

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXV. Jahrgang.

Heft 82.

9. August 1912.

### Die Entwicklung der Kattundruckerei seit der Erfindung der künstlichen Farbstoffe<sup>1</sup>).

Von E. NOELTING, Mülhausen i. E.

(Eingeg. 14. 5. 1912.)

Fast alle Industrien haben sich in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts in großartiger Weise entwickelt, und manche haben in dieser kurzen Spanne Zeit größere Fortschritte gemacht als in vielen Jahrhunderten vorher. Ganz besonders ist dies bei den Tinktorialindustrien der Fall, welche durch die Erfindung der künstlichen Farbstoffe in ganz neue Bahnen gelenkt worden sind. Färbungen von bisher ungeahnter Reinheit und Schönheit sind erhalten worden, und alle früher bekannten Töne hat man billiger und besser herzustellen gelernt. Daß die mit zweckmäßig gewählten künstlichen Farbstoffen hergestellten Färbungen denen mit den natürlichen Produkten erhaltenen an Echtheit nicht nachstehen, sondern sie zum Teil sogar in dieser Richtung bei weitem übertreffen, wird jetzt wohl kaum mehr bestritten. Zweck meines heutigen Vortrages kann es nicht sein, den Einfluß der Erfindung der synthetischen Farbstoffe auf das Gesamtgebiet der Färbereiindustrien zu studieren, sondern ich will mich auf das Gebiet des Kattundruckes, des Bedruckens baumwollener Gewebe, beschränken.

Es ist leicht, sich ein genaues Bild von dem Zustande dieser Industrie zur Zeit der Entdeckung der künstlichen Farbstoffe (1856—1860) zu machen, denn in den Jahren 1846 bzw. 1869, also kurz vor und nach diesem Zeitpunkte, sind zwei vorzügliche Werke über den Zeugdruck erschienen. Es sind dies:

„Traité théorique et pratique de l'impression des tissus“ von J. Persoz und

„Traité des matières colorantes“ von P. Schuetzenberger.

Das letztere Werk ist auch in deutscher Übersetzung in den Jahren 1868—1870 erschienen. Außerdem ist es mir vergönnt gewesen, mit einer größeren Anzahl von Veteranen des Zeugdrucks persönliche Beziehungen zu pflegen und aus ihrem Munde manche interessante Einzelheiten zu vernehmen, und seit 40 Jahren endlich habe ich die Entwicklung dieser Industrie miterlebt.

Es war nämlich im Jahre 1872, daß ich als Student des Polytechnikums in Zürich mit einem

dortigen Kattundrucker bekannt wurde und alsdann und in den folgenden Jahren häufig in sein Etablissement kam. Im Jahre 1875 machten wir als Studierende unter Führung von E. Kopp einen Ausflug nach Mülhausen, und wir wurden dort in liebenswürdiger Weise in den Druckereien empfangen. Von 1880 ab endlich hat mir meine Stellung an der Chemieschule in Mülhausen erlaubt, die Metamorphosen dieser schnell sich verändernden Industrie zu verfolgen.

Es sei mir zunächst gestattet, Ihnen vorzuführen, was der Standpunkt des Zeugdrucks um das Jahr 1860 zur Zeit der Entdeckung des Fuchsins und seiner Abkömmlinge war.

#### Verschiedene Druckmethoden.

Die drei typischen Druckmethoden, der direkte Druck, der Reservedruck und der Ätzdruck, waren in ihren Prinzipien bereits bekannt, aber die Anzahl der Materialien, mit denen man operieren konnte, war eine sehr beschränkte im Vergleich zu der enormen Zahl derjenigen, die seither dazu gekommen sind.

Der direkte Druck besteht darin, daß man einen verdickten Farbstoff (um das Fließen zu verhindern) je nach Umständen mit oder ohne Beize auf den weißen Stoff aufdrückt und nachher in passender Weise fixiert. Das Fixieren geschieht meistens durch Dämpfen (Dampffarben), zuweilen aber auch durch einfaches Verhängen in mehr oder weniger erwärmer, feuchter oder trockener Luft oder durch Passieren durch gewisse Bäder (Hängefarben, Applikationsfarben). Im Prinzip ist es gleichgültig, ob man einen anorganischen oder organischen, einen natürlichen oder künstlichen Farbstoff anwendet; nur die Arbeitsweise ist verschieden, je nach Umständen. In früheren Zeiten, als man es noch nicht verstand, aus den Hölzern, Wurzeln usw. die reinen Farbstoffe zu isolieren, mußte man in der Weise verfahren, daß man zunächst die Beize aufdrückte und befestigte und nachher in dem wässrigen Auszug des Farbmaterials ausfärbte. Diese Methode ist auch noch in manchen Fällen gebräuchlich und findet auch bei künstlichen Farbstoffen Verwendung.

Nach dem Drucken und Befestigen wird das Verdickungsmittel meist von dem Stoff heruntergewaschen. Nur bei den unlöslichen gefärbten Körpern (Pigmenten, Lacken), die keine Affinität für die Gespinstfasern besitzen, und die mit Albumin, Casein, Kleber, Leim oder Firnissen gedruckt werden, verbleibt das Verdickungsmittel, das nebenbei Befestigungsmittel ist, auf dem Gewebe.

Die gleichzeitige Bildung und Befestigung eines Farbstoffes findet auch häufig statt. Druckt

<sup>1</sup>) Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung am 1./6. 1912.

man z. B. auf einen mit Naphthol präparierten Stoff eine verdickte Lösung von diazotiertem Paranitranilin, so entsteht momentan der Azofarbstoff, der sich in unlöslicher Form in den Poren des Gewebes niederschlägt und dem Waschen und Seifen widersteht. Anilinschwarz ist fertig gebildet vollkommen unlöslich und kann nur durch Albumin oder Casein befestigt werden. Man kann es aber auch direkt auf dem Gewebe erzeugen, indem man Anilin und ein Oxydationsmittel aufdrückt, unter Umständen, unter denen sie in der Druckfarbe noch nicht aufeinander einwirken, und hierauf durch Erwärmen oder Dämpfen die Bildung des unlöslichen Farbstoffes zustande bringt. Weitere Beispiele sind: Nitrosoblau, Paraminbraun, Nitrosoresorcinbraun, auf die wir später zurückkommen werden.

Diese direkte Erzeugung an und für sich unlöslicher Farbstoffe auf der Faser hat sowohl im Druck wie auch in der Färberei eine große Bedeutung erlangt. Der direkte Druck kann nicht nur auf weißer, sondern auch auf gefärbter Ware ausgeführt werden. In letzterem Falle werden die Töne natürlich durch die Farbe des Bodens beeinflußt, wenig, wenn derselbe hell, mehr oder weniger stark, wenn derselbe dunkel ist. Ein Gelb z. B. auf Indigo oder Türkischrot aufgedruckt, wird Grün bzw. Orange erzeugen. Diese Beeinflussung findet nicht statt, wenn man der aufzudruckenden Farbe ein Agens zufügt, welches die Grund- oder Bodenfarbe zerstört, zu derselben Zeit, in der sich der aufgedruckte Farbstoff fixiert. Wir kommen später darauf zurück (Buntätzdruck). Das Gelb erscheint dann wirklich als Gelb auf dem Indigo bzw. Türkischrotgrunde.

Die durch den direkten Druck erhaltenen Waren sind stets auf der Rückseite wenig gefärbt, nur bei ganz dünnen Stoffen dringt die Druckfarbe vollkommen durch. Zuweilen werden Stoffe auch zweiseitig, entweder mit dem gleichen oder mit verschiedenen Mustern bedruckt. (Sog. Réversibles; zweiseitiger Druck oder double face.) Die beiden Drucke können hintereinander erfolgen oder gleichzeitig auf besonders eingerichteten Druckmaschinen.

