

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

### Schwefelfarben.

Die Schwefelfarben, 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 Schwefelfarben werden sehr schön mit Zinksalzen hergestellt (Cassella & Co.). Hat man die Ware mit Naphthol präpariert und der Zinkreserve Diazonitrilanilin oder -anisidin zugesetzt, so erhält man schöne Rotreserven. Das Hydronblau, welches seiner Darstellung nach auch ein Schwefelfarbstoff 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 Schwefelfarben befestigt worden, besonders in Rußland, wo überhaupt der Schwefelfarbedruck, zeitweise wenigstens, eine große Anwendung gefunden hat.

### Anilinschwarz und Analoge.

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 Überpfatschen mit der Anilinnischung oder durch Aufdruck derselben Substanzen auf schon gepfatschtes, 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'homme's Verdienst, den Ani-

linschwarzreserveartikel in Schwung gebracht zu haben. Das ursprüngliche Verfahren der Anilinschwarzillumination — Ätzen von Manganbister und Überpfatschen mit Anilinsalz — war ein umständlicheres und unbequemerer (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 Henri Schmid 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 sehen, 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 Schwefelfarben 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.

erschienenen Arbeiten von Spence und Scott<sup>2)</sup> näher zu befassen.

Die Ergebnisse, zu denen diese Autoren gekommen sind, haben sie folgendermaßen zusammengefaßt:

1. Der gebundene Vulkanisationschwefel ist chemisch mit dem Kautschuk verbunden und nicht nur von ihm adsorbiert.
2. Eine Schwefeladsorption findet bei der Vulkanisation statt. Diese Adsorption ist aber auf den sogenannten freien Schwefel beschränkt und erstreckt sich nicht auf den gebundenen Schwefel, wie andere Forscher behauptet haben.
3. Der sogenannte freie Vulkanisationschwefel besteht in Wirklichkeit aus adsorbiertem Schwefel und einer größeren oder geringeren Menge von „freiem“ Schwefel, die von den Vulkanisationsbedingungen abhängt.

Die Adsorption soll wahrscheinlich die Vorstufe zur chemischen Bindung des Schwefels sein.

Diese Schlüsse wurden gezogen aus Versuchen über die Extraktion des Schwefels aus vulkanisiertem Kautschuk mittels Aceton. Das Hauptgewicht legen die Vff. auf die Unterscheidung des „adsorbierten“ und des wirklich „freien“ Anteils des „ungebundenen“ Schwefels.

Mir scheinen nun die Tabellen und Kurven, aus denen Spence und Scott diese Schlüsse ziehen, bei richtiger Interpretation weder die Feststellung zweier, sich grundsätzlich unterscheidender Formen des ungebundenen Schwefels zuzulassen, noch überhaupt die Annahme von Adsorption zu rechtfertigen. Zum Beweis gebe ich als besonders typisch aus der ersten Arbeit die Tabelle 5 und die (von mir ergänzte) zugehörige Kurve (im Original Figur 3) hier wieder.

Aus Parakautschuk und Schwefel hatten die genannten Autoren durch Vulkanisation ein Produkt hergestellt, das

Gesamtschwefel . . . . . 22,73%<sup>3)</sup>  
gebundenen Schwefel . . . . . 5,21%  
freien Schwefel (Differenz) . . . . . 17,52%

enthält. 30 g dieses Materials wurden, fein gepulvert, wiederholt mit je 500 ccm Aceton je 15 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht, und nun der in Aceton gelöste Schwefel bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle genau nach Spence und Scott wiedergegeben.

Nummer der Probe	Gewicht des extra- hierten S	Extrahiert. S	Total extrahiert- S, interpoliert aus der Durch- schnittskurve
	g	%	%
1	0,873	2,91	3,39
2	1,148	3,83	6,78
3	0,991	3,30	10,17
4	1,059	3,53	13,56
5	0,4585	1,53	15,64
6	0,345	1,15	16,79
7	0,1766	0,59	17,34
8	0,0628	0,21	17,58
9	0,0254	0,085	17,655
10	0,0137	0,046	17,695
11	0,005	0,017	17,712
12	0,0048	0,016	17,728

<sup>2)</sup> Z. f. Kolloide 8, 304; 9, 300 (1911).

<sup>3)</sup> Im Original ist diese Zahl verdruckt in 25,73.

