

## Die Entwicklung der Färberei und Druckerei in den letzten 10 Jahren.

Von Prof. Dr. R. HALLER, Großenhain i. Sa.

(Eingeg. 9. Dezember 1927.)

Die Schriftleitung der Zeitschrift für angewandte Chemie ist mit dem Wunsche nach einer Übersicht über die Fortschritte von Färberei und Druckerei in den letzten zehn Jahren an mich herangetreten. Ich willfahre diesem Wunsche gern und will versuchen, in gedrängter Form die wesentlichsten Erscheinungen dieses Zeitabschnittes auf dem gekennzeichneten Gebiete wiederzugeben.

Der Beginn der Übersicht fällt noch in die Zeit des Weltkrieges, der für die Entwicklung der zu behandelnden Gebiete außerordentlich unfruchtbar war, will man von den vielen mit Erfolg gekrönten Anstrengungen absehen, das wichtige Rohmaterial, die Baumwolle, durch einheimische Fasern zu ersetzen. Die neu in den Handel gekommenen Fasermaterialien verlangten naturgemäß ein darauf eingestelltes Studium entsprechender Färbemethoden. Da von all dem neuen, was damals in der Zeit der Not geschaffen wurde, bedauerlicherweise wenig genug übriggeblieben ist, so will ich davon absehen, näher auf diese Verhältnisse einzugehen.

Die Zeit nach Beendigung des Krieges war dem Fortschritt in textilchemischer Richtung wenig günstig. Die Neueinstellung der Textilveredlungsindustrie auf die Vorkriegsproduktion ging keineswegs glatt vor sich, denn die wichtigste Aufgabe war die Neuorganisation der Betriebe. Auch die Farbenfabriken, denen die Textilchemie sonst mannigfaltige Neuerungen und Anregungen zu verdanken hatte, hatten genug zu tun, die durch die Kriegsindustrie mitgenommenen Betriebe auf die Friedensarbeit umzustellen, so daß auch von dieser Seite nicht allzuviel zu erwarten war.

Bemerkenswert ist nun zunächst die theoretische Seite der Färberei sowie des Zeugdrucks.

Vom Verfasser vorgenommene Untersuchungen an Baumwollfasern ergaben die zur Erforschung der Färbeporgänge ungewöhnliche Bedeutung der seinerzeit von Nägeli<sup>1)</sup> aufgestellten Hypothese vom Aufbau der organisierten Substanz. Die nach ihm benannte Nägeli'sche Micellartheorie, welche die organisierte Substanz als aus Molekülkomplexen, den sogenannten Micellen, auffaßt, hat sich in der Folge für die Erklärung der Vorgänge beim Färben, zunächst allerdings nur der vegetabilischen Gespinnstfasern, als außerordentlich fruchtbar erwiesen. Es wurden zur genauen Charakteristik der einzelnen Ablagerungsarten der Pigmente die Bezeichnungen „Intussusceptionsfärbungen“ für Einlagerungen in die Zellwand des Baumwollhaares und „Appositionsfärbungen“ für Pigmentauflagerungen geschaffen. Vielfach wird man beide Ablagerungsarten nebeneinander beobachten<sup>2)</sup>. Bartunek<sup>3)</sup> hat dann dieselben Verhältnisse für Flachs- und Leinenfasern untersucht und findet, daß diese Fasern unter normalen Färbeverhältnissen nicht so große Farbstoffteilchen aufnehmen können wie Baumwolle. Über die Vorgänge beim Färben mit basischen Farbstoffen hat Verfasser

Studien gemacht<sup>4)</sup> und findet, daß das Tannin und der Farbstoff zwar eine chemische Verbindung miteinander eingehen, daß dieselbe aber im Gegensatz zu den Komponenten kolloide Eigenschaften besitzt. Bei der Untersuchung von substantiven Farbstoffen und der substantiven Färbung kommt Verfasser zur Erkenntnis, daß zum optimalen Färbeeffect ein ganz bestimmter Dispersitätsgrad des Farbstoffs in Lösung gehört<sup>5)</sup>. Diese „optimale Dispersität“ bestätigt auch Zänker<sup>6)</sup>. Eingehende Untersuchungen über elektrische Verhältnisse in Farbstofflösungen hat Nowack<sup>7)</sup> gemacht; die Wirkung des Elektrolytzusatzes in substantiven Färbädern soll die sein, die Farbstoffteilchen ihrer negativen Ladung so weit zu berauben, so daß ohne daß Dehydratation also Flockung eintritt, der günstigste Zustand zur Aufnahme durch die Faser erzielt wird. Merkwürdige Verhältnisse konnte Verfasser an Gallerten, welche sich aus konzentrierten Lösungen von substantiven Farbstoffen ausschieden, feststellen<sup>8)</sup>. Dieselben zeigten einen federig-kristallinen Aufbau, sehr ähnlich dem von Seifengallerten<sup>9)</sup>. Dialyse dieser Gallerten, bis zur völligen Elektrolytfreiheit ergab eine Ausscheidung eines Niederschlages im Innern der Hülse, aus nunmehr in Wasser unlöslichen Farbstoffmassen bestehend. Die geringen, von der Herstellung der Farbstoffe herrührenden oder absichtlich den Farbstoffen zugesetzten Elektrolytmengen sind also nicht als Verunreinigungen anzusehen, sondern als wertvolle Hilfsmittel beim Färben, ohne welche die Farbstoffe kaum die bekannte Löslichkeit zeigen würden.

Es fehlt aber auch heute nicht an Forschern, welche den Färbeprozess auf chemische Grundlage zu stellen trachten, was für die vegetabilischen Faserstoffe wohl kaum mehr zeitgemäß ist. Pfeiffer<sup>10)</sup> hat durch Untersuchungen der Neutralsalzverbindungen von Aminosäuren und Polypeptiden auf den Umstand hingewiesen, daß derartige Verbindungen mit den Faser-Farbstoffverbindungen gewisse Analogien hätten. Dagegen ist einzuwenden, daß tierische Fasern nicht allein möglicherweise Aminosäuren darstellen, daß sie vielmehr auch organisierte Körper sind mit bestimmtem strukturellem Aufbau, welcher letzterer, wie beim Färbeprozess der vegetabilischen Faserstoffe nachgewiesen wurde, für die Vorgänge beim Färben keine zu vernachlässigende Rolle spielt.

Bei der Untersuchung von gefärbten Kunstseidenfasern durch den Verfasser und A. Rupert<sup>11)</sup> zeigte sich, daß durch Behandeln in heißem Wasser, besser noch mit Wasser bei einem Überdruck von 2–5 Atm., das auf der Faser befindliche Pigment nicht nur wesentlich unhomogenere Ablagerung nach dieser Behandlung zeigte, sondern daß außerdem in vielen Fällen auch der Farbton der Färbung nicht unbeträchtliche Verschiebun-

<sup>1)</sup> Nägeli u. Schwenderer, „Das Mikroskop“ 1877, 422.

<sup>2)</sup> Kolloid-Ztschr. 20, 127–145 [1917].

<sup>3)</sup> Dissertation Dresden.

<sup>4)</sup> Kolloid-Ztschr. 23, 100–106.

