



# Enzyklopädie der technischen Chemie

Unter Mitwirkung von Fachgenossen

herausgegeben von

**Professor Dr. Fritz Ullmann**

Genf

Zweite, völlig neubearbeitete Auflage

Fünfter Band

**Färben – Glyoxylsäure**

Mit 398 Textbildern

## Zusammenfassende Übersicht

der im fünften Bande der „Enzyklopädie der technischen Chemie“ (zweite Auflage) enthaltenen umfangreicheren Abhandlungen mit ihren Verfassern.

- Färben von Steinen \* Ing.-Chem. *Ph. Eyer*, Halberstadt.  
Färberei \* Prof. Dr. *E. Grandmougin*, Paris.  
Farblacke \* Direktor Dr. *R. Rübencamp*, Dresden.  
Farbstoffanalyse \* Prof. Dr. *E. Ristenpart*, Chemnitz.  
Farbstoffe, künstliche \* Prof. Dr. *E. Grandmougin*, Paris.  
Farbstoffe, pflanzliche - Farbstoffe, tierische \* Dr. *G. Cohn*, Berlin.  
Fermente \* Prof. Dr. *R. Chodat*, Genf.  
Fette, gehärtete \* Dr. *W. Normann*, Chemnitz.  
Fette und Öle \* Dr. *A. Eisenstein*, Wien.  
Fettsäuren \* Dr. *P. Dangschat*, Berlin.  
Feuergefährliche Flüssigkeiten, Lagerung \* Direktor Dipl.-Ing. *E. Hurlbrink*, Berlin.  
Feuerlöschmittel \* Prof. Dr. *E. Biesalski*, Berlin.  
Feuerungsanlagen \* Ing. *A. Dosch*, Berlin.  
Feuerwerkerei \* Prof. Dr. *K. Utescher*, Berlin.  
Filmfabrikation \* Dr. *K. Kieser*, Beuel am Rhein.  
Filter und Filterpressen \* Dr. *H. Rabe*, Berlin.  
Firnis \* Dr. *Hans Wolff*, Berlin.  
Flachs \* Prof. Dr. *E. Ristenpart*, Chemnitz.  
Flammenschutzmittel \* Dr. *G. Cohn*, Berlin.  
Fluor \* Dr. phil. Chem. *A. Schloss*, Berlin.  
Fluoren \* Dr. *G. Cohn*, Berlin.  
Fluorverbindungen \* Dr. phil. Chem. *A. Schloss*, Berlin.  
Flüssigkeitskontrollapparate \* Dr. *H. Rabe*, Berlin.  
Formaldehyd \* Dr. *G. Bugge*, Konstanz.  
Formiate \* Dr. *G. Cohn*, Berlin.  
Fruchtäther, künstliche \* Dr. *A. Szameitat*, Engen (Baden).  
Fructose \* Dr. *G. Cohn*, Berlin.  
Füllkörper \* Dr. *H. Rabe*, Berlin.  
Furfurol \* Dr. *G. Cohn*, Berlin.  
Galalith \* Direktor Dr. *A. Bartels*, Harburg a. d. E.  
Galenische Präparate \* Dr. *H. Vogtherr*, Berlin.  
Gallium - Gallussäure \* Dr. *G. Cohn*, Berlin.  
Galvanische Elemente \* Prof. Dr. *K. Arndt*, Berlin.  
Galvanotechnik \* Dr.-Ing. *G. Eger*, Berlin.  
Gärung \* Prof. Dr. *F. Ehrlich*, Breslau.  
Gase, verdichtete und verflüssigte \* Dr. *E. B. Auerbach*, Berlin.  
Gasfilter - Gasgeschwindigkeitsmesser \* Dr. *H. Rabe*, Berlin.  
Gasglühkörper \* Dipl.-Ing. Dr. *W. Bertelsmann* und Dr.-Ing. *F. Schuster*, Berlin.  
Gasmanometer - Gasmesser - Gasreiniger - Gastrockner - Gaszentrifugen \* Dr. *H. Rabe*, Berlin.  
Gefrierschutzmittel \* Dr. *G. Cohn*, Berlin.  
Gelatine und Leim \* Dr.-Ing. Dr. phil. *J. Reitsötter*, Berlin.  
Gerberei \* Prof. Dr. *J. Paessler*, Freiberg (Sachsen).

- Gerbextrakte \* Dr. *L. Pollak*, Aussig (Elbe).  
 Gerbstoffe, künstliche \* Prof. Dr. *G. Grasser*, Sapporo (Japan).  
 Germanium \* Dr. *G. Cohn*, Berlin.  
 Geschwindigkeitsmesser \* Dr. *H. Rabe*, Berlin.  
 Getreide und seine Verarbeitung \* Prof. Dr. *M. P. Neumann*, Berlin.  
 Gifte, gewerbliche \* Dr. *G. Cohn*, Berlin.  
 Glas \* Prof. Dr. *R. Dietz*, Dresden.
- Glucoside \* Dr. *G. Cohn*, Berlin.  
 Glühlampen \* Dr. *E. Lax* und Prof. Dr. *M. Pirani*, Berlin.  
 Glutaminsäure \* Dr. *G. Cohn*, Berlin.  
 Glycerin \* Dr. *P. Dangschat*, Berlin.  
 Wirtschaftliches \* Dr. *F. Schaub*, Berlin.  
 Glycerinacetate - Glycerinersatz - Glycerinphosphorsäure - Glykokoll - Glykol - Glykolsäure - Glyoxal - Glyoxylsäure \* Dr. *G. Cohn*, Berlin.

Außerdem enthält der Band noch — neben den Hinweisen auf andere Stichworte — eine Reihe von kleineren Beiträgen; solche allgemein physikalischen Inhaltes sind von Prof. Dr. *K. Arndt*, Berlin, die Arzneimittel von Dr. *M. Dohrn*, Berlin, alle Farbstoffe von Prof. Dr. *E. Ristenpart*, Chemnitz, die Legierungen von Direktor Dr.-Ing. *E. H. Schulz*, Dortmund, verfaßt.

Nachdruck der in diesem Werke enthaltenen Artikel sowie ihre Übersetzung in fremde Sprachen ist nur mit Bewilligung der Verleger gestattet

## F

(Fortsetzung)

**Färben** von Blättern, Blumen, Faserstoffen, Federn, Fellen, Gräsern, Haaren, Holz, Leder, Papier, Pelzen, Steinnuß, Stroh s. Färberei (Bd. V, 3); von Metallen s. Metallfärbung; von Steinen s. den folgenden Artikel.

**Färben von Steinen.** An dieser Stelle soll das Färben von Natursteinen, wie Marmor, Alabaster, sowie das von Kunststeinen nach ihrer Fertigstellung behandelt werden, während das Färben der letzteren bei ihrer Fabrikation unter „Kunstmarmor“ beschrieben wird. Das Färben von Marmor, schon den alten Griechen bekannt, bildete sich zuerst in Italien zu einem gewinnbringenden Industriezweig aus. Später fand es auch in anderen Ländern Verbreitung. Schließlich wurden auch andere natürliche und künstliche Steine dem gleichen Veredlungsprozeß unterworfen.

Marmor färbt man hauptsächlich, um störende Adern zu verdecken, aber auch um billigeren Sorten den Anschein von teureren zu geben, Kalkstein, Alabaster sowie Kunststeine ausschließlich, um edlere Steine, wie Marmor, Onyx, Malachit u. s. w., vorzutauschen.

1. Färben von Marmor. Zwar gibt es jetzt Verfahren, welche eine Durchfärbung des ganzen Steines gestatten. Im allgemeinen verzichtet man aber darauf und begnügt sich damit, nur die oberflächliche Schicht mit Farbstoff zu tränken. In diesem Falle muß das Stück vollkommen fertiggestellt sein. Es kann nachträglich nur noch poliert werden.

Die Farbstofflösungen, Beizen genannt, welche man verwendet, sind meist mit Alkohol oder ätherischen, aber auch fetten Ölen hergestellte Tinkturen von Pflanzenfarbstoffen, ferner auch Lösungen von Metallsalzen. Sie werden kalt oder angewärmt mit Pinsel oder Schwamm aufgetragen oder aufgegossen. Kleinere Stücke taucht man in die Lösung ein. Stets muß der Marmor, um seine Poren zu erweitern, in geeigneter Weise angewärmt werden. In seltenen Fällen nimmt man das Erwärmen erst nach dem Auftragen der Beize vor, so bei Verwendung alkoholischer Gummigutt- oder Drachenblutlösung. Die wichtigste Marmorbeize ist die von M. WEBER angegebene Lösung von neutralem Eisenchlorid in 85–90 % igem Weingeist, mit der man eine mehr oder weniger intensive Gelbtönung erzielt. Die Stärke der Färbung hängt von der Konzentration der Lösung, von der Tiefe des Eindringens, vom Gefüge des Marmors und schließlich von der Temperatur der Erwärmung ab. Auch die Nuance fällt je nach der Art des Arbeitens etwas verschieden aus. Die alkoholische Eisenchloridlösung wird vom Calciumcarbonat nicht zersetzt. Sie dringt deshalb tiefer als eine wässrige Lösung in den Stein ein, u. zw. wird das färbende Salz von dem kalten Marmor in einer verhältnismäßig schwachen Oberschicht festgehalten, während es ihn in der Wärme leicht etwa 2 mm tief durchtränkt, wie man unschwer bei Beobachtung der Kanten ersehen kann. Behandelt man nunmehr den Marmor — nach dem Trocknen — mit Wasser, dann reagiert das Eisenchlorid mit ihm und scheidet in seinen Poren höchst fein verteiltes Eisenoxyd ab, wobei sich der Ton der Oberflächenfärbung deutlich ändert. Diese Zersetzung kann auch durch bloße Einwirkung

feuchter Luft herbeigeführt werden. An Politurfähigkeit und Härte büßt der Stein nichts ein.