Das Reservieren besteht darin, daß man auf den Stoff eine Substanz aufdrückt, welche beim nachherigen Ausfärben oder Überdrucken die Befestigung bzw. die Bildung des Farbstoffes verhindert. Die Reserven oder Schutzpappen wirken entweder mechanisch oder chemisch oder gleichzeitig mechanisch und chemisch. Rein mechanische Reserven finden bei dem javanesischen Battikdruck Verwendung. Der Stoff wird mit einem geschmolzenen Harz oder mit einer Auflösung von Harz in Terpentinöl bedruckt bzw. bemalt, dann ausgefärbt, z. B. in der Indigoküpe, und nun durch heiße Lauge von dem Harz befreit. An den mit der Reserve bedruckten Stellen hat die Färbelösigkeit nicht eindringen können, und dieselben sind demnach weiß geblieben. Diese Stellen können natürlich nachher mit anderen Farben bedruckt werden. Derartige Harzreserven werden auch in Europa jetzt noch im Seidendruck verwendet und nach dem Färben mit Benzin abgezogen (réserves grasses). Die in Europa angewandten Indigoreserven, welche aus Stärkekleister, Talg, Pfeifenerde oder Kaolin, Bleisulfat usw. und einem Oxydationsmittel, wie Kupfer oder früher auch Quecksilbersalz 1. estehen, wirken gleichzeitig mechanisch durch das Fett und die Mineral-

substanz, die das Eindringen des Leukoindigotins verhindern, und chemisch, indem sie dasselbe auf ihrer Oberfläche zu unlöslichem Indigoxydieren, welches beim Waschen abfällt. Rein chemische Reserven endlich sind die Alkalien, sowie die Salze schwacher Säuren, wie Acetate, und Reduktionsmittel unter Anilinschwarz oder Paraminbraun, welche die Oxydation des Anilins verhindern, die Zinnsalze auf Naphtholstoff, die die Diazoverbindungen zersetzen und ihre Kupplung mit dem Naphthol hintertreiben, Citronensäure unter Aluminium, Eisen- und Chrombeizen, die der Fixierung der betreffenden Metallocoxyde durch Bildung löslicher organischer Salze entgegenwirken.

Das Ätzen endlich beruht darauf, daß man auf den mit Farbstoffen oder einer Beize vorgefärbten Stoffen eine Substanz aufdrückt, welche dieselben zerstört bzw. in eine lösliche Form überführt, in der sie beim nachherigen Waschen vom Gewebe wieder abgezogen werden. Die bedruckten Stellen erscheinen alsdann weiß. Hat das Ätzen auf der Beize stattgefunden, so nehmen die geätzten Stellen beim nachherigen Färben keinen Farbstoff an. Das Ätzen kann auch auf unentwickelten Farbstoff, Anilinschwarz, Paraminbraun, Nitrosoblaupräparation oder auf ungedämpften Beizfarben ausgeführt werden. Setzt man der Weißätze einen unter den Umständen der Ätzung sich befestigenden und gegen die Ätze widerstandsfähigen Farbstoff hinzu, so erhält man Buntätzten.

Der Ätz- und Reserveartikel hat sich seit der Erfindung der künstlichen Farbstoffe in außerordentlich großem Maße entwickelt. Die nach dem Ätz- und Reserveverfahren erhaltenen Artikel sind beiderseitig gefärbt. Man kann aber auch nur einseitig gefärbte Ware erhalten, wenn man mit der Druckwalze (Picotwalze) nach dem direkten Druckverfahren einseitig gleichmäßig bedruckte Stoffe dem Reserve- oder Ätzprozesse unterwirft.

Als Ätzreserven endlich bezeichnet man solche Präparate, die auf einem gefärbten Stoffe Ätzungen, weiß oder bunt, hervorrufen und gleichzeitig unter einem hierauf folgenden Überdruck Reserven bilden. Drückt man z. B. Rongalitäte auf einen Azofarbenboden und überdrückt mit Anilinschwarz, Paraminbraun, Nitrosoblau o. d. so bildet die Rongalitäte, vorausgesetzt, daß sie stark genug war, Reserve unter diesem Überdruck, d. h. sie verhindert die Entwicklung des Schwarz, Braun oder Blau an den Stellen, wo diese Farben auf sie fallen. Kaustisches Alkali als Ätze auf einen Tanninboden gedrückt, reserviert gleichzeitig überdrücktes Anilinschwarz. Ebenso kann Anilinschwarz durch Rongalitäten auf Indigo, durch alkalische Ätzen auf Türkischrot abgestoßen werden. Drückt man auf einen Azofarbengrund z. B. Pararot, Citronensäure und überdrückt dann (in derselben Operation) mit Rongalitäte, so wird letztere an den Stellen, wo sie mit Citronensäure in Berührung kommt, zersetzt und die betreffenden Stellen bleiben dann ungeätzt, also rot.

Durch Aufdruck von Ammoniumsalzen auf Tannin-Antimongrund und Überdruck einer alkalischen Ätze wird an den Stellen, wo diese auf das Ammoniumsalz fällt, das Alkali neutralisiert, und die Tanninbeize bleibt erhalten.

## Mineralfarben.

Auf dem Gebiete der Mineralfarben ist eigentlich nichts Hervorragendes geleistet worden. Immerhin sind einige interessante Neuerungen zu verzeichnen. Zu den mit Albumin bzw. Casein oder Firnis befestigten Metallen oder Metallegierungen, von denen früher nur Zinn und Kupfer in Betracht kamen, haben sich das Aluminium und seine Bronzen hinzugesellt. Als besserer Ersatz für das Rußschwarz ist das Acetylenschwarz, durch elektrische Zersetzung des Acetylen unter starkem Druck erhalten, empfohlen worden. Ob es sich aber eingeführt hat, ist zweifelhaft; im übrigen ist auch die Verwendung des Rußschwarz nur gering.

Neben dem blauen Ultramarin kommen seit Anfang der 70er Jahre auch violette, grüne, gelbe und rosa Marken in den Handel. Nur die violetten haben eine gewisse Anwendung gefunden.

Für den Albumindruck kommen weiter noch in Betracht: Chromgelb und Chromorange, Guignets Grün, Zinnober, Eisenocker und Berlinerblau; alle diese Produkte fanden schon vor 1860 Verwendung, und zu diesen sind keine neuen hinzugekommen.

Von organischen Lacken kamen seinerzeit als Albuminfarben nur Cochenille-Carmine, Blauholz und Krappackle in Anwendung. Diese sind jetzt ziemlich vollkommen verdrängt, dagegen werden Anilinschwarz in Substanz, künstliche Alizarinfarbenlacke und ganz besonders unsulfonierte Azo-farben und unlösliche Barium, Calcium und Aluminiumsalze löslicher Azo-farbstoffe und Phthaleine in nicht unerheblichem Maße verwendet. unlösliche Mineralfarben können nicht nur durch plastische Verdickungsmittel fixiert werden; man kann sie auch durch chemische Prozesse auf dem Gewebe selbst erzeugen. Eisenhydroxyd (Chamois), Chromhydroxyd, Chromgelb und Chromorange, Berlinerblau, Mangansuperoxydhydrat werden in dieser Weise sowohl im Druck wie in der Glattfärherei gebildet. Vielfach werden die auf diese Weise früher erhaltenen Töne jetzt mittels künstlicher Farbstoffe hergestellt. So ist z. B. das Manganbister durch Paraminbraun, nuanciert mit Fuscamin bzw. braune Azo-farbstoffe vollständig ersetzt worden; Berlinerblau wird wenig mehr gefärbt, aber Eisenchamois wird immer noch hergestellt, und durch gleichzeitiges Niederschlagen der Oxyde des Chroms und des Eisens werden sehr echte Khakitöne erhalten.

## Substantive Farbstoffe.

Von substantiven Farbstoffen, d. h. von solchen, die sich auf der Baumwollfaser ohne Vermittlung einer Beize fixieren lassen, kannte man nur drei, nämlich Safflor, Rocou oder Orléans und Curcuma, welche rote, orangene bzw. gelbe Töne ergaben. Diese wurden nur zum Glattfärben oder zum Überfärben bzw. Überplatschen gedruckter Ware benutzt, kamen aber für den Druck selbst kaum zur Anwendung. Wegen ihres hohen Preises einerseits, andererseits wegen ihrer Unechtheit, hat man diese jetzt längst verlassen. Heutzutage ist die Zahl der substantiven Baumwollfarbstoffe sehr groß. Sie gehören hauptsächlich zu der Gruppe der Azo-körper, der Schwefelfarben und der Kupenfarbstoffe, wie wir später noch ausführlich erörtern werden.

## Metallbeizen.

Zu den vor 1860 als Beizen dienenden Metallen, wie Aluminium, Eisen, Chrom, Zinn und Kupfer, sind eigentlich keine neuen hinzugekommen. Zink, Nickel, Kobalt, Blei, Titan, Wolfram, Vanadium finden in einzelnen seltenen Fällen eine ganz geringe Verwendung, aber zu wirklicher Bedeutung ist kein neues Metall gelangt. Wissenschaftlich sind die meisten Metalle in bezug auf ihre Beizfähigkeit von Scheurer und Brylinski studiert worden; interessante Untersuchungen über Doppelbeizen wurden von Horace Koechlin und Prud'homme ausgeführt. Die Chrombeizen, die schon von Persoz erwähnt wurden, die aber bis zu den 70er Jahren eine nur untergeordnete Rolle spielten, sind zu immer größerer Bedeutung gelangt und sind jetzt von allen die bei weitem wichtigsten geworden. Fast alle künstlichen Beizenfarbstoffe geben auf Chrom bessere, d. h. echtere Lacke als auf Aluminium oder Eisen.