<sup>5)</sup> Färber-Ztg. 1914, Heft 15 u. 16.

<sup>6)</sup> Ebenda 28, 209–212.

<sup>7)</sup> Textilberichte 6, 427–431.

<sup>8)</sup> Kolloid-Ztschr. 22, 49–53.

<sup>9)</sup> Ebenda 11, 150.

<sup>10)</sup> Ztschr. angew. Chem. 1923, 1215.

<sup>11)</sup> Cellulosechemie 6, 189.

gen nach den blauen Farbtönen des Ostwaldschen Farbkreises zeigte. Zur Untersuchung gelangten damals zunächst die bekannten Färbungen mit unlöslichen Azofarbstoffen Paranitranilin-Rot und Naphthylamin-Bordeaux. Da von den Farbwerken Griesheim ähnliche Beobachtungen beim Seifen der auf Naphthol-AS-Basis erzeugten Färbungen gemacht wurden, wurden diese Versuche auch mit Baumwollfärbungen wiederholt. Neben der oben erwähnten Pigmentkonglomeration ergab die mikroskopische Untersuchung nicht nur von Azofarbfärbungen, sondern in besonderem Maße auch bei Küpenfärbungen nicht allein eine Inhomogenisierung der Pigmentablagerung, sondern auch eine Wanderung des Pigmentes ins Lumen der Faser. Ein Teil des Pigmentes war allerdings ins Wasser gegangen und konnte dort mit Hilfe des Mikroskops in Form wohlausgebildeter Kristalle nachgewiesen werden, wie dies übrigens auch im Lumen der Faser der Fall war.

Diese Beobachtungen, wohl die bedeutungsvollsten für die Charakterisierung der Färbungen auf Baumwolle als Adsorptionsverbindungen, ließen nun keinen Zweifel mehr an der auf rein physikalischen Ursachen beruhenden Verbindung von Faser und Farbstoff. Für die vegetabilischen Fasern wird man in Zukunft wohl die Auffassung der Verbindung Faser-Farbstoff als chemische Vereinigung endgültig fallen lassen.

Für die Druckvorgänge waren die Resultate der vorerwähnten Untersuchungen nicht weniger bedeutungsvoll. Der Übergang des Pigmentes aus der Verdickung auf die Faser während des Dämpfprozesses konnte auf Grund der beobachteten Pigmentwanderungen zwanglos erklärt werden<sup>12)</sup>.

Untersuchungen am Kongorubin<sup>13)</sup> verrieten dem Verfasser den polydispersen Charakter dieses Farbstoffes in Lösung. Weitere Untersuchungen führten zur Klärung des Verhaltens der sogenannten „bügelunechten“ Farbstoffe. Die Arbeiten des Verfassers ergaben die Anwesenheit von zwei Hauptanteilen disperser Phasen in den Lösungen dieser Farbstoffe, einen solchen niedriger Dispersität und einen hoher Dispersität. Der erste Anteil, der sich vom zweiten einerseits durch Adsorption an Aluminiumoxyd oder Bariumsulfat<sup>14)</sup>, andererseits durch Dialyse<sup>15)</sup> der Farbstofflösung trennen läßt, ist blau gefärbt, der hochdisperse Anteil rot. Ersterer geht beim Erhitzen mit Wasser in die höhere Dispersion über; ein ähnlicher Vorgang spielt sich aber auch auf der Faser bei Temperaturerhöhung in wässrigem Medium ab. Die niedere Dispersität zeigt auch sonst einen sehr labilen Charakter und geht sehr leicht in den Zustand höherer Dispersität über.

Was nun die Praxis der Färberei anbelangt, so kann zunächst in Betreff der Gruppe der substantiven Farbstoffe etwas grundsätzlich Neues nicht erwähnt werden. Eine alte Beobachtung, daß diese Farbstoffe im Schaum besser färben als nach den gewöhnlichen Methoden, konnte durch Zusatz von ausgesprochenen Schaumbildnern, wie Saponinen, Leim, auch Tannin<sup>16)</sup> weiter ausgebaut werden. Die zum Teil mangelhaften Echtheiten der Färbungen mit diesen Produkten, die Geigy seinerzeit durch Nachbehandlung derselben mit Formaldehyd verbesserte, wollen Knecht und Mueller<sup>17)</sup> durch Anwendung von Magnesium- und Zinksalzen der substantiven Farbstoffe erhöhen.

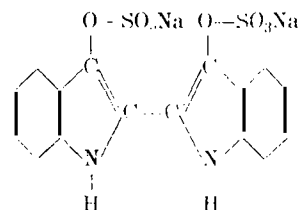
Die Fixierung der basischen Farbstoffe auf der vegetabilischen Faser, die bisher mit Tannin erfolgte, wobei Antimonsalze zur Fixierung des

Tannins dienten, hat eine wesentliche Verbesserung durch die Einführung des „Katanols“ der I. G. Farbenindustrie A. G. Leverkusen erfahren. Das genannte Produkt ist ein geschwefeltes Phenol von ausgesprochenen substantiven Eigenschaften und kann als nahezu farblos substantiver Farbstoff bezeichnet werden. Das Aufbringen dieses Produktes auf die Faser, welches außerordentlich kräftig färbende Eigenschaften für basische Farbstoffe zeigt, geschieht analog der Färbung mit substantiven Farbstoffen, wobei sich aber jede Nachbehandlung erübrigt. Das weiße Garn oder Gewebe färbt sich selbst blaßgelb, worauf bei der Färbung mit zarten Farbtönen entsprechende Rücksicht zu nehmen ist. Auf solcher mit „Katanol“ vorbehandelten Ware färbt man in normaler Weise mit basischen Farbstoffen.

Im Färben mit Beizenfarbstoffen, deren Bedeutung infolge der großen Fortschritte, welche auf dem Gebiete der Küpenfarben gemacht wurden, entschieden abgenommen hat, sind Neuerungen besonderer Art nicht zu verzeichnen. Die „Erganonfarbstoffe“ bedeuten insofern einen Fortschritt, als sie ohne Beizen, allerdings mehr für Klotzfärbungen, angewendet werden können, weil sie interessante Adsorptionsverbindungen zwischen Beizenfarbstoffen und Chromsalzen darstellen. Ihre Bedeutung liegt weniger in der Färberei als im Druck.

Eine rege Tätigkeit sehen wir auf dem Gebiete der Küpenfarbstoffe einsetzen. Kollmann<sup>18)</sup> ersetzt die starken Alkalien in der Küpe durch Erdalkalien, erreicht dadurch eine weitaus höhere Dispersion der Leukoverbindungen, wodurch sich solche Küpen, infolge ihrer geringeren Alkalität, sehr gut zum Färben von tierischen Fasern eignen. Der Verfasser<sup>19)</sup> hat den Einfluß einer Anzahl von Substanzen auf die Küpe und die damit erzeugten Färbungen studiert, und findet, daß Zusätze von Körpern mit ausgesprochen kolloiden Eigenschaften den Dispersitätsgrad des Leukofarbstoffs erniedrigen und damit auch die Stabilität der Küpe herabsetzen.