Erhebliche Schwierigkeiten bereitet die Ungleichmäßigkeit des Gefüges des Marmors dem Künstler. Auch der weißeste Stein enthält weichere und härtere Partien von mehr oder weniger großer Ausdehnung, die dem Auge nicht erkennbar sind, namentlich auch harte stenglige Absonderungen, die der Farbstofflösung gegenüber ein ganz verschiedenes physikalisches Verhalten zeigen. Diese Verschiedenheit tritt besonders hervor, wenn unter Beihilfe stärkerer Erwärmung eine dicke Schicht gefärbt werden soll, weniger, wenn eine geringe Intensität der Färbung in dünnerer Schicht bezweckt und schwächer erwärmt wird. Andererseits kann man auch durch sachgemäße Ausnutzung der Verschiedenheit des Gefüges gewisse Effekte erzielen.

Durch Zusatz von etwas Manganchlorür zur Eisenchloridlösung kann man den Farbton modifizieren. In diesem Falle empfiehlt es sich, den Gegenstand nach dem Trocknen erst mit Alkohol, dem einige Tropfen Ammoniak zugefügt sind, zu befeuchten, dann wieder zu trocknen und schließlich der Behandlung mit Wasser zu unterwerfen. Wahrscheinlich wird man andere alkoholische Metallsalzlösungen in gleicher Weise zum Färben von Marmor verwenden können. Vgl. *D. R. P.* 284 689, worin die Verwendung von alkoholischen Metallsalzlösungen, z. B. Kupferchlorid, bei Gegenwart von Glycerin und nachheriges Fixieren mit Kaliumferrocyanid beschrieben ist. Wässrige Lösungen zeigen eine sehr verschiedene Durchdringungskraft dem Marmor gegenüber. Eisenchlorürlösungen dringen z. B. äußerst schwierig ein, während Kaliumpermanganatlösung 12 mm dicke Platten in etwa 24<sup>h</sup> fast ganz durchtränkt.

Gelbe Marmorbeize erhält man ferner durch Auflösen von Gummigutt oder Safran in Alkohol oder von Auripigment in Ammoniakwasser. Rot färbt man mit Drachenblut, feuerrot mit Orlean, scharlachrot mit Cochenille unter Zusatz von etwas Alaun, karmoisinrot mit Brasilienholz, dunkelrot mit Silbernitrat, alles in alkoholischer Lösung, purpur mit einer Mischung von 2 Tl. der scharlachroten und 1 Tl. der karmoisinroten Beize, hellbraun mit alkoholischer Catechulösung, blau mit heißer wässriger Kupfervitriollösung (1:2), smaragdgrün mit einer Schmelze aus Grünspan und weißem Wachs, hellgrün mit einer Lösung von krystallisiertem Grünspan in 14 Tl. siedendem Alkohol.

In neuerer Zeit dürfte der Marmor fast ausschließlich durch Einlegen in die heiße Lösung von sauren Teerfarbstoffen, wie Säuregrün, Echtgelb S u. s. w., gefärbt werden.

2. Färben von Steinen im allgemeinen. Nachstehend noch einige Vorschriften, die nur teilweise noch Interesse haben.

Achat- und onyxähnliche Steine erhält man aus italienischem Alabaster, indem man ihn trocken erhitzt, in eine Lösung von Kaliumbichromat oder Alaun taucht, abkühlt, trocknet, schleift, wieder erhitzt und dann die Risse mit Farbe versieht, so daß er eine buntgefärbte Äderung erhält (ALB. HABILD & Co., Berlin, *D. R. P.* 90098).

Marmorierung von Steinen (P. A. MOREAU, Cognac, *D. R. P.* 82451). Die Gegenstände werden stellenweise mit Firnis abgedeckt und dann in verschiedene färbende Metallsalzlösungen eingetaucht. Man verwendet Eisen-, Kupfer- und Zinksulfatlösungen von 20–35° *Bé.* Je nach der Länge der Einwirkung, die  $\frac{1}{2}$ –5' dauert, und der Reihenfolge der Bäder erhält man Färbungen nach Art des Sienamarmors, graue und braune sowie gelbe, braune und schwärzliche Adern.

Aus Achat gewinnt man onyxähnliche Steine, wenn man ihn mit Salpetersäure behandelt, um Eisen und andere Verunreinigungen zu lösen, trocknet, brennt, mit verdünnter Natronlauge trinkt, wäscht, trocknet und wieder brennt. Die Gegenstände sind nunmehr rein weiß geworden, ihre Poren sind offen gelegt und nehmen oberflächlich jede beliebige Farbe an, während die tieferen Schichten blendend weiß bleiben (A. DREHER, Obertiefenbach, *D. R. P.* 12767).

Schließlich erzielt man eigenartige Farbmuster auf Marmor oder Kunststein, wenn man zwei sich nicht mischende Farblösungen gleichzeitig auf den porösen Stein bringt, so beispielsweise einerseits Lösungen in Wasser, Ammoniak, Glycerin oder Weingeist, andererseits in Öl, Terpentin, Petroleum, Äther, Chloroform u. s. w. Die Farbstofflösungen stoßen einander allenthalben ab und liefern deshalb scharf abgegrenzte, verschiedenartige Färbungen (E. E. HIPPE, Kopenhagen, *D. R. P.* 138 462).

**Literatur:** M. WEBER, *Der Marmor*. Friedr. Vogel, Leipzig – V. H. SOXHLET, *Die Kunst des Färbens und Beizens von Marmor* u. s. w. Wien und Leipzig 1899. *Ph. Eyer.*

**Farbenechtheit** s. Färberei (Bd. V, 3) und Malerfarben.

**Farbenphotographie** s. Photographie.

**Färberei** (Textilfärberei) hat die Aufgabe, tierische oder pflanzliche Gespinnstfasern durch Behandeln mit gelösten Substanzen derart zu durchdringen, daß eine gleichmäßige dauerhafte Färbung der Faser erzeugt wird.