(Die letzte Kolonne ist hier ohne Interesse.) Die angewandten 30 g vulkanisierten Kautschuks enthielten 5,256 g Schwefel. Nach Spence beträgt die Löslichkeit des Schwefels in siedendem Aceton nur 0,25%. Da 100 g Aceton etwa 135 ccm entsprechen, so vermögen 500 ccm Aceton etwa 1 g Schwefel zu lösen. Solange eine größere Schwefelmeng e vorhanden ist, wird sich das angewandte Aceton so oft mit Schwefel sättigen, wie es der angegebenen Löslichkeit entspricht. Da im vorliegenden Beispiel 5,256 g Schwefel vorhanden waren, mußten die bei den Einz el extraktionen angewandten 500 ccm Aceton zunächst viermal ungefähr 1 g Schwefel aufnehmen. Wie die Tabelle zeigt, war dies tatsächlich der Fall. Entsprechend liegen die Verhältnisse bei den hier nicht wiedergegebenen Tabellen 4 und 6 der ersten, sowie 3, 4, 5 und 6 der zweiten Arbeit von Spence und Scott. Auch hier haben die ersten 2—5 Extraktionen aus dem gleichen Grund untereinander annähernd gleiche Werte geliefert. Erst bei den folgenden Extraktionen konnte ein Abfall in der Menge des jedesmal extrahierten Schwefels eintreten. Diese Erscheinung ist an den zu den Tabellen gehörigen Kurven (siehe Fig. 1, II) klar ersichtlich. Sie verlaufen zunächst annähernd horizontal<sup>4)</sup>, um sich dann erst schnell, dann asymptotisch der Abszisse zu nähern. Diese Erscheinung wird nicht beobachtet, wenn, wie in den Tabellen 1, 2 und 7 der zweiten Arbeit, das angewandte Aceton ausreicht, um den gesamten in der Probe vorhandenen ungebundenen Schwefel zu lösen; hier zeigt sich der starke Abfall von der ersten Extraktion an. Es ist unter diesen Umständen, wie mir scheint, weder ein Beweis, noch auch nur ein Grund vorhanden, nach diesen Experimenten einen „freien“ und einen „adsorbierten“ Teil des „ungebundenen“ Schwefels zu unterscheiden, weil das (scheinbar) verschiedene Verhalten nicht durch die Natur des Schwefels, sondern durch die Menge des angewandten Acetons verursacht wird.

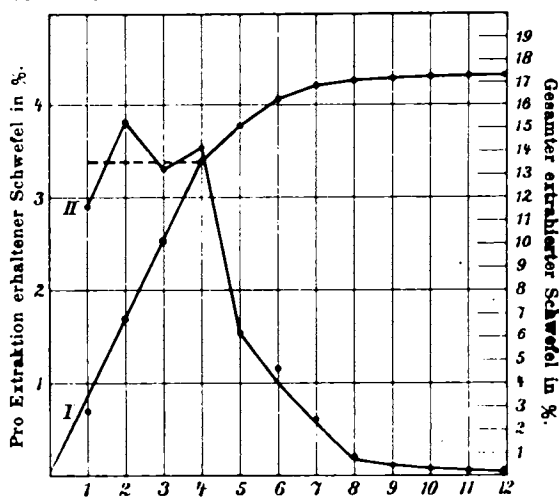


Fig. 1. Gleichgewichtsperiode.

Wenden wir uns nun noch besonders den Kurven zu. Die hier wiedergegebenen Kurven sind

<sup>4)</sup> Die Schwankungen im vorliegenden Fall beruhen nach Spence und Scott auf Versuchsfehlern.

nach den Werten der obigen Tabelle gezeichnet, und zwar gibt die im Koordinatenanfangspunkt beginnende Kurve I die gesamten, die andere II die pro Extraktion ausgezogenen Schwefelmengen an. Der Maßstab der zweiten (links) ist viermal so groß wie die der ersten (rechts).

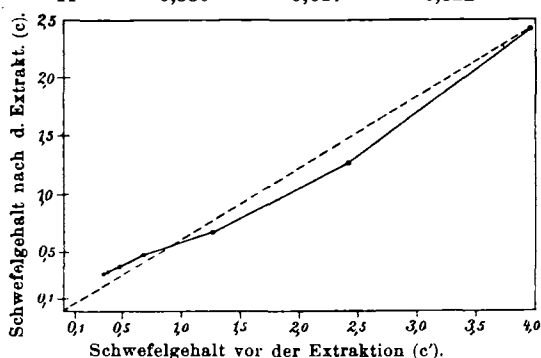
Von Interesse sind besonders die Kurven, die die gesamten extrahierten Schwefelmengen darstellen. Spence und Scott bezeichnen sie (abgesehen von dem linearen Anfangsteil) als „typische Adsorptionskurven“ und schließen allein aus ihnen auf eine (teilweise) Adsorption des ungebundenen Schwefels. Nun haben die Kurven äußerlich große Ähnlichkeit mit Adsorptionskurven — indes fehlt ihnen jede innere Beziehung zu diesen. Adsorptionsisothermen stellen nämlich gemäß der Gleichung

$$c = a \cdot c'^{\frac{1}{n}}$$

die Beziehung der Menge der adsorbierten Substanz ( $c$ ) zur Anfangskonzentration derselben ( $c'$ ) dar. Die Kurven von Spence geben hingegen nur den Verlauf der Schwefelabnahme nach der verschiedenen Anzahl der Extraktionen wieder, ohne jede Beziehung zwischen Anfangs- und Endkonzentration. Sie haben also mit Adsorptionsisothermen nichts zu tun.