Einen prinzipiellen Fortschritt in der Anwendung der Küpenfarbstoffe bedeutete eine Erfindung von Bader und Sündler<sup>20)</sup>. Durch Überführung der Leukoverbindungen der Küpenfarbstoffe in Metallsalze ihrer Schwefelsäureester erhielten die Genannten stabile, sich nicht mehr spontan reoxydierende Produkte. Das erste war das Indigosol O des Handels, dargestellt aus Indigoweiß. Die Formel dieser Substanz ist:



Die Bedeutung dieser Produkte — es wurden in der Folge eine ganze Serie sich von Leukoverbindungen anderer Küpenfarbstoffe, unter anderem auch der Indanthrenreihe ableitenden Produkten hergestellt — lag, abgesehen von ihrer einfachen Anwendungsweise, in der weitaus besseren Durchfärbung der erhaltenen Färbungen. Die Substanzen sind wasserlöslich und durchdringen in molekulardispersen Zustande naturgemäß die Faser weitaus vollkommener, als die kolloiden Leukoverbindungen als solche es vermögen. Mit der alten Küpen-

12) Textilberichte 1925.

13) Ebenda 43, 47.

14) Kolloid-Ztschr. 27, 188.

15) Clavel, D. R. P. 296 328.

16) Kolloid-Ztschr. 38, 248.

17) Engl. Pat. 247 694.

18) Textilberichte 2, 379—381; Österr. Pat. 90 678.

19) Textilberichte 1926.

20) Chim. et Ind. 1914, 449—454; Engl. Pat. 186 657.

färberei hat die Verwendung dieser Produkte nichts mehr gemein; die Färbung der Faser geschieht nach dem Vorbilde des Anilinoxydationsschwarz durch Kombination der Lösung des Indigosols mit Chloraten oder anderen Oxydationsmitteln und Entwicklung des Pigments unter Mithilfe eines Katalysators im Dampf. Mit Nitriten gemischt, kann der Körper nach Aufbringen auf die Faser einfach durch eine Säurepassage entwickelt werden.

Auf dem Gebiete der Entwicklungsfarbstoffe ist wenig Neues geschaffen worden. Tschilikin<sup>21)</sup> hat sich eingehend mit der Bildung von Anilinschwarz befaßt und weist nach, daß der Zusatz von Anilinöl, den man vielfach noch antrifft, neben Anilinsalz in Anilinschwarzflotten, wiesie vorzugsweise für Baumwollfärbungen verwendet werden, unwirtschaftlich und auch sonst unzweckmäßig ist. Er empfiehlt die Anwendung von Tragant als Zusatz zur Anilinschwarzflotte und legt besonderen Wert auf die Einhaltung einer Temperatur von 50° beim Trocknungsprozeß. Beim Dämpfen empfiehlt es sich, eine Temperatur von etwa 95° einzuhalten.

Ein absonderliches Verfahren zum Färben von Anilinschwarz hat Ehrenzweig<sup>22)</sup> ausgearbeitet. Das Originelle an dem Verfahren ist die Verwendung von verhältnismäßig großen Mengen von Rhodansalzen, dann weiter p-Phenylendiamin als Sauerstoffüberträger. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß die mit einer solchen Flotte imprägnierten Stücke beliebig lange nach dem Trocknen liegenbleiben können, ohne daß man Gefahr läuft, daß Oxydation eintritt, was insbesondere der Drucker begrüßen wird. Eine nicht zu verachtende Gefahr liegt aber in der Verwendung von Rhodansalzen, da durch Abspaltung von Rhodanwasserstoffsäure während des Dämpfprozesses sehr leicht Schädigung der Ware eintreten kann.

Neuerdings ist vom Verfasser gemeinsam mit J. Hackl<sup>23)</sup> auf Grund der Verwendung von p-Toluolsulfonchloramid-Natrium (Aktivin) ein Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz auf der Faser ausgearbeitet worden. Die Ware wird mit Anilinsalz (130 g pro Liter) unter Zusatz von wenig p-Phenylendiamin und etwa 30 g Kupferchlorid 40° Bé pro Liter präpariert und getrocknet dann in 120 g Aktivin pro Liter präpariert; nach dem Trocknen wird die Farbe ohne zu dämpfen lediglich durch Passage in einer ammoniakalischen, kochenden Seifenlösung entwickelt.

Dank der Entdeckung des  $\beta$ -Oxynaphthoesäureanilids konnte auf dem Gebiete der unlöslichen Azofarbstoffe durch Kupplung dieses Naphthols mit den Diazoverbindungen<sup>24)</sup> einer ganzen Anzahl von Basen eine große Auswahl von recht echten Färbungen erzeugt werden, die noch bedeutend erweitert und in den Farbtönen variiert zu werden vermochte, durch Anwendung der Homologen des Naphthol AS, dem m-Nitranilid (AS-BS), dem  $\alpha$ -Naphthalid (AS-BO) dem p-Anisidid (AS-RL) und verschiedenen anderen mehr. Als Basen waren vor allem das Chloranilin, m-Nitranilin, 4-Nitro-2-amino-toluol und das o-Amino-azo-toluol gebräuchlich.

Ein großer Vorteil, der sich allerdings nur in der Garnfärberei auswirkt, besteht bei der Anwendung dieser Produkte darin, daß infolge der hohen Substantivität der obenerwähnten Naphthole der Baumwoll-

faser gegenüber<sup>25)</sup> die imprägnierten Garne, im Gegensatz zum  $\beta$ -Naphthol, naß gekuppelt werden können.

Ihre volle Lebhaftigkeit erlangen diese, auf Basis der genannten Naphthole hergestellten Farbtöne erst durch längeres Seifen, wobei auch eine Erhöhung der Lichtechtheit eintreten soll. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in der vom Verfasser gemeinsam mit Rupert<sup>26)</sup> seinerzeit beobachteten Pigmentkondensation auf der Faser<sup>27)</sup>.

Wie in der Färberei die Einführung der haltbaren Hydrosulfitverbindungen vielfache Umwälzungen in den Färbverfahren auslösten, so war dasselbe beim Zeugdruck durch die Anwendung des Sulfoxylat-Formaldehyds, dem Hydrosulfit NF, dann dem Rongalit C der Fall. Die außerordentlich wertvolle Eigenschaft dieser Substanzen, im Dampf bei Temperaturen von 100–105° in die Komponenten zu zerfallen, gestattete gewisse Artikel auf dem sichereren Ätzwege herzustellen, die früher nur mit Hilfe von Reservan erzeugt zu werden vermochten. Besonders vorteilhaft arbeitete man mit diesen Verbindungen bei der Illumination der unlöslichen Azofarbstoffe, dem p-Nitranilinrot, später den verschiedenen Färbungen, welche auf Basis von Naphthol AS und seiner Homologen aufgebaut waren. Vielfach erwies sich der Zusatz eines Wasserstoffüberträgers, wozu sich Anthrachinon besonders gut eignete, als besonders vorteilhaft, und bestimmte Azofarben waren nur bei Verwendung dieses Mittels mit Rongalitfarben ätzbar. Nicht nur im Indigoätzdruck, sondern auch für andere Artikel war eine Kombination mit dem Calciumsalz der Sulfosäure des Dimethyl-phenyl-benzyl-ammoniumchlorids, dem Leukotrop W, mit Rongalit C besonders wirksam. Im Indigoätzdruck insbesondere war diese Kombination berufen, das Problem der Ätzung dieser Färbung in idealer Weise zu lösen. Das Reduktionsprodukt war in schwachen Alkalien leicht löslich, und das Verfahren hatte den außerordentlichen Vorteil, daß eine Korrosion der Ware an den bedruckten Stellen, wie sie bei der Chromatätze, weniger bei der Chloratätze nie vollkommen zu vermeiden war, ausgeschlossen blieb.