Historisches. Der Ursprung der Färberei muß in dem Bestreben gesucht werden, die durch die Natur gebotenen Farben und Farbenzusammenstellungen nachzuahmen und auf die Bekleidung zu übertragen. Daß die farbigen Naturprodukte auch als Färbemittel dienten, war ja so nahelegend, daß es nicht wundern kann, daß zunächst farbige Blüten, später auch andere Pflanzenteile (Blätter, Früchte, Stengel, Wurzeln) als farbliefernde Körper zur Verwendung kamen. Der Zufall mag auch hier wie bei allen Erfindungen mitgespielt haben, und so sehen wir schon frühzeitig in China, Japan, Indien und Ägypten eine verhältnismäßig hoch entwickelte Färbereiindustrie, über deren Verfahren allerdings nur spärliche Ausführungen bis zu uns gelangt sind. Von den Griechen wissen wir fast nichts und über die Ausführung der Färberei im römischen Zeitalter nur das Wenige, was uns hauptsächlich von PLINIUS übermittleit wurde. Von färbenden Pflanzen bzw. Pflanzenteilen wurden unter anderem gebraucht: die Färberröte, die Alkana, der Kermes für Rot, der Färbeginster für Gelb, der Waid für Blau, Eichenlaub für Grau und Schwarz und die grüne Nußschale für Braun. PLINIUS erwähnt auch weißen und schwarzen Alaun, und durch HERODOT wissen wir, daß auch die Beizenfärberei den Alten bereits bekannt war. Zur Veredlung gelangten im Abendlande zunächst die Leinfaser, die älteste Kulturfaser, und wohl fast gleichzeitig die Wolle, erst etwa im 2. Jahrhundert v. Chr. die Seide, welche aus China auf dem Landwege, später aber auch auf dem Seewege eingeführt wurde. Außerdem wurde aus Kos hauptsächlich die Bombykia eingeführt, d. i. eine Art wilder Seide, und es fand auch Seeseide (Byssus) eine erhebliche Verwendung. Auch die Baumwolle war den Römern bekannt; sie kam aus Kleinasien und wurde ihrer Seltenheit wegen hoch geschätzt. Zu Beginn unserer Zeitrechnung muß die Textilindustrie bereits eine ziemlich hohe Entwicklung erreicht haben; denn es wurden außer leinenen, wollenen und seidnen Geweben auch halbleinene Gewebe (Wolle und Leinen) sowie halbseidene Gewebe hergestellt und gefärbt, dann auch kostbare Brokate, die mit Metallsäden durchwirkt waren. Eine besondere Erwähnung verdient die Purpurfärberei, welche mit verschiedenen Muschelarten (Purpurschnecken: *murex trunculus* und *purpura haemostona*) durchgeführt wurde und eine richtige Küpenfärberei darstellt. Es ist wohl anzunehmen, daß der Ruf des antiken Purpurs, der bis auf unsere Zeit gedungen ist, weniger seiner Schönheit zuzuschreiben ist — Purpur war ein rötliches Violett — als vielmehr seiner Kostbarkeit, welche durch die schwierige Ausführung bedingt war. So wird der Preis von 1  $\text{℔}$  Purpurseide im 3. Jahrhundert n. Chr. auf etwa 4500 M., von 1  $\text{℔}$  tyrischer Purpurwolle auf etwa 300 M. geschätzt. Es ist daher verständlich, daß der Gebrauch des Purpurs ursprünglich auf die Herrscher beschränkt war, später allerdings auch für hohe Staatsbeamte (*purpurati*) und in der christlichen Zeitrechnung für hohe geistliche Würdenträger verwendet wurde. Die Färberei war ursprünglich Regalrecht und ging im Laufe der Zeit verloren, da später andere Färbarten an ihre Stelle traten. Durch die Völkerwanderung wurden zahlreiche Erfahrungen der antiken Textilindustrie vernichtet; nur in Byzanz hatten sich die Künste erhalten und weiter entwickelt. Eine weitere Belebung erfolgte im 6. Jahrhundert unserer Zeitrechnung durch die Einführung der Seidenindustrie, die sich rasch zu hoher Blüte entwickelte und später von den Arabern weiter bis nach Spanien verbreitet wurde.

Eine besondere Rolle spielt in der Geschichte der Färberei Venedig, welches durch rege Handelsverbindungen mit Byzanz verbunden war und nach dem Rückgang und dem Zerfall dieses Weltreiches gewissermaßen die Zufluchtsstätte der Färbekunst und die Übergangsstelle bildete, über welche die Färberei nach Mittel- und Westeuropa gelangte. Venedig war damals der wichtigste Handelsort am Mittelländischen Meer und der bedeutendste Importhafen; es führte nicht nur die morgenländischen Erzeugnisse ein, sondern es entwickelte sich in Venetien auch eine erfolgreiche Textilindustrie. Wir verdanken auch einem Venetianer, GIOVANNI VENTURA ROSETTI, ein unter dem Namen *Plictho* (von *splicazione* = Erklärung) im Jahre 1548 veröffentlichtes Färbereibuch, welches historisch von der größten Wichtigkeit ist, da es den damaligen Stand der Färberei ausführlich schildert. Wie nachhaltig der Einfluß dieses Werkes war, ersieht man daraus, daß noch 1716 eine französische Übersetzung desselben (*suite du teinturier parfait*) erschien.

Zu den bereits früher angeführten Färbematerialien des Altertums sind hinzugekommen: Indigo und Brasilienholz (Rotholz), Wau, Galläpfel, Sumach, dann die vom Florentiner RUCCELLAI gegen das Jahr 1300 entdeckte Orseille. Vielfach wird die Wolle auf Alaunbeize gefärbt, und auch Eisen- und Kupferbeize (letztere für Grün) sind in Anwendung.

Tiefgreifend wurde das Färbegewerbe aber verändert, als nach der Entdeckung Amerikas die amerikanischen Farbwaren, insbesondere Cochenille und Blauholz, dann durch die Entdeckung des Seeweges nach Ostindien auch der Indigo nach Westeuropa gelangten. Die Einführung dieser neuen Farben begegnete übrigens ganz erheblichen Schwierigkeiten. Insbesondere wehrten sich die mächtigen Waidbauer mit allen Mitteln gegen die Einführung des Indigos, dessen Verbrauch vielfach mit Todesstrafe belegt wurde, bis schließlich auch hier trotz aller Verbote das Bessere siegte. Die Einfuhr dieser neuen Produkte erfolgte naturgemäß durch die Spanier und die Portugiesen, und damit verschwindet auch nach und nach die Bedeutung von Venedig. Hierdurch wird auch bedingt, daß nun in Westeuropa die Industrie mehr und mehr hervortritt; und so entwickelte sich in Holland und in dem benachbarten Flandern eine blühende Wollindustrie, welche für das Färben der Wolltüche fast eine Monopolstellung einnimmt. Besonders wichtig war hier die Erfindung des Cochenillescharlachs durch CORNELIUS DREBBEL (um 1530), welche sich rasch verbreitete und auch nach Frankreich gelangte (Gobelin). In diesem Lande, welches frühzeitig zur Einigkeit gelangte, blühte unter der kraftvollen Regierung LUDWIGS XIV. eine hochentwickelte Textilindustrie. Wir haben aus dieser Zeit ein für die Geschichte der Färberei höchst wichtiges Dokument zu verzeichnen, d. i. das von COLBERT ausgearbeitete Gesetz (1669), welches den Färbern, die damals bereits in Schön-

Schlecht- und Seidenfärber eingeteilt wurden, genau vorschreibt, welche Farbstoffe zur Verwendung kommen sollen.

Schönfärber für echtfarbige Ware durften verwenden: Waid (Pastel), Sumach, Galläpfel, Krapp, Cochenille, Indigo, Kermes, Wau und Curcuma, während die Schlechtfärber auf die Verwendung von Blauholz, Rothholz, Gelbholz, Fisetholz, Orseille, Orléan, Lackmus und Safran angewiesen waren. Die Verordnungen COLBERTS waren wohl auch der Anlaß, daß eine Reihe von Gelehrten sich mit Problemen der Färberei und der Farben zu beschäftigen angingen, und so ist im 18. Jahrhundert bereits eine erhebliche Literatur auf diesem Gebiete vorhanden (HELLOT, MAQUER, RÉAUMÜR, DUFAY u. s. w.). Dann seien auch zwei wichtige Farben erwähnt, die aus dieser Zeit stammen, d. i. das gegen 1747 aus Griechenland eingeführte Türkischrot und das etwa zur gleichen Zeit von DIESBACH erfundene Berlinerblau, welche beide raschen Eingang in die Textilindustrie fanden. Die Rotfärberei verlangte große Mengen Krapp, so daß sich der Krappbau in Südfrankreich (Avignon) mächtig entwickelte, bis er 1870 durch Einführung des künstlichen Alizarins vollkommen verschwand.

Einen weiteren Markstein in der Geschichte der Färberei bildet dann die Ende des 18. Jahrhunderts und im Anfang des 19. Jahrhunderts sich mehr und mehr entwickelnde Baumwollindustrie, deren Gründung auf die 1776 stattgefundene Erfindung der Eggeniermaschine durch WHITNEY zurückgeführt werden kann. Gleichzeitig entfalteten sich die mechanischen und chemischen Verfahren derart, daß hier nur die wichtigsten Daten, die gewissermaßen Marksteine dieser Entwicklung bilden, verzeichnet werden können. In mechanischer Hinsicht sind es die Erfindung der Dampfmaschine (1782), der Spinnmaschine (1774) sowie des mechanischen Webstuhles (JACQUARD); in chemischer Hinsicht: die Schwefelsäurefabrikation (1774), die Sodagewinnung nach LEBLANC (1793), die Bereitung des Chlorkalks durch TENNANT (1798). Von geringerer Bedeutung sind die Einführung der Chromverbindungen durch VAUQUELIN (1797), des Manganbisters durch HARTMANN (1815), des Catechubrauns durch KURRER (1815) sowie in den Dreißigerjahren die Erzeugung von Chromschwarz mit Blauholz. Will man die Strömung, die im Anfang des 19. Jahrhunderts herrschte, charakterisieren, so muß anerkannt werden, daß durch Zusammenwirken zahlreicher Umstände die damalige Färberei eine bereits hervorragende Stellung einnahm.

Ein vollständiger Wechsel trat in der letzten Hälfte des vorigen Jahrhunderts ein durch die inzwischen erfolgte Entdeckung der künstlichen organischen Farbstoffe, welche innerhalb eines halben Jahrhunderts die meisten natürlichen und anorganischen Farben bis auf Blauholz vollkommen verdrängten und die Färbereiindustrie zu einer neuen Blütezeit brachten.

Über die Entwicklung der Industrie der künstlichen Farbstoffe s. Bd. V, 99.