Wenn nun auch keine neuen Metalle in die Beizerei eingeführt worden sind, so ist andererseits eine ganze Anzahl neuer Verbindungen der bekannten Metalle in Anwendung gebracht worden; so haben sich z. B. neben den Acetaten die Formiate, Bisulfite und Sulfocyanate eingebürgert. Besonders das Aluminiumsulfocyanat hat für Alizarindampfrot eine große Bedeutung erlangt, da es die Rakeln weniger angreift als das Acetat und außerdem die Fixierung des ev. in der Druckfarbe enthaltenen Eisens verhindert. Auch Ferrosulfocyanat hat für einzelne Dampffarben z. B. Nitrosonaphthol, und Dinitrosoreorcincgrün Anwendung gefunden, während das Chromsulfocyanat vor dem Acetat eigentlich keine Vorteile zu haben scheint. Zum Unibeizen finden Aluminium- und Chrombisulfit Verwendung, da sie durch Trocknen in der Hotflue und kurzes Dämpfen das Metalloxyd an die Faser abgeben. Chromacetat, welches für Druckfarben ausgezeichnete Dienste leistet, ist für die Unibeizerei wenig geeignet.

Für diese kommt neben dem basischen Chromsulfat  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{OH}_2$  vor allem noch die alkalische Chrombeize von Horace Koechlin, eine Lösung von Chromhydroxyd in Natronlauge in Verwendung. Beim Liegenlassen der damit behandelten Ware während einiger Stunden tritt Spaltung der losen Verbindung und Fixierung des Chromoxyds auf der Faser ein. Ätzungen auf allen diesen Beizen können mittels Citronensäure, ev. unter Zusatz von sauren Alkalisulfaten, erhalten werden. Der so geätzte Chrombeizartikel, ausgefärbt mit künstlichen Farbstoffen, die als Chromlacke echt sind, hat eine sehr große Bedeutung erlangt.

Chromate können auch, wenn sie bei der Fixierung des Farbstoffes reduziert werden, als Chromoxyd liefernde Beizen dienen. Das älteste schon längst bekannte Beispiel ist die Fixierung des Catechu mit Chromat, wobei dieses oxydiert, und das Oxydationsprodukt als Chromlack auf der Faser befestigt wird. H. Koechlin hat die auf der Faser erzielte Reduktion der Chromate zur Herstellung einer Unichrombeize benutzt, indem er Bichromat, Ammoniak, Thiosulfat und Magnesiumacetat aufdrückt oder klotzt und dämpft. Knecht verwendet unter ähnlichen Bedingungen  $\text{NaHSO}_3$ .

mit Ammoniak neutralisiert, als Reduktionsmittel. In der Kälte und selbst beim Trocknen reagieren die Ingredienzen nicht; erst beim Dämpfen tritt Reduktion ein. Durch topischen Aufdruck eines Oxydationsmittels oder eines fixen Alkali vor dem Dämpfen können auf dem Chromoxydgrunde weiße Reserven erhalten werden. Das Verfahren ist kaum mehr gebräuchlich. Richard hat das Thiosulfat durch Formaldehydbisulfit oder Rongalt ersetzt.

Wird Alizarinblaubisulfit mit Chromat aufgedruckt, so bildet sich beim Dämpfen der Chromlaek des Blaues.

Die Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse haben ein allgemeines Verfahren zur Fixierung der Beizfarbstoffe patentiert, welches darin besteht, den Farbstoff mit Ammoniumcarbam und einem Reduktionsmittel aufzudrucken und zu dämpfen. Setzt man einer derartigen Farbe Calciumcarbonat hinzu, so kann sie als Reserve unter Anilinschwarz, Paraminbraun usw. dienen.

#### Ölbeizen.

Ein wirklich schönes Rot mit Krapp (bzw. Alizarin) erhält man nur, wenn der Lack neben Aluminium und Calcium noch eine Fettsubstanz enthält. Diese Tatsache war schon seit unendlichen Zeiten den Indianern und Orientalen bekannt, und diese hatten höchst verwickelte Verfahren ausgearbeitet, um den Baumwollstoff durch lang andauerndes Behandeln mit Tournantöl und Alkali für die Türkischrotfärberei vorzubereiten, Methoden, die von der Mitte des 18. Jahrhunderts ab auch in Europa bekannt wurden. Schon im Jahre 1834 fand Rungé, daß mit konz. Schwefelsäure behandeltes Olivenöl in Alkali gelöst, sich gut zum Türkischrotfärbigen eignet, aber erst die Anwendung des mit Schwefelsäure behandelten Ricinusöles an Stelle des Olivenöles, die von Wuth und etwas später unabhängig von ihm von Storck aufgefunden wurde, hat zu einem wirklich brauchbaren Türkischrotöl geführt. Fischer zeigte 1885, daß auch einfaches Natriumricinat ungefähr dieselben Dienste leistet. Die Einführung dieser löslichen Öle hat nicht nur die Türkischrotfärberei in außerordentlicher Weise vereinfacht, sondern sie hat es auch erlaubt, Alizarindampfrot und -rosa von großer Schönheit zu erhalten. Zu diesem Zwecke wird der Stoff mit dem betreffenden Präparate geklotzt, hierauf mit Alizarin, Aluminium und Calciumacetat bzw. Sulfocyanat bedruckt und gedämpft. Endlich ist es auch neuerdings gelungen, Türkischrotöl oder, richtiger gesagt, eine Verbindung desselben mit Formaldehyd, Lizarol, direkt der Druckfarbe zuzusetzen, und so auf einen Schlag, ohne vorherige Präparation, schöne Rot und Rosa zu erhalten, was natürlich eine nicht zu vernachlässigende Ersparnis an Zeit und Material bedingt. Türkischrotöl selbst läßt sich auch unter bestimmten Bedingungen der Farbe einverleiben, wie Wilhelm gezeigt hat. Auch zur Erzeugung von schönem Parannitranilinrot ist die Anwendung von Ricinat in Form von Ammonricinoleat notwendig. Manche andere Farbstoffe endlich kommen auch auf präparierter Ware schöner und glänzender heraus als auf unpräparierter.

Einen außerordentlich großen Einfluß haben die löslichen Öle auf die Türkischrotfärberei gehabt.

Nach den alten Verfahren war diese ein langer, umständlicher und dementsprechend kostspieliger Prozeß, der mehrere Wochen in Anspruch nahm und im besten Falle in 10 bis 12 Tagen vollendet werden konnte. Heute stellt man sog. „Neurot“ leicht in 2 Tagen, ja sogar in weniger als einem Tage fertig, wenn es dringend darauf ankommt.

Ganz so echt, wie die alten Rot, bei denen die Fettsäure-, Tonerde-, Kalkalizarinverbindung tiefer in die Faser eingedrungen ist, sind die neuen Rot freilich nicht, immerhin aber genügen sie allen bilden Anforderungen.

Das Schönen oder Avivieren der Krappfärbungen, das auch beträchtliche Zeit und Mühe kostete, und das den Zweck hatte, einerseits dem Krappplack Fettsubstanz zuzuführen, andererseits die gelben Produkte, die im Krapp neben dem Alizarin vorhanden sind, zu entfernen, fällt jetzt auch weg, da derartige Nebenprodukte im künstlichen Alizarin nicht vorhanden sind.

#### Beizfarbstoffe.

Bekannt waren: Vor allem der Krapp, der in ausgedehnter Weise auf Tonerde und Eisen, dagegen nur in sehr geringem Maße auf Chrombeize verwendet wurde. Seit den dreißiger Jahren kam Garancine und Garanceux und von 1851 ab Krappblumen, fleur de garance, in Verwendung. Versuche, die Farbstoffe des Krappes von den inaktiven Begleitstoffen und der Holzfaser zu befreien und in reiner konz. Form zu verwenden, blieben lange Jahre hindurch erfolglos. Erst in den 60er Jahren wurden praktische Erfolge erzielt. Kopp lehrte im Jahre 1861 das „Purpurin“ in reinem Zustande und das Alizarin als sog. „grünes Alizarin“ darstellen.

Das Purpurin konnte zum Drucken direkt verwendet werden, das grüne Alizarin gab beim Färben auf Eisenbeize sehr schöne Violett, zum Druck mußte es aber vom Chlorogenin und anderen Nebenprodukten durch einen weiteren Reinigungsprozeß befreit werden. Ebenfalls in den 60er Jahren stellten Rocheder, Pernod und Meissonier Krappextrakte dar, welche direkt zum Druck auf ungeölter Ware verwendet werden konnten, und so erhaltene Druckartikel wurden zuerst von Leitnerberger in Cosmanos und von Scheurer-Roth & Co. in Thann in den Handel gebracht. Kaum waren aber nach vieler Arbeit und Mühe diese Resultate erhalten, so kam das billigere künstliche Alizarin auf, und diesem mußten, wie der Krapp in der Färberei, so auch die Krappextrakte in der Druckerei den Platz räumen. Heutzutage werden Krappextrakte außer für die Kunstmalerie überhaupt nicht mehr fabriziert, und in der Färberei wird Krapp nur noch im Orient und in Afrika gebraucht.