Hinsichtlich der substantiven Farbstoffe wurden Fortschritte nur in der Ätzung von in diesen Produkten gefärbten Böden erzielt. Statt der früher ausschließlich verwendeten Zinnätzen, welche in mehr oder minderem Grade Gewebe-Korrosionen hervorriefen, konnten mit Hilfe der haltbaren Hydrosulfitpräparate vollkommen einwandfreie Ätzungen erzielt werden. Im Buntätzartikel zwar zeigten sich im Anfang Schwierigkeiten insofern, als die dazu verwendeten basischen Farbstoffe in saurem Medium, wie sonst üblich, nicht in gleicher Weise angewendet werden konnten, da Säuren vorzeitige Spaltung des Rongalits bewirkten. Man überwand, diese Schwierigkeit durch Anwendung von Anilin, Phenol, Glycerin und Alkohol als Lösungsmittel für den Tanninlack.

Im direkten Druck kamen substantive Farbstoffe ihrer geringen Wasserechtheit wegen nur selten zur Anwendung<sup>28)</sup>. Auch die von Justin Müller<sup>29)</sup> vorgeschlagene Verwendung von Fällungsprodukten von substantiven Farbstoffen mit basischen Farbstoffen fand kaum Anwendung.

Wosnesensky<sup>30)</sup> versucht den direkten Druck mit basischen Farbstoffen mit Tannin in Gegenwart von Antimonsalzen bei Gegenwart von Phenolen,

<sup>21)</sup> Textilberichte 1927, 265.    <sup>22)</sup> D. R. P. 314 660.

<sup>23)</sup> D. R. P. angemeldet.

<sup>24)</sup> Rath, Textilberichte 5, 672; Gürtler, ebenda 4, 378–380.

<sup>25)</sup> Rath, Textilberichte 4, 425–427.

<sup>26)</sup> loc. cit.

<sup>27)</sup> Pomeranz, Färber-Ztg. 31, 85–86.

<sup>28)</sup> Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 24, 115–116.

<sup>29)</sup> D. R. P. 308 815.

vorzugsweise Resorcin, um die übliche Brechweinsteinpassage zu ersparen. Diesen Drucken soll eine besondere Reibechtheit eigen sein. Die Methode könnte für den Druck von Rhodaminen Bedeutung haben, deren Reibunechtheit ja zur Genüge bekannt ist. Stiegler<sup>30)</sup> versucht zu demselben Ziele durch Zusatz von Bleisalzen und Milchsäure zu gelangen.

Fischer<sup>31)</sup> behandelt die Anwendung von Katanol zur Fixierung von basischen Farbstoffen im Zeugdruck. Leider ist dieses Produkt in einer Druckfarbe, der stark fällenden Eigenschaften wegen, nicht anwendbar und die Ware muß erst mit einer Lösung der Substanz imprägniert werden, um mit Erfolg mit basischen Farbstoffen bedruckt werden zu können. Da die Katanolpräparation der Ware jedoch einen gelblichen Stich verleiht, der kaum mehr vollständig zum Verschwinden gebracht werden kann, so eignet sich dieses Verfahren nur zum Teil zum Druck von weißer Ware; dasselbe beschränkt sich daher hauptsächlich auf die Buntätzung vorgefärbter Fonds oder im Anilinschwarzreserveartikel.

Ein von russischen Chemikern empfohlenes Verfahren<sup>32)</sup> zur Verwendung von Katanol in der Druckfarbe selbst durch Verwendung der Farbbasen der jeweiligen Farbstoffe, gibt nach den Erfahrungen des Verfassers wenig befriedigende Resultate.

Seit der Einführung der Küpenfarbstoffe im Zeugdruck, besonders gefördert durch die Anwendung der Formaldehyd-Sulfoxylate, ist die Verwendung von Beizenfarbstoffen im Stoffdruck stark zurückgegangen. Der letzte Fortschritt auf praktischem Gebiete bedeutete die zuerst von Wilhelm gefundene Methode der Einbringung von Ölpräparaten in die Alizarindruckfarbe, wodurch die früher erforderliche Präparierung der Gewebe mit Lösungen von Türkischrotölen entbehrlich wurde. Sicher und auch einfacher arbeitete man bei Verwendung des von den Farbwerken Höchst in den Handel gebrachten „Lizarols“, einem Kondensationsprodukt von Ricinolsäure und Formaldehyd. Dasselbe gab allerdings auch nur mit eigens zu dem Zweck eingestellten Alizarinmarken gute Resultate.

Über die Wirkung des Zinnsalzzusatzes zu den Avierbädern für Alizarinrot hat der Verfasser Untersuchungen angestellt<sup>33)</sup>. Er konnte die Bildung von kolloidem Zinnalizarat nachweisen. Es zeigt scharlachrote Farbe und bildet sich aus den beim Seifprozeß abfallenden Alizarinpartikeln. Durch Adsorption an das auf der Faser befindliche Aluminium-calciualizarat gibt es dem Lack die beliebte gelbstichige Färbung. Gemeinsam mit Kurzweil<sup>34)</sup> untersuchte Verfasser auch die quantitativen Verhältnisse beim Fixieren von Alizarinrot drucken.

Außerordentlichen Aufschwung hat die Verwendung von Küpenfarbstoffen im Druck genommen. Insbesondere nach der Einführung der Leukotrope, speziell des Leukotrops W, dem Calciumsalz der Sulfosäure des Dimethyl-phenyl-benzyl-ammoniumchlorids, gelang es, Indigofärbungen in idealer Weise zu ätzen, da das Kondensationsprodukt des Leukotrops W mit dem Leukoindigo, letzteres entstanden durch Reduktionswirkung mittels des Rongalits während des Dämpfprozesses, einen nicht mehr reoxydablen, in schwach alkalischen Lösungen löslichen Körper darstellte.

Verfasser<sup>35)</sup> gelang es, durch Kombination des Leukotropätzverfahrens und der alten Jeanmairschen Methode zum Fixieren von Indanthrenfarbstoffen im Druck ein absolut echte Effekte lieferndes Buntätzverfahren auf Indigofärbungen auszuarbeiten. Der Indanthrenfarbstoff wird einer normalen Leukotropätzfarbe für Indigo gemeinsam mit Ferrosulfat und Zinnchlorür zugegeben. Der Prozeß verläuft dann in zwei Phasen, von denen die eine die normale Ätzung des Indigos im Dampf unter Bildung des orange gefärbten, benzylierten Leukoindigos darstellt, während die zweite, die Fixierung des Indanthrenfarbstoffes und die gleichzeitige Entfernung des Indigoumwandlungsproduktes, in der dem Dämpfen folgenden Passage der Ware in heißer, konzentrierter Natronlauge verläuft.