Während im Anfang der Teerfarbstoffindustrie wohl hauptsächlich die Leichtigkeit der Anwendung und die Ausgiebigkeit der Farbstoffe die Hauptrolle spielten und die Echtheit weniger berücksichtigt wurde, ist neuerdings eine Richtung entstanden, welche bestrebt ist, auch echte Farben zu erzeugen. Zu erwähnen wäre die Wollecfärberei mit Alizarinfarben, die durch die Herstellung zahlreicher echter Azofarben erweitert worden ist; für die Baumwollecfärberei war von Bedeutung die Entdeckung und Herstellung der Entwicklungsfarben (1890), dann der Schwefelfarben (1900) und schließlich der Küpenfarben (1906). Diese neuesten Erzeugnisse haben für die Echtfärberei aller Fasern, insbesondere der Baumwolle und Wolle, große Bedeutung erlangt; sie sind charakteristisch für die neueren Echtheitsbestrebungen in der Farbenindustrie und in der Färberei. Es darf aber nicht unerwähnt bleiben, daß im allgemeinen die Kosten für echte Färbungen und echte Farbstoffe größer sind als für weniger echte, und es sind die Ziele der künftigen Farbstoffindustrie darin zu erblicken, die Preise der echten Farbstoffe zu vermindern und außerdem bei gleichbleibender Echtheit die Färbereiverfahren zu vereinfachen. Eine Verbilligung der Farbstoffe und eine Vereinfachung der Färberei wird die Färbereiindustrie stets mit Freuden begrüßen. Durch die Einführung der künstlichen organischen Farbstoffe ist die Färberei von der Entwicklung der Teerfarbenindustrie abhängig geworden. Denn sie hat die Methoden der Färberei auf sämtlichen Faserarten vollkommen umgestaltet und wird sie in Zukunft noch weiter beeinflussen.

Allgemeines über Färberei. Die Färberei bezweckt, die farblosen Gespinnstfasern durch geeignete Behandlung mit Farbstofflösungen so zu verändern, daß sie für unser Auge farbig erscheinen. Es kann aber nur dann von einer eigentlichen Färberei die Rede sein, wenn die erzeugte farbigte Faser, die erzielte Färbung, einer Reihe mechanischer und chemischer Einflüsse widersteht, der sie im Laufe ihrer weiteren Verarbeitung oder Nutzenanwendung unterworfen sein wird. Mit dem Ausdruck der Färbung verbinden wir also stets den Begriff der Echtheit, d. h. es ist Voraussetzung, daß die gefärbte Faser verschiedenen Eingriffen Widerstand leiste; sie muß also echt sein gegen Wäsche, Bleiche, Chlor, Licht, Walke, Reibung, Wärme und weitere physikalische und chemische Agenzien. Im allgemeinen wird es keine Färbung geben, die alle Echtheiten aufweist, und dies ist technisch auch unnötig. In den meisten Fällen wird es genügen, wenn sie einigen Einflüssen widersteht. Welche von ihnen in Betracht kommen, wird hauptsächlich davon abhängen, für welchen Verwendungszweck die gefärbte Faser bestimmt ist, und es sollen diese Ansprüche später behandelt werden.

Bei der Begrenzung der Begriffe „gefärbter Körper“ und „Farbstoff“ besteht die Schwierigkeit darin, genau die Grenze zu ziehen, wann von einer Färbung die Rede sein kann, da natürlich auch hier, wie bei den meisten Erscheinungen, kein sprunghafter Übergang der Eigenschaften stattfindet, sondern zwischen den unbrauchbaren Anfärbungen und den technisch verwertbaren Färbungen alle

Zwischenstufen vorhanden sind. Ausschlaggebend ist wohl in allererster Linie die Waschechtheit, d. i. die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser, weiter gegen schwach alkalische Mittel; erst in zweiter Linie kommen die Lichtechtheit, Chlorenchtheit u. s. w. in Betracht, die man gewissermaßen als Echtheiten zweiten Grades bezeichnen könnte. Also die erste Bedingung ist, daß die Färbung dem Einfluß des Wassers und des Waschens widerstehe. Für viele Zwecke wird die so erreichte Echtheit allerdings nicht immer genügen; es wird noch nötig sein, daß sie je nach dem Verwendungszweck noch den Einflüssen der Belichtung, der Reibung, der Walke u. s. w. Widerstand leiste. Dieses Ziel läßt sich auf verschiedene Weise erreichen, u. zw. hängt diese nicht nur von der Faser, also von ihrem chemischen und physikalischen Verhalten ab, sondern es spielen auch die angewendeten Farbstoffe hierbei eine ebenso wichtige Rolle. Um das Wesen der Färberei und die sich hier abspielenden Vorgänge daher genauer zu erkennen, ist es vor allem nötig, sich zunächst über die verschiedenen Färbarten klar zu werden.

Geht man mit gut genetzter Wolle in ein kaltes Färbebad ein, welches etwa das 50fache Fasergewicht an Wasser aufweist und mit 2% (auf die Wolle berechnet) eines sauren Farbstoffs (Orange II, Ponceau u. s. w.) beschickt ist, und erhitzt unter fleißigem Rühren nach und nach bis zur Siedetemperatur, so wird der Farbstoff aus der Farbflotte trotz ihrer Verdünnung (etwa 0,04%) nach und nach auf die Faser aufziehen und diese immer tiefer und tiefer anfärben, während das Bad entsprechend der Farbstoffabnahme immer heller und heller wird. Erhöht wird das Anfärben durch entsprechende Zusätze zum Bade, insbesondere Natriumsulfat und verdünnte Schwefelsäure bzw. Natriumbisulfat, welche bewirken, daß in vielen Fällen eine vollkommene Erschöpfung des Färbebades eintreten kann; es geht also sämtlicher Farbstoff auf die Wollfaser über, und das Bad wird vollkommen wasserklar ausgezogen (Echtrot z. B.). Dies wird allerdings nicht in allen Fällen erreicht (Patentblau z. B.); es spielen in dieser Hinsicht die Konstitution des Farbstoffs sowie insbesondere seine Löslichkeit eine erhebliche Rolle. Ähnliches gilt auch von der erhaltenen Färbung; in gewissen Fällen wird es leicht sein, eine vollkommen gleichmäßige, egale, Färbung zu erhalten, während in anderen Fällen die Färbung schipprig, ungleichmäßig ist. Wir haben es im ersten Fall mit einem leicht egalisierenden, im zweiten Falle mit einem schwer egalisierenden Farbstoff zu tun.

Wesentlich anders verhält sich die Baumwollfaser, wenn wir sie mit einem sog. direktziehenden Farbstoff (Diamin-, Benzidin-, Chlorantin-, Dianilfarbstoff u. s. w.) färben. Hier wird es selbst bei Innehaltung eines kürzeren Flottenverhältnisses (etwa 1:30) und mit geeigneten Zusätzen, wie Kochsalz, Glaubersalz bzw. Alkalien, nicht gelingen, eine vollkommene Entfärbung des Bades zu bewirken; sondern es bleiben gewisse Mengen Farbstoff im Bade zurück, die umso größer sind, je dunkler die zu erzielende Färbung ist und je länger das Färbebad angesetzt wurde. Derselbe Farbstoff, der von der Baumwolle nicht vollständig erschöpft wird, kann durch Wolle, im essigsäuren Bade gefärbt, vollkommen ausgezogen werden.

Ein weiterer Unterschied zwischen Baumwollfaser und Wollfaser bietet das Verhalten gegenüber basischen Farbstoffen. Die Wolle wird von solchen (Fuchsin, Methylviolett u. s. w.) in essigsäurem Bade leicht und rasch gefärbt, wobei ebenfalls das Färbebad weitgehend erschöpft wird, während die Baumwolle meist nur ganz schwach angefärbt wird und die erhaltenen Färbungen keinerlei Echtheit aufweisen. Wenn aber die Baumwolle vorher in eine Tanninlösung eingelegt war, wobei sie sich, wie durch die Eisenchloridreaktion leicht nachgewiesen werden kann, mit Gerbstoff belädt, so kann sie darauf mit basischen Farbstoffen gefärbt werden, die sie aus dem Färbebad ebenfalls vollkommen auszieht. Es gibt weiter Fälle, in denen der Farbstoff weder auf der pflanzlichen noch auf der tierischen Faser direkt brauchbare Färbungen ergibt. Dies ist z. B. der Fall bei gewissen Farbstoffen aus der Anthrachinonreihe, den Alizarinfarbstoffen. Alizarin selbst gibt auf Wolle höchstens eine gelbe, wertlose Färbung. Wird aber die Wollfaser vorher in passender Weise mit Metalloxyden, Chrom-, Tonerde-, Eisenoxydhydrat beladen, so erlangt sie die Eigenschaft, Alizarin anzuziehen, und je nach dem verwendeten Oxyde werden verschiedene Töne erhalten: Rot mit Tonerde, Puce mit Chrombeize, Violett mit Eisenoxyd u. s. w. Genau dasselbe Verhalten zeigt die Baumwollfaser, und die erhaltenen Färbungen entsprechen den auf Wolle erhaltenen, obgleich natürlich dem verschiedenen Charakter der beiden Faserarten entsprechend die Befestigung der Metalloxyde in wesentlich anderer Weise erfolgt.