Man kann indes aus den gegebenen Zahlen zum Teil „Adsorptionsisothermen“ konstruieren, wenn man annimmt, daß Gleichgewichte in Systemen: (Aceton + Schwefel) und Kautschuk, sich ebenso einstellen wie die beobachteten in den Systemen: (Kautschuk + Schwefel) und Aceton. So kann man in einer Versuchsreihe die vor den einzelnen Extraktionen vorhandenen ( $c'$ ) und die danach verbleibenden ( $c$ ) Schwefelmengen in Beziehung zueinander setzen. In unserer Tabelle sind z. B. von den ursprünglich vorhandenen 17,52% Schwefel bei den ersten vier Extraktionen 13,57% entfernt worden. Vor der fünften Extraktion sind also noch 3,95% Schwefel vorhanden; bei der fünften Extraktion werden 1,53% gelöst; nach dieser Extraktion bleiben also 2,42% „adsorbiert“. Die sämtlichen Zahlen sind die folgenden:

Nr.	Vor Extraktion vorh. S (%)	Bei dieser Operation extrah. S (%)	Danach verblei- bender „adsor- bierter“ S (%)
5	3,95	1,53	2,42
6	2,42	1,15	1,27
7	1,27	0,59	0,68
8	0,68	0,21	0,47
9	0,47	0,085	0,385
10	0,385	0,046	0,339
11	0,339	0,017	0,322



Die graphische Darstellung dieser Zahlen, wie sie Fig. 2 zeigt, wird niemand für eine „typische Adsorptionskurve“ halten. Darum glaube ich, durch meine Betrachtungen bewiesen zu haben, was ich oben behauptet habe: Die Extraktionsversuche von Spence und Scott gestatten weder die Unterscheidung von „freiem“ und „adsorbiertem“ Schwefel, noch führen sie überhaupt zur Annahme einer Adsorption. [A. 82.]

## Neue Farbstoffe und Musterkarten.

Von Dr. P. KRAIS in Tübingen.

(Eingeg. 8./7. 1912.)

In den fünf Monaten Februar bis Juni 1912 ist folgendes Neue eingelaufen (vgl. diese Z. 25, 400 [1912]).

### Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation Berlin.

Schwefelschwarzbraun N extra konz., NR extra konz. und Schwefelolive 3B, drei neue einheitliche Schwefelfarbstoffe, die hauptsächlich für waschechte Färbungen auf Baumwolle ohne Nachbehandlung empfohlen werden.

Guineabrown R und 2R sind neue einheitliche Säurefarbstoffe für Wolle, die sich durch gutes Egalisieren und gute Lichtechtheit auszeichnen.

Aminschwarz 4BL, SL, KL sind saure Wollfarbstoffe für Stückfärberei, sie sind unempfindlich gegen hartes Wasser.

Chromechtbraun R ist ein sehr lichtechter Chromierungsfarbstoff für Wolle.

Metachromviolett B ist ein neuer chromierbarer Wollfarbstoff, der nach dem bekannten patentierten Verfahren der Firma mit Metachrombeize in einem Bade gefärbt wird und sehr waschechte, klare Töne gibt.

Zur gleichen Klasse gehören Metachromblauschwarz 2BX und R, Metachromblau G, B und R, deren Anwendung auf Stück, Kammgarn und Kammzug in Musterkarten veranschaulicht wird.

### Badische Anilin- und Sodafabrik.

Oxaminlichtblau G ist ein neues einheitliches substantives Blau für Baumwolle, dessen Lichtechtheit die der älteren Oxaminblaumarken übertrifft.

Kryogenkhaki G und Kryogenca-techu B sind zwei neue Schwefelfarbstoffe, deren Färbungen auf verschiedenem Material in einer Musterkarte vorgeführt werden.

Indanthrengelb GN extra Teig ist ein sehr schöner neuer kaltfärbender Küpenfarbstoff.

Indanthrenfarbstoffe auf Baumwollstückware geklotzt, ein Musterbuch mit 90 Mustern, aus denen die Reichhaltigkeit der jetzt mit diesen echten Farbstoffen herstellbaren Nuancen recht deutlich hervorgeht.

Indanthrenfarbstoffe im Druck, 73 nach drei verschiedenen Verfahren hergestellte Muster.

Indigoätzdruck mit Rongalit, sowie das Reservieren von Küpenfarbstoffen mit Primazol und Leu-