Zum Färben von Violett auf Tonerde, von Blau auf Tonerde-Kupfer, von Schwarz auf Eisenbeize, ev. unter Zusatz von Gerbstoffen, fand das Blauholz große Verwendung. Blauholzextrakte wurden sowohl für Dampffarben, wie auch für Applikationsfarben verwendet.

Rotholz diente zur Erzielung nicht unschöner, aber wenig echter Färbungen und wurde behufs Verbilligung der Garneine zugesetzt. Gelbholz, Quercitron, Wau und Kreuzbeeren dienten zur Erzeugung gelber Nuancen mit Tonerde, olivefarbener

mit Eisen bzw. Chrom, sowohl in der Färberei, als auch in Extraktform, im Druck. Während nämlich die Reindarstellung der färbenden Prinzipien des Krapps große Schwierigkeiten machte, lassen sich die Farbstoffe der Hölzer, Hämatoxylin, Brasilin (bzw. deren Oxydationsprodukte Hämatein und Brasilein), Morin, Maclurin, Quercitrin und Quercetin, Luteolin, Xanthorhammin und Rhamnetin in einfacher Weise durch Auskochen der Rohmaterialien und Eindampfen der Flüssigkeiten in für die Druckerei genügend reiner Form erhalten.

Durch Mischen obiger Materialien können die verschiedensten Töne, Braun, Olive, Dunkelgrün, Marron, Beige, überhaupt die sog. Modefarben erhalten werden. Diese Holzfarben finden jetzt noch, wenn auch in viel beschränkterem Maße als früher, Verwendung. Während man ehemals einfach Blauholzextrakte, welche je nach der Darstellung das färbende Prinzip in mehr oder weniger oxydierter Form enthielten, fabrizierte, werden jetzt vielfach unter dem Namen „Noir réduit“ Produkte in den Handel gebracht, die, mit Chromacetat fixiert, gute Schwarz geben. Dieselben werden erhalten durch Zusatz von Bichromat zum Blauholzextrakt und Auflösen des Niederschlages, Chromsalz des Hämateins, in Natriumbisulfit. Für Kohlschwarz werden diese mit einem gelben Chromfarbstoff (Quercitron oder Kreuzbeeren) versetzt. Mischt man mit einem violetten oder blauen Prinzip (Chromfarbstoff oder basischem Farbstoff, Gallocyanin, Methylviolet oder Methylenblau), so erhält man die sog. „Indigoersätze“, „substit d'indigo“, „bleu Madras“, die mit Chromacetat beim Dämpfen indigoblaue Töne liefern. Manchmal wird von den Fabrikanten dieser Produkte die Chrombeize schon dem Präparat selbst in genügender Menge zugesetzt, so daß dasselbe nur verdickt und aufgedruckt zu werden braucht. Dem Blauholz sind aber im Anilinschwarz, in den substantiven schwarzen Azofarbstoffen und in den Schwefelfarben gefährliche Konkurrenten erwachsen, so daß seine Verwendung für Baumwolle stark zurückgegangen ist.

Rotholz ist vollständig verdrängt, da es weder besonders schön, noch echt ist.

Der Wau wird, obgleich schön und echt, nicht mehr verwendet wegen seines hohen Preises; dagegen sind die drei anderen natürlichen gelben Farbstoffe, Gelbholz, Quercitron und Kreuzbeeren, die beiden ersten für Färberei und Druck, das letztere für Druck allein, immer noch in großem Maße in Verwendung. Das Alizarin Gelb GG — Metanitranilin-azo-salicylsäure hat sie noch nicht vollständig verdrängt.

Cochenille, die auf Tonerde blaustichiges Rot, auf Zinn bzw. Zinn und Tonerde Scharlach gibt, hat in der Baumwollfärberei und im Druck gar keine Verwendung mehr, während sie in der Woll- und Seidenfärberei noch hier und da zu finden ist.

Synthetisch ist der Farbstoff der Cochenille bis jetzt noch nicht erhalten worden. Das gleiche gilt vom Hämatoxylin und Brasilin, dagegen haben Kostanecki und seine Schüler die sämtlichen gelben natürlichen Pigmente auf chemischem Wege dargestellt, aber zu einem Preise, der ihre Einführung in die Technik ganz unmöglich erscheinen läßt, und der sich auch nicht verbilligen lassen wird.

Für eine praktische Synthese des Hämatoxylins ist ebenfalls keine Aussicht vorhanden.

Die künstlichen Beizfarbstoffe, die für die Kattundruckerei in Betracht kommen, sind sehr zahlreich; besondere Erwähnung mögen die folgenden finden:

**A n t h r a c h i n o n f a r b s t o f f e :** Alizarin, Purpurin, Anthra-, Flavopurpurin,  $\beta$ -Nitroalizarin,  $\alpha$ -Amidoalizarin (Alizarin-grenat), Alizarin-Marron (Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amidoalizarin), Alizarinblau, Alizaringrün ( $\beta$ - und  $\alpha$ -Alizarinchinoline), Alizarinblaugrün, Alizarinindigoblau, Alizarinbraun (Anthragallol), Alizarinbordeaux, Alizarinviridin, Alizarincyanin, in geringem Masse Alizarinsaphirol.

**N a p h t h o c h i n o n f a r b s t o f f e :** Naphthazarin und Abkömmlinge.

**P h e n y l o x a n t h r a n o l f a r b s t o f f e :** Coerulcin.

**P y r o n f a r b s t o f f e :** Gallein, Rhodamine (diese letzteren werden aber meistens mit Tannin fixiert).

**T r i p h e n y l m e t h a n f a r b s t o f f e :** Chromviolett, Chromgrün, Azogrün, Chromblau.

**A z o f a r b s t o f f e :** Alizarin Gelb GG und R.

**O x a z i n f a r b s t o f f e :** Gallocyanin, Prune, Gallaminblau, Delphinblau, Phenocyanine, Cœlestinblau, Modern-Violett und andere Leukogallocyaninderivate.

**O x y k e t o n f a r b s t o f f e :** Alizarin Gelb A und C, Galloflavin.

**N i t r o s o - ( C h i n o n o x i m - ) f a r b s t o f f e :** Dinitrosoresorcin,  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol.

Von diesen zahlreichen Farbstoffen werden die meisten ausschließlich auf Chrombeize gefärbt, oder mit Chromacetat (in seltenen Fällen, Formiat) gedruckt. Alizarin und die Purpurine geben mit Aluminiumbeizen in der Färberei und im Druck Rot bzw. Rosa und werden hauptsächlich mit dieser Beize verwendet.

Eisenbeize kommt nur für Alizarin (Violett) und für die Nitrosophenole (Grün) in Betracht. Durch Mischen der erwähnten Farbstoffe, in denen alle Grundnuancen vorhanden sind, lassen sich alle beliebigen Modeschattierungen erhalten. Man kann sagen, daß es heute wohl keine Nuance gibt, mit Ausnahme der sehr lebhaften (die mit basischen Farbstoffen hergestellt werden), die sich nicht mit Chrombeizen in einfacher und billiger Weise und vollkommener Echtheit erzeugen ließe. Vielfach werden diese Farbstoffe auf geätzter Chrombeize gefärbt, wobei weiße Muster auf dem gefärbten Grunde erhalten werden. Andererseits werden weiße Stoffe noch häufiger mit Gemischen dieser Farbstoffe (oder deren Leukoverbindungen) und Chrombeize geklotzt, mit Citronensäure oder Chloratäte bedruckt und alsdann gedämpft. Hat man der Ätze substantive oder Albuminfarbstoffe zugesetzt, so kann man bunte Muster auf gefärbtem Grunde erzielen.

In der genannten Art werden namentlich lebhafte von Blau- und Violettböden mit Leukogallocyaninderivaten in großem Maßstabe hergestellt und weiß oder bunt geätzt.

Das Reservieren und Ätzen der Beizen wurde von altersher mit organischen Säuren, besonders Weinsäure und Citronensäure, ev. unter Zusatz von Natriumbisulfat, teils vor, teils nach Fixierung der-

selben bewerkstelligt, und diese Methode ist auch noch jetzt allgemein gebräuchlich.