Solche Farbstoffe, welche die Faser direkt anfärben, bezeichnet man wohl auch als substantive, diejenigen dagegen, die zur Fixierung einer Beize benötigen, als adjektive; doch hat diese Einteilung nichts Absolutes, da, wie eben gezeigt wurde, die basischen Farbstoffe für die tierische Faser substantiv, für die pflanzliche Faser dagegen adjektiv sind. Diese Bezeichnungen werden daher jetzt seltener gebraucht; dasselbe gilt von der Unterscheidung in monogenetische und polygenetische Farbstoffe, die fast vollständig außer Gebrauch gekommen ist.

Man kann auf der Faser aber auch gefärbte Körper befestigen, die in Wasser unlöslich sind, die daher im landläufigen Sinne nicht als Farbstoffe anzusprechen sind. Dies trifft bei den Küpenfarben zu, welche nur auf dem Umweg gefärbt werden können, daß man sie durch Reduktion in alkalilösliche Reduktionsprodukte überführt. In dieser alkalischen Lösung, der Küpe, wird die Färbung vorgenommen; die Faser belädt sich mit dem Reduktionsprodukt, welches dann durch Luftoxydation in den ursprünglichen Farbstoff zurückverwandelt wird. Das Färbeverfahren ist sowohl auf pflanzlicher wie auf tierischer Faser anwendbar; doch müssen bei letzterer infolge ihrer Alkaliempfindlichkeit besondere Vorsichtsmaßregeln innegehalten werden, um sie nicht zu schädigen.

Ähnlich gestaltet sich der Färbeprozess mit Schwefelfarben, welche in Schwefelnatriumlösung gefärbt werden und hauptsächlich für die Pflanzenfaser Verwendung finden.

Eine eigentümliche Färbart ist die Erzeugung der Farbe auf der Faser selbst; dieses Verfahren dient ganz besonders in der Baumwollfärberei. Man kann die Farben auf der Faser durch Oxydation, durch Kondensation, durch Kupplung, durch Doppelumsetzung oder durch andere zweckdienliche Verfahren erzeugen. Auf einer Oxydation beruht die Anwendung des Anilinschwarz,

bei der die Faser mit den zur Erzeugung der Farbe nötigen Materialien (Anilinsalz, Oxydationsmittel und Sauerstoffüberträger) getränkt und die Entwicklung meist durch erhöhte Temperatur bewirkt wird. Sehr wichtig ist die Erzeugung der Naphtholazofarben durch Kupplung auf der Faser. Diese wird, mit der alkalischen Lösung eines Phenols — meist  $\beta$ -Naphthol oder Derivate — getränkt, getrocknet und hierauf durch eine passend hergestellte Diazolösung gezogen. Es kuppelt dann die Diazokomponente mit dem Phenol, und man erhält durch passende Auswahl die verschiedensten Färbungen, die vollkommen echt auf der Faser fixiert sind. Durch Doppelumsetzung wird auf der Baumwollfaser noch jetzt Chromgelb gefärbt, indem man die zu färbende Ware mit einem Bleisalz (Bleiacetat, Bleinitrat) trinkt, trocknet und hierauf durch ein Chromkalibad passiert. Die nach den eben erwähnten Methoden dargestellten Färbungen haben mitunter den Übelstand, daß sie reibunecht sind, da der erzeugte Farbkörper nur oberflächlich auf der Faser niedergeschlagen ist, während eine reibechte Färbung eine vollkommene Durchdringung des Fasermaterials erfordert.

Endlich gibt es auch Fälle, in denen ganz unlösliche Farbstoffe rein mechanisch von der Faser angezogen werden; hierauf beruht z. B. die Anfärbung der Baumwolle durch Ultramarin beim Bläuen, das Gilben durch Ocker u. s. w., ferner die Acetatseidenfärberei.

**Färbetheorien.** Wie aus diesen wenigen Beispielen ersehen werden kann, ist der Färbevorgang keinesfalls einheitlich; er wechselt nicht nur mit der Farbstoffklasse, die zur Verwendung kommt, sondern ist auch in weitgehendem Maße von der Faserart abhängig, die gefärbt werden soll.

Man hat nun vielfach versucht, die sich beim Färben abspielenden Vorgänge von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zu betrachten, ohne zu bedenken, daß die sich hier abspielenden Reaktionen höchst komplizierter und zum Teil noch unerforschter Natur sind. Von den Teerfarbstoffen, die technisch gebraucht werden, kann mit Ausnahme der Schwefelfarben, deren näherer Bau teilweise noch unerforscht ist, im allgemeinen gesagt werden, daß ihre Konstitution uns bekannt ist. Wir wissen dagegen verhältnismäßig wenig über den chemischen Bau der Gespinnstfasern, und die bis jetzt aufgestellten Formeln können, wenn sie überhaupt anerkannt werden, nur als Annäherung dienen. Dies gilt insbesondere für die tierischen Fasern (Wolle), die morphologisch nicht notwendigerweise einheitlich sind und von denen es daher zweifelhaft bleibt, ob sie nicht aus mehreren Albuminoiden zusammengesetzt sind. Es kommt dann auch noch hinzu, daß beim Färbeprozess die Proteide, wie aus den eingehenden Versuchen SUIDAS hervorgeht, eine partielle Hydrolyse erleiden, so daß neue Atomgruppen entstehen können, welche in der ursprünglichen Faser nicht vorhanden waren. Es muß daher wohl zugegeben werden, daß das Resultat der vielen Untersuchungen, die mit großer Mühe durchgeführt wurden, bis in letzter Zeit nicht befriedigte. Weiter muß betont werden, daß es im allgemeinen zweckmäßiger ist, den Farbstoff der Faserart anzupassen, als diese zu verändern, und in dieser Erkenntnis ist die Farbstoffindustrie bestrebt gewesen, neue Farbstoffklassen zu erzeugen, die besonders in der Einfachheit der Anwendung einen Fortschritt darstellen.

Beim Studieren der umfangreichen Literatur über diesen Gegenstand<sup>1</sup> findet man z. B. die widersprechendsten Ansichten und es hält außerordentlich schwer, eine einigermaßen unparteiische Darstellung der vorliegenden Untersuchungen zu geben. Ihr Umfang nötigt uns übrigens auch dazu, nur die wichtigsten Resultate der neueren Forschungen hier zu verzeichnen.

Es lassen sich die vorliegenden Färbetheorien zweckmäßig in 3 Gruppen einteilen. Verschiedene Verfasser betrachten die Färbung als einen rein physikalischen oder mechanischen Vorgang; dann gibt es andere, welche Vertreter der chemischen Färbetheorie sind, nach denen also chemische Reaktionen die Färbeprozesse bedingen, und endlich gibt es eine dritte Gruppe, welche eine vermittelnde Stellung zwischen diesen beiden extremen Richtungen einnimmt.

Die Anfänge der chemischen Färbetheorie reichen bis zum Ende des 18. Jahrhunderts zurück. CHEVREUL betrachtete schon 1834 die Färbung als eine Art Salzbildung, und SCHÜTZENBERGER schloß sich dieser Ansicht an. Die erzeugte Färbung ist nach ihm ein neues chemisches Individuum, da ihr die Eigenschaften der einen Komponente, die Löslichkeit, fehlt. Er stellte schon gelegentlich seiner Arbeiten über die Natur der Wolle, die allerdings jetzt überholt sind, eine Konstitutionsformel für das Keratin auf, in der er die Gegenwart von Amino- und Carboxylgruppen annahm. Beim Färbeprozess sollten die basischen Farbstoffe von der Carboxylgruppe, die sauren Farbstoffe von den Aminogruppen festgehalten werden; das Färben stellt also eine verhältnismäßig einfache Lackbildung dar.

Die chemische Färbetheorie hat besonders in KNECHT einen eifrigen Vertreter gefunden, der seine Ansicht durch eine Reihe experimenteller Untersuchungen zu stützen versucht hat, insbesondere dadurch, daß beim Färben der Wolle mit einem basischen Farbstoff die gesamte Farbbase auf die Faser aufzieht, während die an die Base gebundene Säure quantitativ im Bad zurückbleibt<sup>2</sup>.

Was das Färben mit sauren Farbstoffen anbelangt, so geht aus den neuesten Untersuchungen<sup>3</sup> wohl mit Sicherheit hervor, daß es sich um einen chemischen Vorgang handelt; denn von einer

<sup>1</sup> Für die neuere Literatur vgl. insbesondere: C. G. SCHWALBE, Neuere Färbetheorien. Stuttgart 1907; P. ZACHARIAS, Die Theorie der Färbeprozesse. Berlin 1908; L. PELET-JOLIVET, Die Theorie des Färbeprozesses, Dresden 1910; GEBHARD, Einwirkung von Licht auf Färbungen. *Chem.-Ztg.* 37, 601 ff. [1913]; SALVATERRA, *Monatsh. Chem.* 34, 255 [1913].

