zur Verfügung gestellten prächtigen Sammlung von Ätzeffekten auf Eisfarbengrund zu sehen ist.<sup>4)</sup> Natürlich hat man bald versucht, neben weißen Ätzeffekten auch farbige herzustellen. Bei der Verwendung basischer Farben begegnete man zunächst dem Übelstand, daß die basische Farbe aus Farbstoff und Tannin eines Zusatzes von Säure bedarf, damit nicht vorzeitig Lackbildung eintritt. Säure aber verträgt wiederum die Formaldehydhydrosulfitätze nicht. Die Zündelschen Chemiker haben im Phenol, Jeanmaire im Anilin geeignete Stoffe gefunden, um die Tanninlackbildung zu verhüten und den basischen Farbstoff in Lösung zu halten.

<sup>4)</sup> Es sind übrigens nach neuerlichen Veröffentlichungen (vgl. Z.-Farben u. Textilindustrie 4, 554, 559 [1900]) Zusätze von alkalischem Eisen- salz oder Eisensalz und Natriumnitrit erforderlich, wie dies bereits Kertesz in der Diskussion zu diesem Vortrag hervorgehoben hat. C. S.

Die Hydrosulfitäten sind weiterhin noch für das Gebiet des Wolldruckes von außerordentlicher Bedeutung geworden, freilich hat man noch mit Schwierigkeiten zu kämpfen, da die Wollfaser die Reduktionsprodukte der Farbstoffe hartnäckig zurückhält, so daß sich unter Umständen die Farben zurückbilden. Durch Zusatz von Zinkoxyd schönt man vorderhand das Weiß.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß mittels des Hydrosulfits das Haus Cassella & Co. in Frankfurt a. Main das schwierige Problem des direkten Druckes der sehr echten, für Kupferwalzen aber wegen des bisher zum Lösen notwendigen Schwefelnatriums gefährlichen Schwefelfarben wesentlich gefördert hat.

## Über verschiedene Ersatzstoffe der natürlichen Seide.

Nach R. BERNARD.

Der Moniteur scientifique (1905, 321) bringt nachstehende übersichtliche Zusammenstellung:

1. Die Chardonnetseide. Der Chardonnetischen Verbesserung seines Verfahrens durch Anwendung wasserhaltiger Nitrozellulose haben auch andere Erfinder einiges nachgetragen, so Dugue (amerik. Pat. 699 155), der feuchte Nitrozellulose bei 25—30° trocknete und ein Produkt mit 6—10% Wassergehalt erzielt, ferner Stoerk (engl. Pat. 26 982/1902), der mit einem solchen von 12—20% arbeitet. Andere machten es sich zur Aufgabe, die Stabilität der Nitrozellulose zu erhöhen; Schulz (D. R. P. 133 954) erhitzt sie zu diesem Zweck mit Wasser unter einem Druck von 3 Atm., Selwig (D. R. P. 150 319) behandelt sie in einer Zentrifuge mit überhitztem Wasserdampf, Dugue (amerik. Pat. 699 155) wendet Natronlauge an. Die Société anonyme de Droogenbosch schließlich (engl. Pat. 5076/1901) erreicht den Zweck durch Waschen des Pyroxylins mit Ammoniak und Trocknen mit heißer, ammoniakalischer Luft.

Vielfache Bestrebungen sind darauf gerichtet worden, die Spinnbarkeit des Kolloids durch Verminderung seiner Viskosität zu erhöhen. Lehner (D. R. P. 82 555) erreicht diesen Zweck durch Zusatz von konz. Schwefelsäure oder Salzsäure, Chardonnet durch einen solchen von Aldehyd, Äthylschwefelsäure oder Aluminiumchlorid, Bonnard mit Kopalharzlösung in Rizinusöl (franz. Pat. 315 052), Sénechal de la Grange (schweiz. Pat. 22 680) mit Kautschuklösung und Zinnochlorür. Duquesnoy (D. R. P. 135 316) löst Nitrozellulose in Aceton, Essigsäure und Amylalkohol, Strehlenert (engl. Pat. 22 540/1896) vermindert die Hydroskopizität der Faser durch Zusatz von Benzaldehyd, Formaldehyd oder Paraldehyd usw.

Die neueren Fortschritte im Denitrieren röhren her von Richter (D. R. P. 125 392 und 139 899), der eine Lösung von Kupferoxydulhydrat in Ammoniak mit oder ohne Zusatz von metallischem Kupfer oder auch eine solche von Kupferchlorür