Zum Ätzen des fertigen Türkischrots kannte man vor 1860 nur ein einziges Verfahren, das im Jahre 1811 von Daniel Koechlin erfunden wurde, nämlich das mittels der Chlorkalkküpe. Dasselbe beruht bekanntlich auf der Beobachtung, daß alkalischer Chlorkalk, bei kurzer Einwirkung, Türkischrot nicht angreift, daß aber freie unterchlorige Säure dasselbe sofort zerstört. Bedruckt man nun roten Stoff mit Weinsäure und zieht durch schwach alkalische, d. h. einen Überschuß von Kalkhydrat enthaltende Chlorkalklösung, so wird nur an den bedruckten Stellen die unterchlorige Säure frei und ätzt diese weiß, während der Boden unversehrt bleibt. Durch Mitanwendung passender Farbstoffe, Berlinerblau, Chromgelb, lassen sich auch blaue, gelbe und grüne Ätzen erhalten.

Im Jahre 1884 wurde das Schleiper-Baum-sche Verfahren des Indigodruckes mit Natronlauge auf mit Traubenzucker präpariertem Stoff bekannt. Dasselbe, wie beim Indigodruck erwähnt, ergibt, auf türkischrot gefärbter Ware in Anwendung gebracht, den sog. Blau-Rotartikel, der sich als Assoziation von zwei der solidesten Farben lange Jahre eines großen Erfolges erfreute. Der Gedanke, Türkischrot mit Natronlauge, ohne Indigo, weiß zu ätzen, lag nun natürlich auf der Hand, und es zeigte sich, daß in diesem Falle die Glucosepräparation sogar weggelassen werden konnte. Um den durch die Natronlauge, meist unter Zusatz von Natrium-silicat in Lösung gebrachten Alizarinlack vom Gewebe zu entfernen und ein gutes Weiß zu erhalten, hat sich das Nachbehandeln mit Wasserglas nach dem Dämpfen am zweckmäßigsten erwiesen. Setzt man der Natronlauge Farbstoffe zu, die sich bei Gegenwart derselben durch kurzes Dämpfen fixieren lassen, so kann man bunte Ätzen erhalten; Gelb z. B. wird erzielt durch Zusatz von Bleioxydnatron zur Natronlauge und nachheriges Ausfärbeln in Kalium-chromat. Weiter kamen zur Verwendung die substantiven Baumwollfarbstoffe, sodann die Schwefelfarben. Seit der Entdeckung der Rongalits und der Küpenfarbstoffe hat man auch gelernt, diese letzteren (namentlich die Indanthrenfarbstoffe) als Türkischrotätzten zu verwenden und dadurch Muster zu erzeugen, die alles, was man früher darstellte, an Schönheit und Reichtum der Ätzeffekte und besonders an Echtheit weit übertreffen.

Der alkalische Türkischrotätzprozeß hat das Chlorkalkverfahren, das gerade vor einem Jahrhundert erfunden wurde, zum großen Teil verdrängt.

Die von Jeannaire im Jahre 1889 erfundenen Chloratätzten, ein Gemisch von rotem bzw. gelbem Blutlaugensalz, einem Chlorat und einer organischen Säure, in freiem Zustande oder als Ammoniumsalz, sind für Türkischrot weniger geeignet, aber sie zerstören mit mehr oder minder großer Leichtigkeit die anderen Beizfarbstoffe, besonders wenn man sie auf den geklotzten, aber noch unentwickelten Farbstoff aufdrückt und hierauf den letzteren durch Dämpfen befestigt (Gallocyaninfarbstoffe; Modernviolet u. s. w.). Da es eine Anzahl Farbstoffe gibt, die vom Chlorat nicht angegriffen werden, so kann man diese den Ätzen zusetzen und so neben weißen auch gefärbte Muster auf Beiz-

farben, besonders Chromfarbengrund, erhalten. Auf diese Art erhält man z. B. Gelb durch Zusatz von Chloramingelb oder Chrysophenin.

#### Basische Farbstoffe.

Vor 1856 war nur ein einziger basischer Farbstoff, das Berberin, bekannt, der aber im Kattundruck keine Verwendung gefunden hat.

Das Perkin-sche Violett, das Fuchsin, die Rosanilinblau, die Hoffmannschen Violett, das Aldehydgrün, das Jodgrün und das Phosphin, die in den Jahren 1856—1863 entdeckt wurden, liefern eine Reihenfolge von Nuancen, die in ähnlicher Schönheit und Glanz bisher nicht bekannt waren. Diese wurden zuerst mit Albumin, sehr bald aber dann auch mit Tannin-Brechweinstein fixiert. Die nach dem letzteren Verfahren erhaltenen Färbungen und Drucke sind ziemlich gut seifenecht, aber wenig lichtecht. Etwas besser in dieser Beziehung sind die Safranine, Rhodamine und besonders die Thiazine, Methylenblau und Mehylengrün.

Auch mit Gemischen von basischen Farbstoffen erhält man alle Modetöne, aber immerhin doch nicht in der gleichen Echtheit wie mit Chromfarbstoffen. Das Färben auf glatter und geätzter Tanninbeize und der Tannindruck werden wegen ihrer Einfachheit und Billigkeit trotzdem in sehr bedeutendem Maße ausgeführt.

Setzt man einem Metallbeizenfarbstoff etwas basischen Farbstoff zu, so wird der letztere mitfixiert und kann durch seine lebhafte Nuance zum Schönen der Färbung oder des Druckes beitragen (z. B. Zusatz von etwas Anilinviolett zum Alizarindampfviolett).

Das Ätzen der Tanninbeize wird nach dem von Binder im Jahre 1887 erfundenen Verfahren durch Aufdruck von konz. Natronlauge und kurzes Dämpfen im Matherplatt bewerkstelligt. Halbätzten lassen sich unter den gleichen Bedingungen mit Alkalisulfiten bzw. Carbonaten erhalten. Das Ätzen der fertigen Tanninfärbungen kann, je nach der Natur des Farbstoffes und der Tiefe der Nuance, entweder mit Oxydationsmitteln oder mit Reduktionsmitteln ausgeführt werden. Als Oxydationsätzte bewährt sich besonders die bei den Beizfarbstoffen schon erwähnte Mischung von Ferri (bzw. Ferro-)cyanikalium, Chlorat- und Citronensäure oder Ammoniumcitrat. Als Reduktionsätzten kommen in Frage Zinkstaub für sich allein oder mit Bisulfit, Sulfite, in einigen Fällen Zinnchlorür bzw. Zinnacetat (z. B. für Rotätzten auf Indoinblau, Reduktion des Safranin-azo- $\beta$ -naphthols zu Safranin und Aminonaphthol), Ätzalkalien für sich allein oder in Verbindung mit Glucose oder Zinnoxydul und ganz besonders Rongalit. Reserven unter Tannindampffarben werden nach dem Vorgange von Prudhomme, mit Antimonsalzen (z. B. Gemisch von Brechweinstein und Chlornatrium bzw. Natrium-brechweinstein) ausgeführt.

#### Azofarben.

Basische Azofarbstoffe, welche im Druck und besonders zum Färben auf Tanninbeize Anwendung finden, sind Chrysoidin, Bismarckbraun, Tannin-orange G und R und Indoinblau. Letzteres gibt mit Reduktionsmitteln als Spaltungsprodukt neben Aminonaphthol, Safranin; es kann also zur Erzeu-

gung roter Muster auf blauem Boden dienen, andererseits kann es aber auch durch Zusatz von viel Alkali zu dem Rongalit weiß geätzt werden, wohl unter Überführung des Safranins in das alkalilösliche Safranol. Auf geätzter Tanninbeize färben die Azofarbstoffe substantiv und geben kein reines Weiß, so daß sie für diese Verwendung nicht geeignet sind. Chrysoidin und Bismarckbraun können durch Behandeln mit Paranitrodiazobenzol auf dem Gewebe in sehr echte Braun verwandelt werden, die durch Rongalit gut ätzbar sind, eine Methode, die in den letzten Jahren großen Erfolg gehabt hat.

Die sauren Azofarbstoffe kommen für Baumwolle kaum in Betracht, haben dafür aber in der Woll- und Seidenindustrie eine um so größere Bedeutung. Sie werden einerseits zum direkten Druck verwendet, andererseits gefärbt und mit Reduktionsmitteln, hauptsächlich Hydrosulfiten, weiß oder bunt geätzt.

Die substantiv Azofarbstoffe können im direkten Druck durch Dämpfen unter Zusatz von schwachen Alkalien, z. B. Natriumphosphat, fixiert werden. Viel häufiger werden sie glatt aufgefärbi und weiß oder bunt geätzt, ein Verfahren, das seit Einführung der stabilen Hydrosulfite einen großen Aufschwung genommen hat. Beim direkten Druck spielt die Feuchtigkeit des Dampfes, wie Justin Müller gezeigt hat, eine außerordentlich wichtige Rolle.

Wendet man substantive Azofarbstoffe an, die diazotiert und entwickelt oder mit Paranitrodiazobenzol nachbehandelt werden, so kann man bei passender Auswahl Böden von vollkommen zufriedenstellender Wasch- und Lichteitheit erhalten, die man mit den absolut echten neuen Küpenfarbstoffen illuminiert kann. In helleren Tönen können die substantive Azofarbstoffe mit Chlorat geätzt werden.