<sup>2</sup> *B.* 37, 3481 [1904]; *B.* 21, 1556 [1888].

<sup>3</sup> KURT H. MEYER, *Melliands Textilber.* 6, 737 [1925]; *Textilber.* 7, 29, 605 [1926]. S. auch ELÖD, *Kolloidchem. Beih.* 19, 320 [1925]; RUAGLI, *Heiv. chim. Acta* 7, 496 [1925]; O. KESTNER, *Chemie der Eiweißkörper*. Braunschweig 1925; DR. PAULI, *Kolloidchemie der Eiweißkörper*. Dresden 1920).

konstanten Menge Wolle bzw. Seide werden äquivalente Säuremengen gebunden. Dies gilt sowohl für einfache, anorganische oder organische Säuren, für farblose wie für die gefärbten Farbstoffsäuren. Die Wolle erweist sich also, allen Säuren gegenüber, ähnlich wie etwa lösliche Eiweißkörper, als eine schwache Base, die in Gelform vorhanden ist und durch ihr ganzes Volumen hindurch Säuren salzartig zu binden vermag.

Nebenbei sei bemerkt, daß das Äquivalentgewicht der Wolle sich zu 1200 errechnet (für Seide etwa 4200), da nur ein geringer Teil des in den tierischen Fasern enthaltenen N ( $\frac{1}{13}$  bei Wolle;  $\frac{1}{50}$  bei Seide) basische Eigenschaften besitzt und der größte Teil meist säureamidartig gebunden vorliegt. Etwa  $\frac{1}{3}$  der basischen Gruppen der Wolle sind als primäre Amine vorhanden; doch unterliegen die gebildeten Salze einer teilweisen Hydrolyse infolge der geringen Basizität der Wolle, und bei Anwendung etwa äquivalenter Säuremengen folgt die Hydrolyse dem OSTWALDSchen Verdünnungsgesetz. Tatsächlich verhält sich also die tierische Faser gegenüber Säuren, und insbesondere Farbstoffsäuren, wie eine Base. Sie bildet also Salze nach dem Schema: Base + Säure  $\rightleftharpoons$  Salz + Wasser, ganz ebenso wie gewisse Eiweißkörper, mit dem Unterschiede allerdings, daß sie sich wie ein gequollenes Gel verhält, das sich nicht in der ganzen ihm dargebotenen Flotte auflösen, aber dennoch durch sein ganzes Volumen hindurch reagieren kann.

Da die verschiedenen konstituierten basischen Gruppen der tierischen Faser nicht die gleiche Basizität besitzen, so stellt die Kurve der Säureaufnahme bei verschiedenen Konzentrationen die Summe der Hydrolysegleichgewichte aller basischen Gruppen nach dem Massenwirkungsgesetz dar und ist infolgedessen nicht einfach zu errechnen. Sie ist äußerlich den sog. Adsorptionsisothermen ähnlich, ohne daß sie allerdings mit Adsorption das Geringste zu tun hat.

Bezüglich der Färberei selbst ist hervorzuheben, daß beim praktischen Färben die angewandten Farbstoffmengen nur Bruchteile der Menge betragen, die von der tierischen Faser maximal aufgenommen werden könnten. Allerdings verbindet sich mit der Salzbildung auch ein Lösungsvorgang, da Wolle und Seide, wie gewisse Eiweißkörper, für viele Verbindungen, und insbesondere basische Farbstoffe, ein ganz erhebliches Lösungsvermögen besitzen.

Die Anhänger der mechanischen oder physikalischen Färbetheorien können in 2 Gruppen geteilt werden. Die einen betrachten den Farbstoff als auf der Oberfläche der Faser sich befindend (Adsorption oder Oberflächenanziehung)<sup>1</sup>, während die anderen annehmen, daß er im Faserinneren gelöst sei (Absorption oder Lösungstheorie). Die erstere Ansicht hat schon frühzeitig in HELLOT (1786) einen Vertreter gefunden. Er meint, daß durch die Einwirkung der Hitze die Poren der Wolle geöffnet werden, wodurch die Farbstoffteilchen eindringen können; beim Abkühlen verringern sie sich wieder und halten daher den eingedrungenen Farbstoff zurück. Ein Nachweis für diese Ansicht läßt sich kaum erbringen; es bleibt daher nur die Oberflächenanziehung, die wohl unstreitig besteht, aber keinesfalls eine genügende Erklärung für den Färbevorgang bietet.

Von den Lösungstheoretikern sind in erster Linie O. N. WITT und V. GEORGIEVICS zu nennen. WITT betrachtet den gefärbten Körper als eine starre Lösung und den Färbeprozess als einen Ausschüttelungsvorgang. Dazu meint GEORGIEVICS, daß der Vergleich schon deshalb nicht zutrifft, weil beim Ausschütteln einer in Wasser gelösten Substanz mit einem Lösungsmittel immer eine Verteilung zwischen beiden Lösungsmitteln stattfindet. Man kann aber bekanntlich die Färbäder in gewissen Fällen quantitativ ausziehen; andererseits können die Färbungen durch Wasserbehandlung, auch wenn man die allergrößten Wassermengen verwendet, niemals mehr vollständig abgezogen werden. Der Färbeprozess stellt daher keinen reversiblen Vorgang dar. Dagegen ist es V. GEORGIEVICS in einzelnen Fällen (wie z. B. bei Färbungen von Pikrinsäure auf Seide und Wolle, von Indigocarmin auf Seide, von Patentblau A und Cyanin B auf Wolle u. s. w.) gelungen, nachzuweisen, daß die Verteilung des Farbstoffs zwischen Faser und Flotte nach dem Verteilungssatz erfolgt und mathematisch durch die Beziehung:

$$\frac{x}{\sqrt{C\text{-Flotte}}} = \text{konst.}$$

ausgedrückt werden kann, wenn C-Faser den von der Faser aufgenommenen Farbstoff und C-Flotte den im Bade verbleibenden Farbstoff bezeichnet. Hiermit wird die Analogie der Färbungen mit Lösungen einerseits und den bei Kolloiden beobachteten Adsorptionserscheinungen andererseits zum Ausdruck gebracht.

Für die Acetatseide ist der physikalische Vorgang der Färberei wohl sicher festgelegt, wenigstens für einfache, wenig lösliche, gefärbte Körper; es handelt sich um einen Lösungsvorgang, bei welchem die Verteilung zwischen Acetylcellulose und Wasser dem HENRYschen Gesetz gehorcht;

der Teilungskoeffizient  $\frac{CAC}{CFI}$  ist konstant (KURT H. MEYER). Vgl. auch V. KARTASCHOFF, *Helv.*

*chim. Acta* 8, 152 [1926]. Hierbei handelt es sich allerdings nicht um eine feste Lösung, sondern um eine Erscheinung, die den wirklichen Lösungen in Flüssigkeiten nahe verwandt ist; die feste Acetatseide verhält sich wie eine zähe Flüssigkeit, wie ein „Glasfluß“.

Bei höher molekularen Derivaten, basischen Farbstoffen z. B., zeigt sich allerdings vorerst die Neigung, den Farbstoff an der Oberfläche zu fixieren; es bildet sich an der Grenzfläche Acetatseide-Wasser eine einfache Schicht von Farbstoffmolekülen, mit dem organischen Rest in die Seide, mit dem hydrophilen ins Wasser ragend; doch dringen schließlich, bei längerer Einwirkungsdauer, auch die basischen Farbstoffe in die Acetatseide ein.

Auch die Färbung der vegetabilischen Faserstoffe wird jetzt wohl allgemein als auf rein physikalischen Ursachen beruhend anerkannt; es handelt sich um Adsorptionsverbindungen zwischen Faser und Farbstoff. Hierbei sei auf die von NÄGELI schon vor langer Zeit aufgestellte Micellar-

<sup>1</sup> FREUNDLICH, *Ztschr. physikal. Chem.* 59, 284 [1907].

theorie hingewiesen, die sich für die Erklärung der Färbeporgänge der vegetabilischen Fasern als besonders fruchtbar gezeigt hat. Nach ihm besteht die organisierte Substanz aus Micellen; die Färbung kann nun erfolgen durch Einlagerung des Pigmentes in der Zellwand des Baumwollhaares (Intussuszeptionsfärbungen) oder durch Pigmentauflagerung (Appositionsfärbungen), oder es können beide Vorgänge sich gleichzeitig abspielen. So dürfte die Bildung von Bleichromat auf der Faser eine typische Appositionsfärbung sein, wohl auch diejenige von Indigo, da er sich durch Lösungsmittel (Eisessig, Phenol, Anilin) quantitativ abziehen läßt. Die Teilchengröße der Micellen der meist kolloiden Farbstoffe von hohem Molekulargewicht sind für das Eindringen in die Faser von Bedeutung: so kann die Flachs- und Leinenfaser keine so großen Farbstoffteilchen aufnehmen wie die Baumwolle. Bei Mischfärbungen wird man daher je nach der Teilchengröße auf den verschiedenen Fasern verschiedene Töne beobachten können. Dieser Umstand ist bei Herstellung von Färbungen mit Farbstoffgemischen ebenfalls zu berücksichtigen, da der verschiedene Dispersionsgrad der Farbstoffe eine verschiedene Aufnahmefähigkeit bedingt. Des weitern sei beigefügt, daß die gut egalisierende Färbungen erzeugenden Farben einen weit höheren Dispersionsgrad aufweisen, als die weniger dispersen schwer egalisierenden Farbstoffe.