Der Verfasser<sup>36)</sup> weist ferner darauf hin, daß die Versuche, mit alkalischen Rongalitätzfarben zu arbeiten, besonders bei Anwesenheit von Anthrachinon, infolge Bildung von Wasserstoffperoxyd, niemals zu einwandfreien Resultaten führen können.

Tagliani<sup>37)</sup> beschreibt ein Buntreserveverfahren unter gewissen Küpenfärbungen für Verwendung von Indanthrenfarbstoffen. Er gibt neben dem Illuminationsfarbstoff Eisenvitriol und Zinnsalz zur Reserve und fixiert nach dem Färbebad durch eine gesonderte Passage in heißem Alkali. Ein ähnliches Verfahren wurde vom Verfasser ausgearbeitet<sup>38)</sup>; dabei ist die eigene Passage in Alkali entbehrlich, es genügt das Alkali des Färbebades. Verfasser begründet die Vorgänge, welchen es zu verdanken ist, daß das Reservieren von Küpenfarbstoffen unter Küpenfärbungen möglich wird<sup>39)</sup>.

Pokorny<sup>40)</sup> verwirft bei Reserven unter Indanthrenfarben Zusätze von Bichromaten, wie sie seinerzeit Felmayer u. Co. empfahl, und behauptet, ohne diesen Zusatz mit Manganreserven gute Resultate erhalten zu haben.

Lauterbach<sup>41)</sup> arbeitete ein neues Verfahren zum Buntreservieren von Indanthrenfärbungen aus, wobei besonders Magnesiumcarbonat und Magnesiumoxyd als reservierende Substanzen verwendet werden.

Alizarinrot unter Indigofärbungen kann auf dem Ätzwege nach Angaben des Verfassers<sup>42)</sup> durch Kombination von Rongalit mit Aluminiumbisulfitformaldehyd, Dämpfen und Passage in einem Seifenbade, dem Alizarin zugesetzt wurde, erhalten werden.

Ein originelles Verfahren zur Erzeugung von Ätzeffekten auf Indigo stammt von Maria Scholz. Die normal mit einer Rongalitätze bedruckte Ware wird noch in feuchtem Zustande durch ein heißes Bad von Mineralöl geführt. An den bedruckten Stellen findet spontan Dampfbildung und Ätzung statt. Das Verfahren hat, insbesondere durch die Schwierigkeit der völligen Entfernung der Öle aus dem Gewebe, etwas Problematisches an sich und dürfte über das Versuchsstadium kaum herausgewachsen sein.

Von besonderer Bedeutung für die Druckerei war die Erfindung der schon oben erwähnten Indigosole. Die Fixierung der Küpenfarbstoffe auf dem Umwege über diese Produkte weicht so vollständig von den üblichen Fixierungsmethoden ab, daß die Behandlung an dieser Stelle eigentlich unangebracht ist. Pern-

<sup>30)</sup> Bull. Soc. ind. Mulhouse 86, 175—214.

<sup>31)</sup> Textilberichte 5, 119—121.

<sup>32)</sup> Rev. mensuelles 1926, 149—151.

<sup>33)</sup> Textilberichte 1921.

<sup>34)</sup> Ebenda 1922.

<sup>35)</sup> D. R. P. 263 647 (Gebr. Enderlin A.-G., Wien).

<sup>36)</sup> Textilberichte 1923, 121 u. 328.

<sup>37)</sup> Färber-Ztg. 28, 193—195.

<sup>38)</sup> Färber-Ztg. 1918, 1.

<sup>39)</sup> Journ. Soc. Dyers Colourists 36, 201—202.

<sup>40)</sup> Österr. Pat. 103 911.

<sup>41)</sup> Bull. Soc. ind. Mulhouse 89, 376.

danner<sup>43)</sup> versuchte als erster, salpetrige Säure zur Reoxydation der Indigosole bzw. der Leukoverbindungen der Küpenfarbstoffe zu verwenden. Die Farbwerke Durand u. Huguenin<sup>44)</sup> geben Vorschriften, um diese Produkte sowohl in Färberei als auch im Druck zu verwenden. Im Druck wird eine verdickte Lösung des Indigosols mit Natriumnitrit gemischt aufgedruckt und das Pigment durch eine Passage in Säure entwickelt. Verseifung und Reoxydation erfolgen in einer Operation. Später erwies sich eine Entwicklung analog derjenigen von Anilinschwarz, mit Chloraten unter Beihilfe von Vanadiumverbindungen als Katalysatoren, als angenehmer und sicherer. Eine einfache Dämpfoperation im Mather-Platt löste sowohl Verseifung als auch Reoxydation aus.

Auch die Anwendung der Entwicklungsfarbstoffe, besonders diejenige von Anilinschwarz, hat aus der rapiden Entwicklung auf dem Gebiet der Küpenfarbstoffe Vorteil zu ziehen gewußt. Das echte Schwarz mit den ebenso echten indigoiden oder anthrachinoiden Farbstoffen zu illuminieren, mußte das vornehmste Ziel der Koloristen sein. In dieser Richtung haben der Verfasser und Kurzweil<sup>45)</sup> gearbeitet in der Weise, daß sie auf in Anilinschwarz präparierte Ware Reserven unter Verwendung von Eisenvitriol und Zinnsalz neben Indanthrenfarbstoffen aufdruckten, dämpften und in konzentriertem, heißem Alkali entwickelten. Ähnliche Verfahren stammen von Zeidler<sup>46)</sup>, der jedoch rongalithaltige Farben in schwach alkalischem Medium verwendet. Kielbasinsky<sup>47)</sup> arbeitet in ähnlicher Weise, jedoch auf Basis von stark alkalischen Farben.

Ein neues Verfahren zum Druck von Anilinschwarz hat der Verfasser mit J. Hackl angegeben<sup>48)</sup>. Man präpariert die Ware in p-Toluol-sulfon-chloramid-Natrium (Aktivin), trocknet und bedruckt mit einer Masse, enthaltend Anilinsalz, wenig p-Phenylendiamin und etwas Kupferchlorid. Ein Dämpfen wird entbehrlich; die Ware wird lediglich in einem heißen Seifenbad, dem etwas Ammoniak beigegeben ist, behandelt. Das Gewebe erhält, nach diesem Verfahren bedruckt, seine volle Festigkeit.

Die Verwendung der unlöslichen Azofarben, insbesondere die Verwendung von Nitrosaminen verschiedener organischer Amidokörper in Kombination mit dem Naphthol AS und dessen Homologen in Form der sogenannten „Rapidfarben“ (Griesheim), bedeutet einen bemerkenswerten Fortschritt. Die Präparation der Gewebe in den schwer auswaschbaren Naphtholen unterblieb, und die verdickten Rapidfarben konnten unter Zusatz von wenig normalem Chromat durch eine kurze Dämpfoperation in vollkommener Echtheit auf dem Gewebe fixiert werden. In Anbetracht der kräftigen Substantivität der Naphthol-AS-Derivate war diese Anwendung im Interesse der Weißerhaltung der unbedruckten Gewebestellen besonders begrüßenswert.