Auch die auf dem Gewebe diazotierten und entwickelten Primuline sind seifenecht, aber sie lassen an Lichteitheit zu wünschen übrig. Außerdem kann man sie auch nicht weiß, sondern nur gelb ätzen; man besitzt kein Mittel, das Primulin zu zerstören oder abzuziehen.

Außerordentlich wichtig sind endlich die unlöslichen, auf dem Gewebe selbst gebildeten Azofarbstoffe, vor allem das Parantranilinrot (sowie das entsprechende, blauästhetigere aus  $\beta$ -Nitro-o-anisidin), das Naphthylaminbordeaux und das Chloranisidin bzw. Metantranilinorange. Von geringerer Bedeutung sind das Dianisidinblau und die Braun aus Benzidin und Tolidin. Man erhält alle diese Töne durch direkten Aufdruck der verdickten Diazoverbindung auf mit  $\beta$ -Naphtholnatrium präparierten Stoff.

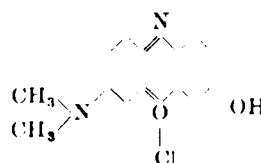
Glätte Rot- und Bordeautöne erhält man durch Behandeln des naphtholisierten Stoffes mit der Diazolösung, indem man ihn entweder durch dieselbe hindurchzieht oder ihn mit derselben foulardierte. Dieses letztere Verfahren ist besonders gebräuchlich, wenn bunte Reserven vorher aufgedruckt worden sind.

Durch vorherigen Aufdruck auf den Naphtholboden von Substanzen, die das Naphthol zerstören (Persulfat) oder die Vereinigung desselben mit der Diazolösung verhindern, Zinnsalze, Sulfite, Phenylhydrazinsulfosäure (Reserve K von Oehler) kann man weiße Reserven erhalten.

Setzt man diesen Reserven basische Farbstoffe mit Tannin hinzu und fixiert dieselben durch eine Passage durch den Mather-Plattischen Schnelldämpfer, so bilden sich bunte Muster. Auch Tannin selbst ist eine Reserve; drückt man auf den Naphtholstoff eine überschüssiges Tannin enthaltende basische Farbe, matherplattiert und entwickelt in der Diazolösung, so erhält man Buntreserven, welche ungleich besser fixiert und waschechter sind, als die unter Zusatz von Zinnsalz erhaltenen. Neben diesen Buntreserven können natürlich auch Weißreserven aufgedruckt werden (Rollfs 1898). Die Tanninfarbe kann auch vor dem Naphtholieren aufgedruckt und durch Dämpfen befestigt werden (Rommann 1898). Der Reserveartikel ist jetzt aber ziemlich vollständig verlassen worden, seit man, dank den Arbeiten der Zuendelschen Chemiker gelernt hat, Pararot und Bordeaux in einfacher und billiger Weise mit Formaldehydhydrosulfiten weiß und bunt zu ätzen. Zum Buntätzen können nicht nur basische Farbstoffe, sondern auch die echteren Chromifarbstoffe — wenigstens in einigen Fällen — und ganz allgemein die Schwefel- und Küpenfarbstoffe Verwendung finden.

### Nitrosoblau.

Dieser Oxazinfarbstoff



wird nicht in Natur, sondern ausschließlich auf dem Gewebe erzeugt, indem man es mit Nitrosodimethylanilinsalz, Resorcin und Tannin bedruckt oder foulardierte und hierauf matherplattiert. Auf der ungedämpften Ware kann man Ätzungen erzeugen, indem man Kaliumsulfit bzw. Rongalit aufdrückt. Durch Zusatz passender Farbstoffe (Anilinfarbstoffe und Brechweinstein) erhält man Buntätzen.

### Nitrosobraun.

Klotzt man ein Gewebe mit einer Lösung von Dinitrosoresorcin in Ammoniak und dämpft, so erhält man ein ganz schönes und echtes Braun, dessen Echtheit durch Zusatz von Chromacetat zu der Klotzflüssigkeit noch verbessert werden kann. Ätzungen auf dem unentwickelten Farbstoff lassen sich mit Kaliumsulfit erhalten.

### Indigo.

Bis zu den 60er Jahren war für die Baumwollfärberei nur die Vitriolküpe in Gebrauch. Im Schützenberger Handbuche (II,493) findet sich freilich schon die von Leonhardt und Stahlschmidt herrührende Angabe (1866) daß Zinkstaub bei Gegenwart von Ammoniak Indigo zu Indigo weiß reduziert, aber von der Anwendung dieser Reaktion zur praktischen Küpfung ist noch nicht die Rede. Diese wird aber bald nachher stattgefunden haben, denn im Jahre 1880 habe ich die Zink-Kalkküpe schon in verschiedenen Fabriken arbeiten sehen. Die Hydrosulfitküpe wurde 1871 von Schützenberger und de Lalande erfunden, aber es dauerte verhältnismäßig lange,

bis sie sich allgemeiner einbürgerte. Erst nach der Einführung des künstlichen Indigos in die Praxis (1897) kam sie, dank den Bemühungen der Badischen Anilin- und Soda-fabrik, mehr und mehr in Aufnahme. Die Darstellung des festen wasserfreien Natriumhydrosulfits in haltbarer Form, welche 1899 derselben Fabrik gelang, hat auch erheblich zu ihrer Verbreitung beigetragen. Immerhin ist aber die Zinkküpe doch noch im Gebrauch, während die Vitriolküpe mehr und mehr abkommt.

Im Reservieren des Indigos hat das letzte halbe Jahrhundert nichts prinzipiell Neues gebracht.

Im Ätzen des Indigos haben wir dagegen eine Reihe von außerordentlich interessanten und wichtigen Neuerungen zu verzeichnen. Vor fünfzig Jahren kannte man nur das von Thomsen in Primrose 1826 erfundene Verfahren, welches darin besteht, den indigblauen Stoff mit Bichromat zu klotzen und alsdann mit einer Säure, am besten Oxalsäure, zu bedrucken. An den bedruckten Stellen wird Chromsäure frei, welche den Indigo zu Isatin oxydiert. Setzt man der Säure ein Tonerdesalz hinzu und fixiert dieses nach der Zerstörung des Indigos, so kann man beim nachherigen Ausfärben mit Alizarin Rot, mit Gelbholz Gelb usw. erhalten. Da aber neben der Tonerde leicht Chrom mitfixiert wird, ist das Rot etwas trübe.

Camille Koechlin verbesserte im Jahre 1870 das Thomsensche Verfahren in einer einfachen, aber höchst genialen Weise, und erst seit jener Zeit hat es dann eine wirklich große Bedeutung für die Praxis erlangt. Die alte Methode hatte zunächst den Nachteil, etwas kostspielig zu sein, weil vielfach der größte Teil des Chromates wieder weg gewaschen wurde; weiter war sie in ihrer Ausführung unbequem, da das Klotzen, Trocknen und Bedrucken bei Abschluß des direkten Sonnenlichtes ausgeführt werden mußte, wenn anders nicht der Stoff angegriffen, und der blaue Grund geschädigt werden sollte; endlich konnten keine bunten Ätzen direkt erhalten werden.

C. Koechlin drehte nun den Prozeß um; er bedruckte den blauen Stoff mit Chromat und passierte alsdann durch eine heiße Lösung von Schwefelsäure und Oxalsäure. Durch Zusatz von Albuminfarben zu dem Chromat wurden Buntätzen erhalten, da das warme Säuregemisch das Albumin koagulierte. Mit Zinnober, Chromgelb, Chromorange, Guignetgrün, Eisenocker, Ruß schwarz kann man so neben Weiß die verschiedensten Töne erzeugen. Statt der Mineralfarben wurden dann später auch chromsäurebeständige organische Pigmente, meist Lacke von Azofarben und Phthaleinfarbstoffen eingeführt.

Auch unlösliche Azofarbstoffe (Pararot und besonders Nitroanisidinrot) kann man auf dem Indigogrunde erhalten, indem man der Chromatätze  $\beta$ -Naphtholnatrium und das Nitrosamin des p-Nitro-o-anisidins zusetzt, den Azofarbstoff zuerst sich entwickeln läßt und dann durch die Säure passiert.

Man kann auch den Indigostoff ganz mit  $\beta$ -Naphtholnatrium präparieren, ein Gemisch von Chromatätze mit Diazoverbindung aufdrucken und dann durch Säure ziehen.