Zur Erzielung des optimalen Farbeffektes gehört bei substantiven Färbungen ein ganz bestimmter Dispersitätsgrad des Farbstoffes; der Zusatz von Elektrolyten soll eben bewirken, daß die Farbstoffteilchen durch Fortnahme ihrer negativen Ladung, aber ohne Ausflockung, für die Aufnahme durch die Faser in einen günstigen Zustand versetzt werden (HALLER). Gewisse Farbstoffe zeigen übrigens öfters zwei disperse Phasen in Lösung: eine niedere Dispersität und eine höhere Dispersität; die erste geht in die zweite beim Erhitzen über, und so erklärt sich die Veränderung des Farbtones beim Erhitzen bzw. beim Bügeln bei den sog. bügelunechten Farbstoffen (HALLER, *Kolloid-Ztschr.* 27, 188).

Auch die Küpenfärbung ist nach den Untersuchungen von K. BRASS und G. TORINUS (*Kolloid-Ztschr.* 45, 256 [1928]) ein rein physikalischer Vorgang: die Cellulosefaser entzieht die Leukoverbindungen aus der Küpe, und die Gleichgewichte gehorchen dem HENRYschen Gesetz. Der Teilungskoeffizient hängt von der Faserart und dem Farbstoff ab; er ist z. B. für Baumwolle: 29 für Indigo, 227 für Indanthrenblau und 303 für Flavanthrengelb in der Hydrosulfitküpe. Es scheint, daß der Teilungskoeffizient von der chemischen Konstitution des Farbstoffes abhängt, nicht aber von seinem Dispersitätsgrad; die hochkondensierten Ringsysteme haben die höchsten Teilkoeffizienten und ergeben auch die echtsten Färbungen.

Die Färbung durch einen Küpenfarbstoff wird also durch eine Lösungsverteilung des Leukofarbstoffes in der Cellulose eingeleitet; ob allerdings im weiteren Verlauf des Färbeporganges eine chemische Bindung zwischen Cellulose und Leukofarbstoff eintritt, bleibt unentschieden. Über den Zustand des durch Oxydation gebildeten Küpenfarbstoffes auf der Faser wurde schon vorhin gesprochen (Appositionsfärbung).

Zu den rein physikalischen Erklärungsversuchen der Färbeporgänge muß allerdings bemerkt werden, daß sie wohl die Aufnahme des Farbstoffs durch die Faser, nicht aber seine Bindung mit ihr erklären. Trotzdem einerseits die gefärbte Faser vielfach die Eigentümlichkeiten des Farbstoffs sowie seine Reaktionen aufweist, als ob der Farbstoff bloß wie in der Lackfabrikation auf einem geeigneten Substrat niedergeschlagen worden wäre, so ist doch andererseits nicht zu verkennen, daß eine Färbung nur dann zustande kommt, wenn sich zwischen Faser und Farbstoff Vorgänge abspielen, die ein Unlöslichwerden des Farbstoffs bedingen. Was die Natur dieser Vorgänge anbetrifft, so gehen die Ansichten darüber noch sehr auseinander. Es dürfte aber für die Verfechter der neueren Theorien, die eine vermittelnde Stellung zwischen der chemischen und der physikalischen Theorie annehmen, als erwiesen gelten, daß sie keineswegs einheitlicher Natur sind. Ein rein chemischer Vorgang dürfte bloß die Lackbildung bei der Beizenfärbung sowie der Oxydationsvorgang beim Färben von Küpenfarben sein; bei diesen ist der Unterschied zwischen Farbstoff (d. h. der im Färbepad enthaltenen Substanz) und dem gefärbten Produkt besonders auffallend. (Über Farblacke vgl. TSCHUGAEFF, *B.* 38, 2520 [1905]; A. WERNER, *B.* 41, 1062 [1908]; P. PFEIFFER, *B.* 44, 2653 [1911]; E. GRANDMOUGIN, *Chem.-Ztg.* 1910, 990; O. DIMROTH, *A.* 445, 123 [1925]; E. ROSENHAUER, *Chem.-Ztg.* 52, 509 [1928] u. a. m.).

Aus der knappen Darstellung wird sich immerhin ergeben haben, daß die Färbeporgänge zu den verwickeltesten Prozessen gehören, die wir kennen, bei denen sowohl physikalische wie chemische Kräfte in wechselndem Verhältnis tätig sind. Das erzielte Ergebnis ist die Resultante aus zahlreichen Kräften, und da wir diese sowohl in ihrer Natur wie in ihrer Stärke nur ungenügend kennen, wird es verständlich, daß es kaum möglich ist, eine vollkommen befriedigende Erklärung der Färbeporgänge zu liefern. Gerade wie bei den Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe gefärbter Körper hat es sich auch hier gezeigt, daß die vereinfachten Beziehungen, die wir Naturvorgängen gerne zugrunde legen, in vielen Fällen eben nicht zutreffen.

### *Die chemischen Hilfsmittel der Färberei.*

**Wasser.** Das Wasser spielt in der Färberei eine außerordentlich wichtige Rolle, da mit wenigen Ausnahmen alle Färbungen in wässrigem Medium ausgeführt werden. Es ist daher die Reinheit des Wassers von grundlegender Bedeutung, und diejenigen Färbereizentren, welche über ein reines Wasser verfügen, besitzen daher vor den übrigen

einen wichtigen Vorsprung. Das ideale Wasser wäre für die Färberei destilliertes Wasser, das aber zu teuer zu stehen käme; soweit angängig, wird Regenwasser oder Kondensationswasser verwendet, insbesondere zum Lösen der Farbstoffe. Wo reines Naturwasser nicht zur Verfügung steht, ist oftmals eine chemische Reinigung geboten, insbesondere in den Seidenfärbereien, welche viel Seife gebrauchen, da durch Ausfällung der Kalkseifen erheblicher Seifenverlust eintritt und durch Niederschlag derselben auf der Faser schwere Übelstände entstehen können.

Über die zur Weichmachung des Wassers und zur Entfernung des Eisens üblichen Methoden s. Wasser.

Vielfach kann übrigens von einer chemischen Reinigung des Wassers in Apparaten abgesehen werden, indem man durch geeignete Zusätze zu den Färbebädern für die Unschädlichmachung der Härtebildner oder deren Ausfällung sorgt. So dienen als Zugaben: Schwefelsäure in der sauren Wollfärberei; oxalsaures Ammonium bei gewissen Säurealizarinfarben, Essigsäure für basische Farben und Alizarinfarben; weiter Soda bzw. Natronlauge beim Färben von Küpenfarben, direkten Farben u. s. w.

Eine weitere Frage, die hier allerdings nur gestreift werden kann, ist die Frage der Abwässer (s. auch Bd. I, 45), die in Färbereianlagen ebenfalls von großer Wichtigkeit werden kann, da es nicht immer angängig ist, die stark gefärbten und mit schädlichen oder ätzenden Substanzen beladenen Abwässer in die Flußläufe zu leiten. Möglich ist dies meistens nur, wenn die Textilfabrik an größere Flußläufe angrenzt, wo durch starke Verdünnung eine genügende Unschädlichmachung bewirkt wird. In anderen Fällen wird man wohl genötigt sein, eine entsprechende Abwässerreinigung vorzunehmen, die sich hauptsächlich nach chemischen Prinzipien richten wird. Man wird im allgemeinen bestrebt sein, saure Wasser durch alkalische möglichst zu neutralisieren, dann die gelösten Körper durch entsprechende billige Zusätze unlöslich zu machen und den Schlamm durch Absetzen in Klärbassins abzutrennen. Die Fällungsmittel müssen auch hier qualitativ und quantitativ den zu fällenden Körpern entsprechend bemessen werden; als solche finden Verwendung z. B. Aluminiumsulfat, Ferrosulfat in Verbindung mit Ätzkalk, Kreide u. s. w. Öfters ist die Filtration der Niederschläge durch eine Kiesschicht, durch Koks u. s. w. zur Unterstützung der Klärung empfehlenswert, hauptsächlich dann, wenn die Absetzbehälter aus lokalen Gründen nicht genügend groß gemacht werden können. Allgemeine Angaben lassen sich auf diesem Gebiet nur schwer machen; es muß die Abwässerreinigung hauptsächlich unter Berücksichtigung der örtlichen Bedingungen durchgeführt werden. Biologische Reinigungsverfahren sind für die Färbereiabwässer nur von untergeordneter Bedeutung.