Während sich die Kunstseiden, wie sie heute nach dem Viscose- und dem Kupferoxydammoniakverfahren hergestellt werden, in färberischer Hinsicht ähnlich wie die vegetabilischen Fasern verhalten, ist dies bei der Acetatseide nicht der Fall. Diese Kunstfaser, die alle anderen Kunstseiden an Glanz weit übertrifft, besitzt infolge vollständigen Mangels an Quellfähigkeit nahezu keine Affinität zu den Farbstoffen. Man hat nun diesem Verhalten große Auf-

merksamkeit geschenkt, um auch dieses wertvolle Kunstprodukt den färberischen Methoden zugänglich zu machen. Man versuchte durch Quellungsmittel, wie verdünnten Alkohol<sup>49)</sup> oder verdünnten Eisessig, die Faser zum Quellen zu bringen und damit zur Aufnahme von Farbstoffen zu befähigen. Auch durch partielle Verseifung, wobei ein Teil des Materials wieder in Cellulose übergeführt wird, suchte man zum Ziele zu gelangen<sup>50)</sup>, doch wurde durch die bei diesem Verfahren zur Anwendung gelangenden alkalischen Bäder der schöne Glanz beeinträchtigt. Ersatz der freien Alkalien durch alkalische Trinatriumphosphate, bei 60–70° angewendet<sup>51)</sup>, ergab ebenfalls noch nicht vollkommene Resultate. Die Badische Anilin-Soda-Fabrik verwendet in ähnlicher Weise Barythydrat in Gegenwart von Aldehyden<sup>52)</sup>. Erst René Clavel<sup>53)</sup> gelang es, ein praktisch verwertbares Verfahren zum Färben von Acetatseide aufzufinden. Er verwendet stark salzhaltige Farbstofflösungen in Gegenwart von organischen Säuren mit oder ohne Zusatz von Schutzkolloiden. Als letztere kommen Leim, Gelatine, Seifen in Frage. Dieses Verfahren hindert jede Anätzung und Verseifung und erhält den Glanz vollständig. Es können nach diesem Verfahren sowohl saure als auch basische Farbstoffe verwendet werden. Clavel glaubt, daß zum Färben von Acetatseide nur Farbstoffe von bestimmter Konstitution befähigt sind, wobei wesentlich die Abwesenheit von Sulfogruppen sein soll. Günstig wirken Nitro-, Nitroso- und Azogruppen.

Besonderen Wert hatte die Beobachtung der British Celanese (engl. Pat. 227183/1922), daß bestimmte einfache Amidoazo-Verbindungen in emulgiertem Zustande die Acetatseide direkt anfärben. Man hat dann die Möglichkeit, derartige Färbungen zu diazotieren und mit Phenolen und Amidinen zu kuppeln und gelangt in der Weise zu den mannigfaltigsten Farbtönen. Derartige Produkte sind u. a. unter dem Namen „Azonine“ im Handel. Sehr bemerkenswert ist eine Arbeit von Kartaschoff<sup>54)</sup>, der ein hohes Lösungsvermögen der Acetatseide für unlösliche Farbstoffe in suspendiertem Zustande feststellte. Unlösliche Anthrachinonfarbstoffe werden nach 15 Tagen inniger Berührung mit der Acetatseide bei 60° vollkommen von der Faser gelöst. Selbst vollkommen trockener Farbstoff wurde nach 15 Tagen Berührung mit einem Acetatcellulosefilm bei 50–70° nahezu vollkommen aufgenommen.

Besondere Beachtung verdient dann weiter ein Verfahren zum Färben und Bedrucken von Acetatseide, welches von den Farbenfabriken Geigy & Co. ausgearbeitet worden ist. Diese Firma machte die Beobachtung, daß viele Farbstoffe, welche an und für sich keine Affinität zur Acetatseide hatten, mit diesem Material doch kräftige Färbungen und Drucke ergaben bei Mitverwendung von Sulfo- und Carbonsäuren der aromatischen Reihe. Durch diese Zusätze kann die Acetatseide bei verhältnismäßig niedriger, dem Material unschädlicher Temperatur gefärbt werden<sup>55)</sup>.

Auf dem Gebiete der animalischen Faserstoffe ist vor allen Dingen in theoretischer Richtung verschiedentlich gearbeitet worden. Radcliffe<sup>56)</sup> macht auf die Wirkung der verschiedenen Schichten in der Wollfaser auf das Färbungsvermögen aufmerksam. Die Anschauung, daß die Aminogruppen der Wolle die

<sup>43)</sup> Textilberichte 6, 32.<sup>44)</sup> Engl. Pat. 220 964.<sup>45)</sup> D. R. P. 408 414.<sup>46)</sup> Österr. Pat. 103 622.<sup>47)</sup> Private Mitteilung.<sup>48)</sup> D. R. P. angemeldet.<sup>49)</sup> D. R. P. 193 135 (Knoll & Co.).<sup>50)</sup> Franz. Pat. 416 752.<sup>51)</sup> D. R. P. 385 943.<sup>52)</sup> D. R. P. 389 401.<sup>53)</sup> D. R. P. 355 533.<sup>54)</sup> Dissertation Basel, 1925.<sup>55)</sup> D. R. P. angemeldet.<sup>56)</sup> Journ. Soc. Dyers Colourists 38, 64–65.

Färbbarkeit in sauren Farbstoffen bedingen, wurde durch Versuche von Paddon<sup>87)</sup> widerlegt; seine Versuchsergebnisse wurden von Trotman<sup>88)</sup> bestätigt. Außerordentlich eingehend hat sich Pfeiffer gemeinsam mit Olga Angern<sup>89)</sup> mit den Färbvorgängen auf Wolle beschäftigt. Da in der Wolle und Seide basische Aminogruppen, saure Carboxylgruppen und Säureamidgruppen enthalten sind, wurde das Verhalten von Säureamiden und Aminosäuren gegenüber Farbstoffen untersucht. Angewendet wurden einfache Oxy- und Aminoazobenzole, als Aminosäuren Phenylalanin und Sarkosin. Sarkosinanhidrid gibt mit sauren wie mit basischen Farbstoffen gut charakterisierte Molekularverbindungen. Aus den Resultaten der Versuche schließen die Verfasser, daß chemische Kräfte zum mindesten am Zustandekommen der Färbung stark beteiligt sind und daß ganz allgemein Molekularverbindungen zwischen Faser und Farbstoff gebildet werden. Besonders scharf tritt bei den Versuchen der Verfasser die Bedeutung der auxochromen OH-Gruppe hervor. Die Existenz von Verbindungen aus Sarkosinanhidrid und Aminoazoverbindungen zeigt, daß sich die Aminogruppe weitgehend dem Verhalten der Hydroxylgruppe anschließt und also bei Färbeprozessen an der Bindung von Faser und Farbstoff teilnimmt.