Schützenberger (II, 553) beschreibt eine Ferricyanätze, welche darin besteht, das Gewebe mit rotem Blutlaugensalz zu präparieren und

verdicktes Alkali aufzudrucken, die aber zu teuer ist. Umgekehrt kann man auch das Blutlaugensalz aufdrucken und dann durch Alkali ziehen. Für helle und mittlere Nuancen hat diese Methode eine gewisse Verwendung gefunden. Präpariert man den Stoff mit  $\beta$ -Naphthol, drückt mit dem Prussiat Diazonitranilin auf und passiert durch Alkali, so erhält man ein schönes Rot.

Ungleich wichtiger ist aber die im Jahre 1889 von Jeannaire erfundene Chlorat-Prussiatätze. Der Stoff wird mit einem Gemisch von Alkalichlorat, Ferricyankalium bzw. Ferrocyanikalium und Weinsäure bzw. Citronensäure bedruckt und gedämpft, wodurch beim nachherigen Waschen mit Alkali ein reines Weiß erhalten wird. Durch Zusatz eines Tonerdesalzes kann man Tonerde fixieren und nachher ausfärben.

Macht man die Ätzfarbe neutral, d. h. verwendet man die organische Säure als Ammoniumsalz (Ammoniumcitrat), so kann man ihr Albumin und plastische Farben einverleiben und damit bunte Ätzungen ausführen. Gelb läßt sich (ohne Albumin) durch Zusatz von Chloramingelb oder Chrysophenin hervorbringen.

Eine dritte Art von Oxydationsätzen, die in jüngster Zeit von Freiberg eingeführt worden sind, ist die Nitratätze. Man drückt verdickten Natronsalpeter (ev. unter Zusatz von Natriumnitrit) auf und zieht durch ziemlich konz. warme Schwefelsäure.

Die freiwerdende starke Salpetersäure zerstört an den bedruckten Stellen den Indigo; ökonomisches Verfahren, das aber praktische Schwierigkeiten bietet, und über dessen Zukunft man noch kein endgültiges Urteil fällen kann.

Nicht nur Oxydationsätzen, sondern auch Reduktionsätzen sind für Indigo anwendbar. Es handelt sich nur darum, den als Leukoverbindung löslich gewordenen Indigo vollständig von dem Gewebe herunter zu waschen, ehe er Zeit hat, sich wieder zu oxydieren. Das Verfahren, das von verschiedenen Seiten in Vorschlag gebracht wurde, ist wohl in großem Maßstabe zuerst in der Zuendelschen Fabrik in Moskau mit Rongalit ausgeführt worden. Durch passende Zusätze von Indanthren und anderen Küpenfarbstoffen gelang es dann auch den Chemikern dieser Firma, Baumann, Thesmar und anderen, neben Weiß die verschiedensten Buntätzen in höchster Echtheit zu erhalten. Bedingung des Erfolges ist, daß sofort nach dem Dämpfen und der Reduktion das Indigoweiß weg gewaschen wird, und selbst dann ist eine partielle Reoxydation nicht immer leicht zu vermeiden. Eine interessante Verbesserung des Verfahrens wurde von der Badischen Anilin- und Soda-fabrik gefunden. Sie setzt der Ätze Dimethylphenylbenzylammoniumdisulfosäure oder ähnliche Verbindungen hinzu, welche mit dem Leukoindigotin eine alkalilösliche gelbe Verbindung liefert, die sich nicht mehr zu Indigo oxydert, und die zu beliebiger Zeit weg gewaschen werden kann. Dieser anscheinend belanglose Umstand ist in der Praxis von nicht zu unterschätzender Bedeutung. Verwendet man anstatt der Sulfosäure das Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid selbst und fügt der Farbe Zinkoxyd hinzu, so erhält man anstatt Weiß ein Gelb, wohl die unlösliche Zinkverbindung des benzylierten

Leukoindigotins. Heutzutage wird die Sulfosäure der Ammoniumbase mit Rongalit innig gemischt bzw. zusammengeschmolzen, als Rongalit CL in den Handel gebracht.

### Indigodruck.

Bis zu den 60er Jahren kannte man drei Methoden des Indigaufrückes, die alle drei jetzt vollständig verdrängt sind.

Der Pinselblaudruck bestand darin, daß man den Stoff mit einer Auflösung von Leukoindigotin in Alkali und Schwefelarsen (Oppermann) bemalte und die Leukooverbindung an der Luft sich oxydieren ließ.

Beim Porzellandruck wurde ein Gemisch von Indigo und Ferrosulfat aufgedruckt, und die Ware sodann durch Kalkmilch gezogen; hierbei bildete sich Leukoindigotin, das in die Faser eindrang und sich nachher an der Luft oxydierte. Da die Reduktion des Indigos bei einer Passage keine vollständige ist, so wird diese mehrfach wiederholt.

Das Solidblau endlich ist die unlösliche Zinnoxydulverbindung des Leukoindigotins, die aus einer Küpe durch Zinnsalz und Salzsäure gefällt wird. Diese wird aufgedruckt, durch eine Kalkpassage löslich gemacht und, nachdem sie in die Faser eingedrungen ist, durch den im Waschwasser enthaltenen Sauerstoff oxydiert.

Das Solidblau, welches noch Anfang der 80er Jahre Verwendung fand, wurde einerseits durch das Propiolsäureverfahren — Druck von Orthonitrophenylpropiolsäure mit Natriumxanthogenat und Verhängen —, andererseits durch den Schlieper-Baum-schen Prozeß verdrängt. Letzterer besteht darin, den Stoff mit Traubenzucker zu präparieren, mit einem Gemisch von Indigo und Natronlauge zu bedrucken und sodann kurze Zeit, etwa 30 Sekunden, zu dämpfen. Der Indigo wird reduziert, dringt in die Faser ein und oxydiert sich beim nachherigen Waschen. Die kurze Dämpfzeit ist von Wichtigkeit, denn durch eine längere Einwirkung des konz. Alkalis wird das Leukoindigotin zerstört. Reserven unter Schlieperschem Indigo lassen sich mit freiem Schwefel darstellen. Dieser reagiert mit dem Alkali unter Bildung von Polysulfid und Thiosulfat und verhindert die Reduktion. Die Fixierung des Indigos läßt sich auch auf türkisch-rot gefärbtem Stoffe bewerkstelligen, wobei das Alkali den Alizarinlack hinweglöst (siehe Türkischrotätzten).

Das Schlieper-Baum-sche Verfahren hat einen großen, durchschlagenden Erfolg gehabt, ist aber doch jetzt in den meisten Fabriken durch den Hydrosulfitprozeß ersetzt worden. Dieser letztere besteht einfach darin, Indigo mit Rongalit (Formaldehydsulfoxylat) und Alkali aufzudrucken und kurze Zeit zu dämpfen. Die Formaldehydsulfoxylatverbindung zerstellt sich, das Sulfoxylat reduziert den Indigo zu Indigoweiß, das sich in dem Alkali löst und in die Faser eindringt. Durch Oxydation durch den Luftsauerstoff, nach dem Dämpfen, schlägt sich der Indigo in unlöslicher Form nieder. Dieselbe Methode findet Anwendung auf die gebromten Indigos, auf Thioindigo, Thioindigoscharlach, die Cibafarbstoffe, auf die Küpenfarbstoffe der Indanthren- und Algolreihe und auch auf die Schwefelfarben.

Zur direkten Erzeugung von Indigo diente in bedeutendem Maße und dient auch jetzt noch das Kalle-sche sog. „Indigosalz“. Ursprünglich war das Handelsprodukt die Bisulfitverbindung des Orthonitrophenylmilchsäuremethylketons. Dasselbe wurde aufgedruckt und der Stoff durch konz. warme Natronlauge gezogen, wobei sofort Indigo entsteht. Die Bisulfitverbindung erwies sich aber als wenig haltbar. Aus diesem Grunde wird jetzt das freie Keton in den Handel gebracht und erst direkt vor dem Drucken bisulfitiert. Der nicht mehr zutreffende Name „Indigosalz“ ist dem Produkte erhalten geblieben. Der Hydrosulfitdruck des Indigos hat der Verwendung des Indigosalzes jedenfalls großen Abbruch getan.

### Neuere Küpenfarbstoffe.

Bis vor nicht langer Zeit war der Indigo der einzige technisch gebräuchliche Küpenfarbstoff. Das Indophenol, in ähnlicher Weise wie der Indigo angewendet, hat nur einen vorübergehenden Erfolg gehabt, und auch nur in Verbindung mit Indigo in der sog. „gemischten Küpe“. Im Jahre 1901 wurden das blaue Indanthren und das gelbe Flavanthren von R. B o h n in der Badischen Anilin- und Soda-fabrik dargestellt und fanden alsbald eine sehr bedeutende Verwendung. Zu denselben gesellte sich eine große Reihe von anderen Anthrachinonderivaten, die jetzt alle unter dem Sammelnamen Indanthrenfarbstoffe in den Handel kommen. 1905 stellte F r i e d l a e n d e r den dem Indigo analogen blaustichigroten Thioindigo dar, der zuerst von Kalle & Co. fabriziert wurde, ebenso wie das dem Indirubin analoge Thioindigoscharlach.

Eine ganze Reihe von Substitutionsprodukten, die in der Nuance von Orange über Rot bis Violett variieren, wurden von verschiedenen Seiten, Farbwerke Höchst, Gesellschaft für chemische Industrie usw. auf den Markt gebracht. Dieser letzteren Firma verdanken wir auch die Entdeckung des Tetrabromindigos, Cibablau, das sich durch seine klare und schöne blaue Nuance auszeichnet.

Die Algofarben endlich, acylierte Aminoanthrachinonderivate, von den Farbenfabriken Bayer & Co. in Elberfeld erfunden, haben sich in stattlicher Anzahl den obigen hinzugesellt. Es sind heute wohl nahezu einhundert verschiedene Küpenfarbstoffe in allen denkbaren Tönen im Handel, die fast sämtlich vorzügliche Echtheitseigenschaften besitzen. Diese werden alle mit Hydrosulfit und Alkali reduziert und aus kaltem, lauem oder warmem Bade gefärbt. Auch als Klotzfarben können viele derselben Verwendung finden. Ätzen auf den neuen Küpenfarbstoffen lassen sich mit Oxydationsmitteln nicht allgemein erzielen — Cibablau ist im frisch gefärbten und nicht gesieften Zustand mit der Chlorat-Prussiatätze ätzbar, Thioindigrot dagegen nicht. Viele derselben sind mit Rongalit unter ähnlichen Bedingungen wie der Indigo ätzbar.

Im direkten Druck werden sie mit Rongalit unter Zusatz von Alkali befestigt. Sie können demnach auch als Buntätzten auf durch Rongalit zerstörbaren Böden, Pararot und Naphthylaminbordeaux, substantive Azofarbstoffe, ja selbst, unter geeigneten Bedingungen, auf Indigo verwendet werden.

Trotz ihres hohen Preises haben die Küpen-

farbstoffe — da man in neuerer Zeit mehr und mehr auf Echtheit Wert legt — sich schon ein bedeutendes Anwendungsgebiet erobert.

### Schweefelfarben.

Die Schweefelfarben, die seit etwa 10—12 Jahren in großer Anzahl und in beinahe allen Tönen, mit Ausnahme von reinem Rot, in den Handel gekommen sind, haben in der Druckerei weniger Anklang gefunden als in der Färberei der losen Baumwolle, der Stränge und der glatten Stückware.

Im direkten Druck lassen sie sich mit Schwefelnatrium — unter Anwendung verschiedener Kunstgriffe, um das Schwärzen der Kupferwalzen zu vermeiden — oder auch mit Rongalit fixieren.

Ätzen auf glattgefärbten Stücken kann man — weiß oder bunt — mit Chlorat-Prussiat, ev. unter Zusatz passender Farbstoffe, erzeugen.

Reserven unter Schweefelfarben werden sehr schön mit Zinksalzen hergestellt (Cassella & Co.). Hat man die Ware mit Naphthol präpariert und der Zinkreserve Diazonitranilin oder -anisidin zugesetzt, so erhält man schöne Rotreserven. Das Hydronblau, welches seiner Darstellung nach auch ein Schweefelfarbstoff ist, das aber in seinen vorzüglichen Echtheits-Eigenschaften sich mehr den Küpenfarbstoffen anschließt, ist noch zu neuen Datums, als daß man über seine Verwendungsfähigkeit im direkten oder Ätzdruck ein abschließendes Urteil aussprechen könnte. Auch Tannin-Anilinfarben sind unter Schweefelfarben befestigt worden, besonders in Rußland, wo überhaupt der Schweefelfarbendruck, zeitweise wenigstens, eine große Anwendung gefunden hat.

### Anilinschwarz und Analogie.

Das Anilinschwarz gehört zu den ältesten künstlichen Farbstoffen, denn schon in den Jahren 1860 bis 1861 wurden von Calvert, sowie von Wood und Wright erfolgreiche Versuche zu seiner Erzeugung auf dem Gewebe angestellt. Große praktische Verwendung gewann es aber erst durch die Arbeiten von Lightfoot, Cordillot und Ch. Lauth (1863—1864). In Substanz wird es immer noch, wenn auch nur in einem geringen Maße, dargestellt, da man es seiner Unlöslichkeit wegen nur mit Albumin befestigen kann. Es wird fast ausschließlich durch Wechselwirkung zwischen Anilin und einem Oxydationsmittel auf dem Gewebe selbst erzeugt. Ätzbar ist fertiges Anilinschwarz bis jetzt technisch unter keinen Bedingungen, aber durch Vordruck alkalischer oder reduzierend wirkender Substanzen auf den weißen Stoff und Überplatschen mit der Anilinmischung oder durch Aufdruck derselben Substanzen auf schon gepfletschtes, aber noch nicht entwickeltes Schwarz, können mit Leichtigkeit weiße Reserven erhalten werden. Ebenso ist es gelungen, unter passenden Bedingungen sehr zahlreiche Farbstoffe, Pigmente anorganischer und organischer Natur, basische Farbstoffe aller Art, substantive und auf der Faser gebildete Azofarbstoffe, Chromfarben, Küpenfarbstoffe, gleichzeitig zu fixieren und so in allen Tönen illuminierte Schwarzböden zu erhalten, in einer Schönheit und Echtheit, wie man sie mit Campecheholz niemals hatte darstellen können. Es ist besonders Prud'hommes Verdienst, den Ani-

linschwarzreserveartikel in Schwung gebracht zu haben. Das ursprüngliche Verfahren der Anilinschwarzillumination — Ätzen von Manganbister und Überplatschen mit Anilinsalz — war ein umständlicheres und unbequemeres (eingeführt von Camille Koechlin) und ist jetzt vollständig verlassen. Das Anilinschwarz hat sich sowohl im Druck wie in der Färberei zu einer ganz außerordentlich großen Bedeutung heraufgeschwungen. Unter ähnlichen Verhältnissen, unter denen Anilin in Schwarz übergeht, geben, wie Henry Schmidt gezeigt hat, Paraphenylendiamin (Paramin) und Metaaminophenol (Fuscamin) Braun verschiedener Färbung. Dieselben Artikel, wie mit Anilin in Schwarz, lassen sich demnach mit diesen Basen in Braun erhalten.

Wie Sie schen, ist die Zahl der neu eingeführten Farbstoffe und der Methoden, dieselben auf der Faser zu befestigen, eine außerordentlich große. Gegenüber den alten Verfahren ist eine bedeutende Vereinfachung und Verbilligung eingetreten. Wie steht es nun mit der Echtheit? werden manche fragen, die über die Unechtheit der „Anilin“-Farbstoffe so häufig haben klagen hören. Unter den zahllosen neuen Farbstoffen gibt es zweifellos viele, die durchaus unecht sind und die hinter den früher verwendeten Holzfarben zurückstehen; man kann, wenn man den guten oder — richtiger gesagt — den schlechten Willen dazu hat, billig und bequem unechte Ware fabrizieren, und tut dies auch leider nicht selten, aus durchaus ungerechtfertigter Sparsamkeit. Andererseits haben wir aber unter den Beizfarben, den Schweefelfarben und den Küpenfarben und selbst unter den Azofarben eine sehr große Anzahl von Individuen in allen Tönen, die auch den strengsten Anforderungen an Echtheit, selbst in hellen Nuancen genügen, und man kann, wenn man sich nur die Mühe geben will, alle Baumwollartikel mit den künstlichen Farbstoffen weit einfacher, schöner und echter herstellen, als dies früher mit den natürlichen Farbstoffen möglich war. Es ist nicht zu bestreiten, daß die chemische Synthese in ihren Leistungen hier, wie in noch manchen anderen Fällen, die Natur weit überflügelt hat.

Die moderne Entwicklung des Wollen- und Seidendrucks wäre auch interessant zu verfolgen, aber hierfür ist die mir zur Verfügung stehende Zeit nicht ausreichend; vielleicht wird sich in späterer Zeit einmal Gelegenheit bieten, dies nachzuholen.

[A. 127.]

## Zur Theorie der Vulkanisation.

Bemerkungen zu gleichbetitelten Arbeiten von D. Spence und J. H. Scott.

Von Dr. HEINRICH LOEWEN, Berlin.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der chemischen Fabrik Max Fränkel und Runge, Spandau.)

(Eingeg. 17.4. 1912.)

Im Verlauf eines umfangreichen Literaturstudiums über die Theorie der Vulkanisation<sup>1)</sup> hatte ich mich auch mit den beiden in der Z. f. Kolloide

<sup>1)</sup> Vgl. die Abhandlung S. 1553 dieser Z.