Auch Kurt H. Meyer äußert sich in den Textilberichten (1925 und 1926) zur Frage der Physik und Chemie der Färbvorgänge vorzugsweise bei tierischen Fasern. Er stellt fest, daß Wolle im Verhalten gegenüber Farbstoffsäuren und einfachen anorganischen oder organischen Säuren keinen wesentlichen Unterschied zeigt. Sie erweist sich allen Säuren gegenüber als eine schwache Base, die in Gelform vorhanden ist und durch ihr ganzes Volumen hindurch Säuren salzartig zu binden vermag.

Was die Praxis der Färberei und Druckerei tierischer Fasern anbelangt, so war bei dem großen Erfolg in der Baumwollfärberei infolge der Entwicklung der Küpenfarbstoffe das Bestreben, diese Farbstoffgruppe der Färberei der Wolle und Seide nutzbar zu machen, wohl verständlich. Das D. R. P. 321 119 der Firma Cassella u. Co. beschreibt ein Verfahren zum Färben von Wolle mit Leukoverbindungen von Küpenfarbstoffen unter Anwendung von höheren Alkoholen. Schroers<sup>90)</sup> berichtet über das Färben von Seide mit Indanthrenfarben, wobei er besonderen Wert auf Produkte legt, welche wenig Alkali zum Verküpen benötigen, und bei denen die Temperatur des Färbbades möglichst niedrig gehalten werden kann. Zusatz von Schutzkolloiden, Glucose und Zellstoffablauge erleichtern den Schutz der Faser vor Angriff durch das Alkali.

Kollmann<sup>91)</sup> hat, wie schon oben erwähnt, durch Anwendung von Oxyden der Erdalkalien Küpen konstruiert, welche zum Wollfärben außerordentlich geeignet sind.

Morton will im engl. Pat. 209 569 ähnliche Effekte erzielen durch Zugabe von schwachen Säuren zur fertigen Küpe.

Diehle<sup>92)</sup> macht eine Anzahl von Mitteilungen über den Druck von Geweben aus Wolle und weist darauf hin, daß die Kapillarität gebleichter und auch entfetteter Wolle viel geringer ist als die gebleichter Baumwolle. Um eine Lackbildung handelt es sich bei

diesen Prozessen im allgemeinen nicht, sondern lediglich um ein örtliches Auffärben, was einen Dämpfprozeß mit besonders feuchtem Dampf erfordert.

Das Problem des Weißätzens von Wollfärbungen steht auch heute noch im Vordergrund des Interesses. Früher hatte man in dieser Hinsicht bei Anwendung von Zinnoxidulsalzen keinen besonderen Erfolg, da das erhaltene Weiß trotz aller Vorsichtsmaßregeln und Blendungen früher oder später vergilbte. Die Ursache dieser Schwierigkeiten liegt in dem Verhalten der Spaltstücke der zum Färben verwendeten Farbstoffe. Battagay<sup>93)</sup> weist darauf hin, daß die Farbstoffe, welche bei der Spaltung das chromophore Radikal verlieren, ein gutes Weiß bei der Ätzung mit Sulfoxylaten, welche ausnahmslos an Stelle der mineralischen Reduktionsmittel getreten sind, ergeben. Mitverwendung von Wolframaten bei der Ätzung scheint das Weiß zu verbessern. Ob allerdings beim Vergilben der geätzten Stellen nicht auch die Substanz der Wolle als solche eine Rolle spielt, ist noch nicht geklärt. Es erscheint aber bei dem gegenüber Farbstoffen im Vergleich mit der Baumwolle weit aktiveren Verhalten der Wolle nicht unmöglich, daß auch die Affinität zu den Spaltungsprodukten der Farbstoffe eine größere als bei jener Faser ist.

Oppé<sup>94)</sup> behandelt die Rongalitäten im Seidenruck, wobei er feststellt, daß Bräunung beim Ätzen von mit Zinnsalzen beschwerter Seide von Zinnsulfid herrührt, welches sich mit den beim Zerfall der Sulfoxylate entstehenden Sulfiden bildet. Zusatz von Zinkcarbonat zur Druckfarbe beugt dieser Bräunung vor. Für Zwecke der Seidenätzung wird ein geeignetes Gemisch von Sulfoxylat mit Zinkoxyd als Hydralit W in den Handel gebracht<sup>95)</sup>. Zinkoxyd wurde übrigens schon von Perndanner für obengekennzeichneten Zweck der Ätzfarbe zugegeben.

Bedauerlicherweise haben sich die Indigosole in der Wollfärberei und im Wollruck nicht so verwenden lassen, wie es zu erwarten gewesen und wie es in Anbetracht der damit herstellbaren echten Färbungen auch wünschenswert gewesen wäre.

Dagegen ist in der Gruppe der Neolanfarbstoffe der Wollfärberei ein wertvoller Zuwachs an echten Färbungen entstanden. Färbungen in Beizenfarbstoffen, wohl meistens auf Chrombeize, wurden früher stets auf Grund einer Vorbeize oder dann durch Nachchromieren vorgenommen. Ob in diesen Fällen das Chrom ins Farbstoffmolekül eintrat, wie dies bei den Beizenfarbstoffen auf Baumwolle der Fall, ist bis heute noch nicht untersucht worden. Durch Verwendung der sogenannten Neolanfarbstoffe der Gesellschaft für chemische Industrie Basel<sup>96)</sup> fällt sowohl Vorbeize als auch Nachchromieren weg, diese Produkte färben die Wolle wie Säurefarbstoffe aus schwefelsaurem Bade. Die Neolanfarbstoffe sind Azofarbstoffe und enthalten das Chrom im Molekül selbst, so daß von einer Beizung der Wolle unter den genannten Färbbedingungen nicht die Rede sein kann. Diese Färbungen mit Neolanfarbstoffen sind mit Rongalit glatt weiß ätzbar. Die damit zu erzielenden Effekte sind rein weiß, und es handelt sich nur noch darum, festzustellen, ob diese weißen Ätzungen nicht mit der Zeit vergilben.

Ein Punkt, dem man heute besondere Aufmerksamkeit zu schenken beginnt, ist die Echtheit der Färbungen. Nach dem Auffinden der sich vom Anthra-

<sup>87)</sup> Journ. physical Chem. 26, 384—389.

<sup>88)</sup> Journ. Soc. Dyers Colourists 40, 77—79.

<sup>89)</sup> Ztschr. angew. Chem. 39, 253—259.

<sup>90)</sup> Textilberichte 2, 38—40.

<sup>91)</sup> Österr. Pat. 90 678.

<sup>92)</sup> Färber-Ztg. 28, 166—170.

<sup>93)</sup> Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 23, 165—170.

<sup>94)</sup> Textilberichte 4, 540—541.

<sup>95)</sup> Ebenda 1924, 43. <sup>96)</sup> D. R. P. 416 377.



chinon ableitenden, von Bohn dargestellten Farbstoffe der Indanthrenggruppe konnten mit denselben Färbungen erzielt werden, welchen, außer vielleicht dem alten Türkischrot, was Echtheit anbelangt, nichts an die Seite gestellt werden konnte.

Vom wissenschaftlichen Standpunkt aus mußten besonders die Veränderungen der Färbungen am Licht interessieren, während ihre Beeinflussung durch die Wäsche zwar große praktische Bedeutung hatte, jedoch zwanglos durch die Wirkung des Alkalis gemeinsam mit den in der Seifenlösung vorhandenen kolloiden Fettsäuren erklärt werden konnte.

Zur Lichtechtheit von Färbungen — es sei daran erinnert, daß Chevreul schon vor langen Jahren in dieser Richtung Untersuchungen angestellt hatte — hat sich der Begründer der modernen Farblehre, Wilh. Ostwald<sup>67)</sup>, geäußert. Ostwald nimmt an, daß die chemische Einwirkung des Lichtes von der Natur des beeinflussten Stoffes abhängt. Für die photochemische Wirkung gibt es einen endlichen Schwellenwert der Lichtstärke. Das Überschreiten der Schwelle ergibt eine meßbare chemische Wirkung; der Stoff kann also eine überschwellige Belichtung beliebig lange aushalten, wenn ihm nach jeder kurzen Belichtung eine Erholungszeit gewährt wird. Diese Bedingung erfüllt der Wechsel von Tag und Nacht.

Verfasser<sup>68)</sup> hat den Einfluß des Lichtes auf Indigo-färbungen untersucht, und zwar von Färbungen, welche nach den verschiedenen Verküpfungsverfahren hergestellt waren. Die Unterschiede in der Lichtwirkung waren zwar schon mit bloßem Auge festzustellen, weit genauer aber mit den von Wilh. Ostwald geschaffenen Meßinstrumenten. Es stellte sich heraus, daß die Einwirkung des Lichtes in den untersuchten Fällen nicht denselben Einfluß ausübte, daß also die Art der Ablagerung des Pigmentes auf der Faser in bezug auf die Wirkung des Lichtes nicht gleichgültig war.

Von Gillet und Giot<sup>69)</sup> wird der Einfluß gewisser Gruppen im Farbstoffmolekül untersucht. Bei Säurefarbstoffen scheint die Anwesenheit von o- oder p-Diphenylgruppen schützend zu wirken, während scheinbar Nitrogruppen gegen die Wirkung des Lichtes nicht schützen.

Der Verfasser<sup>70)</sup> fand beim Belichten von Primulinfärbungen, daß der belichtete Teil der Probe sich nicht mehr diazotieren ließ, daß also die Amidogruppe als solche nicht mehr vorhanden war. Die Oxydation der Primulinfärbung mit Chlorkalklösung bewirkt ähnliche Veränderungen in ihrem Verhalten, so daß in diesem Falle eine oxydative Wirkung des Lichtes auf bestimmte Gruppen außer allem Zweifel zu stehen scheint.

<sup>67)</sup> Ztschr. ges. Textilind. 23, 94—95.

<sup>68)</sup> Textilberichte 3, 433—434.

<sup>69)</sup> Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 28, 98—105.

<sup>70)</sup> Textilberichte 5, 541—544.

Krähenbühl<sup>71)</sup> hat Untersuchungen angestellt über die Beeinflussung der Echtheit der Färbungen am Licht und kommt zum Schlusse, daß man zu der gewünschten höheren Lichtechtheit gelangen könne durch rein chemischen Ausbau des Moleküls bis zu dessen denkbar besten räumlichen Abrundung und dadurch erhöhten Stabilisierung und dann weiter auf kolloidchemischem Wege, durch Einbettung des Farbstoffmoleküls in ein Schutzkolloid, welches die allzu große Beweglichkeit der oszillierenden Moleküle herabmindert.

Außerordentlich wertvolle Beiträge zur Kenntnis der Wirkung des Lichtes, speziell auf Wollfasern hinsichtlich deren Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe, hat v. Bergen<sup>72)</sup> geliefert. Die Wollspitzen, besonders die der Rückenhaare des Schafes, werden durch länger dauernde Belichtung infolge des Aufenthaltes der Tiere auf der Weide, vielfach noch unter der besonders starken Wirkung der Hochgebirgssonne, in ihrem chemischen Verhalten vollkommen verändert, so daß die belichteten Teile sich bei der Einwirkung von Säuren lösen. Je nach der Art des Farbstoffes färbt sich die belichtete Wollspitze heller, wie z. B. beim Eriochromazurol oder aber dunkler wie beim Eriochromacyanin R, als normale Wollhaare. Indigo und Diaminfarben ergaben ebenfalls helle Spitzen.

In neuester Zeit sind von Schanwin und Pakschwer<sup>73)</sup> Untersuchungen in der gekennzeichneten Richtung unternommen worden. Sie fanden, daß die Kohlensäure das Endprodukt des Ausbleichens von Farbstoffen am Licht darstellt. Die Untersuchungen ergaben aber weiter, daß nicht allein der Farbstoff durch die Oxydation an der Kohlensäureerzeugung beteiligt ist, sondern auch das Substrat, die Cellulose. Oxycellulose und damit verminderte Reißfestigkeit war an dem Substrat festzustellen, eine Beobachtung, welche übrigens der Verfasser schon viel früher bei der Belichtung von Färbungen in basischen Farbstoffen, dann noch bei den Färbungen einiger Anthrachinonabkömmlinge, unter anderen dem Anthraflavon, gemacht hatte<sup>74)</sup>.

Große Verdienste um die Echtheitsfrage hat sich der Verein deutscher Chemiker dadurch erworben, daß er eine Echtheitskommission einberief, welche für die verschiedenen Echtheiten Normen schaffte, begründet auf dem Verhalten von Färbungen mit bestimmten Farbstofftypen.

Die Färbungen wurden auf verschiedenem Material ausgeführt, so daß die Echtheiten von Färbungen auf den verschiedensten Substraten festgelegt werden konnten. Diese Normierung und Typisierung ist in verschiedenen Veröffentlichungen der Echtheitskommission niedergelegt<sup>75)</sup>.

[A. 144.]

<sup>71)</sup> Textilberichte 6, 108.

<sup>72)</sup> Ebenda 4, 23 u. 77.

<sup>73)</sup> Ztschr. angew. Chem. 1927, 1006.

<sup>74)</sup> Textilberichte 1924, 541.

<sup>75)</sup> Verfahren, Normen u. Typen, 3. Ausg. Verlag Chemie, Leipzig.

## Saure Seifen.

Von Dr. MAX HARTMANN und HANS KÄGI.

Wissenschaftliche Laboratorien der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.

(Nach einem Vortrag in der Basler chemischen Gesellschaft.)

(Eingeg. 19. Dezember 1927.)

Der Titel unserer Mitteilung ist in bezug auf die Wortbildung nicht ganz genau und kann die Vorstellung erwecken, es handle sich um saure Salze von Fettsäuren, wie sie bei der Hydrolyse der Alkaliseifen entstehen und wie sie unlängst von McBain und Stewart<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London 1927, 1392.

beschrieben worden sind. Diese Autoren haben sogar ein kristallisiertes Kaliumdioleat erhalten, das sie aus zwei Molekülen Ölsäure mit einem Molekül Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung gewonnen haben. Sie bezeichnen diesen Stoff als saure Seife, wiewohl er kaum technischer Verwendung fähig ist, da ja gerade beim