**Chemikalien.** Die verschiedenen Chemikalien, die in der Textilfärberei Verwendung finden, sind vor allem Alkalien, Säuren und Salze.

Gewisse Salze finden als Zusätze zu den Färbebädern Verwendung: Kochsalz und Glaubersalz in der Woll- und Baumwollfärberei; Rhodanammonium als Zusatz in blanken Kupferkesseln, um die Einwirkung des Metalls zu beheben; Calciumsalze in der Beizenfärberei u. s. w.

Die wichtigsten in der Färberei gebrauchten anorganischen und organischen Verbindungen dürften durch folgende Zusammenstellung gegeben sein, welche natürlich einen Anspruch auf Vollständigkeit nicht machen kann, umsoweniger als die Anzahl der verwendeten Chemikalien durch Einführung neuer Färbeverfahren stets zunimmt.

Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Milchsäure, Weinsäure, Glykolsäure, Citronensäure, schweflige Säure, Schwefel;

Ätznatron, Soda, Krystallsoda, Natriumbicarbonat, Borax, Wasserglas, Natriumphosphat, Natriumstannat, Glaubersalz, Natriumbisulfat (Weinsteinpräparat), Natriumbisulfid fest und flüssig, Natriumhydrosulfid (Formaldehydsulfoxylat), Natriumhyposulfid (Antichlor), Schwefelnatrium, Natriumnitrit, Natriumchlorat, Natriumbichromat, Natriumsuperoxyd, Natriumperborat, Natriumacetat, Natriumhypochlorit;

Kaliumbitartrat (Weinstein), Pottasche, Kaliumpermanganat, Ferro- und Ferricyankalium, doppeltmilchsaures Kalium (Lactolin);

Ammoniak, Salmiak, Ammoniumcarbonat, Ammoniumsulfat, Ammoniumoxalat, Ammoniumrhodanat, Ammoniumacetat;

Ätzkalk, Kreide, Calciumacetat, Calciumnitrat, Chlorkalk;

Bariumsuperoxyd, Bariumchlorid;

Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Magnesiumacetat;

Alaun, Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid, Natriumaluminat, verschiedene Aluminiumbeizen;

Chromalaun, Natriumbichromat, Kaliumbichromat, verschiedene Chrombeizen;

Eisenvitriol, Ferrichlorid, Ferro- und Ferricyansalze, verschiedene Eisenbeizen;

Zinkstaub, Zinkweiß, Zinkvitriol, Zinkchlorid, Zinkhydrosulfid (Decrolin);

Kupfervitriol, Salzburger Vitriol (Eisenvitriol + Kupfervitriol), Bleiacetat, Bleinitrat, Zinnsalz,

Zinnchlorid, Pinksalz; Brechweinstein, Antimonoxalat, Antimonin, Antimonsalz, Doppelantimonfluorid

und weitere Antimonsalze; Vanadiumsalze; Walkerde; China-Clay;

Alkohol, Acetin, Formaldehyd, Benzol, Benzin, Anilin, Naphthylamin, Naphthol, Phenol, Glycerin, p-Nitranilin, Resorcin, Traubenzucker, Tannin sowie Gerbstoffe, Diastase, Zucker, Olivenöl, Ölpräparate und Seifen.

**Beizen.** Eine besondere Besprechung verdienen die wichtigen Beizen, da sie vielfach keine eigentlichen chemischen Individuen darstellen und sehr oft nach eigenen Rezepten in den Färbereien selbst hergestellt werden.

Bei der Beizung ist wohl zu berücksichtigen, daß sich die Fasern verschiedener Herkunft verschieden verhalten und daher verschiedene Beizmethoden für Baumwolle, Wolle und Seide in Betracht kommen. Durch die Beizung bezweckt man, das Metalloxyd als Hydrat oder als basisches Salz, ev. auch als Phosphat, Arseniat, Oleat u. s. w., stets aber in unlöslicher Form auf der Faser niederzuschlagen, so daß es gewissermaßen als primäre Anfärbung der Faser gelten kann. Ist die Beize selbst farblos, so bleibt die Faser ungefärbt, während sie bei gefärbten Metalloxyden (Chrom, Eisen, Kupfer) eine entsprechende Färbung annimmt.

Infolge des schwachen chemischen Charakters der Cellulose ist diese in Form von Baumwolle, Flachs u. s. w. nicht befähigt, neutrale Salzlösungen zu dissoziieren. Um also ein Metalloxydhydrat auf der Faser niederzuschlagen, muß man das Oxyd an eine schwache Säure (vornehmlich Essigsäure und schweflige Säure) binden und durch Steigerung der Temperatur eine Dissoziation des Salzes bewirken, wobei die Säure entweicht und das Metalloxyd als basisches Salz zurückbleibt, dessen Befestigung man durch eine alkalische Passage (Kreide, Phosphat, Silicat u. s. w.) vervollständigt. Man kann aber auch die mit der Oxydlösung getränkte Faser nach dem Trocknen durch ein zweites Bad passieren, in welchem durch Doppelumsetzung der Niederschlag einer unlöslichen Verbindung auf der Faser erzeugt wird. Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß sich die Niederschlagsform für die Färberei eignen muß; weiterhin sei noch erwähnt, daß nur Hydratformen sich anfärben. Durch Entwässerung bei höherer Temperatur werden die Beizen unwirksam gemacht. Die Art der Niederschlagung auf der Faser spielt für das färberische Ergebnis eine wichtige Rolle und muß der nachfolgenden Färbung entsprechend ausgewählt werden; daher sind für dasselbe Metall auch bei gleichbleibender Faserart verschiedene Beizmethoden in Gebrauch. Endlich kann man nicht nur ein, sondern mehrere Metalloxyde (2 und sogar 3) gleichzeitig niederschlagen (z. B. Eisenoxyd und Tonerde).

Die Wolle besitzt einen bedeutend stärker ausgeprägten chemischen Charakter als die Cellulose der Pflanzenfasern; daher ist es in vielen Fällen möglich, den Niederschlag des Metalloxydhydrats bzw. eines basischen Salzes durch Sieden der Wolle in der Metallsalzlösung in verhältnismäßig einfacher Weise zu erreichen. Erleichtert wird allerdings die Dissoziation durch Zusatz von Weinstein, wodurch wahrscheinlich das Tartrat entsteht, welches sein Oxyd leicht an die Faser abgibt. In der Wollfärberei spielt daher der Weinstein eine wichtige Rolle. An seine Stelle können auch Oxalsäure, dann Schwefelsäure und Weinsteinersatz (Natriumbisulfat) treten. Bei der Chrombeizung der Wolle dient Weinstein als Reduktionsmittel; er bewirkt eine Reduktion des Bichromats auf der Faser und kann auch durch Ameisensäure, Milchsäure u. s. w. ersetzt werden.

Auch die Seide kann mit Metalloxyden bzw. Salzen beladen werden, die sowohl beim Bescheren wie in der Schwarzfärberei eine wichtige Rolle spielen; sie sollen am besten in Verbindung mit diesen Operationen zur Besprechung gelangen.

Außer den Metallbeizen, von denen vorstehend die Rede war, können noch andere Verbindungen als Beizen Verwendung finden; es sind dies die Gerbstoffe, welche vornehmlich für die Baumwolle und die Seide gebraucht werden, dann die Ölbeizen, deren Anwendungsgebiet vor allem die Baumwollfärberei darstellt.

**Metallbeizen.** Unter ihnen dürften die Chrombeizen ihrer Bedeutung nach z. Z. die wichtigsten Beizen darstellen. In Betracht kommen sowohl die Derivate des Chromsesquioxids,  $Cr_2O_3$ , wie die Salze der Chromsäure,  $CrO_3$ .

**Chrombeizen.** Die Salze der Chromsäure, insbesondere Kaliumbichromat und meistens das leichter lösliche und billigere Natriumbichromat, finden hauptsächlich für das Beizen der Wolle Verwendung, in Verbindung mit Schwefelsäure oder mit reduzierend wirkenden organischen Säuren oder deren Salzen: Weinstein, Oxalsäure, Milchsäure, Ameisensäure (mitunter auch schweflige Säure). Vielfach dient das Bichromat auch zur Entwicklung (Nachchromierung) saurer Färbungen.

Für die Darstellung der Chromsesquioxidbeizen benutzt man als Ausgangsmaterial entweder die schon genannten Bichromate, die man in entsprechender Weise reduziert, oder Chromalaun. Aus diesem stellt man durch Fällen mit Soda Chromhydroxyd her, welches durch Lösen in Essigsäure Chromacetat, durch Lösen in schwefliger Säure Chrombisulfid liefert. Diese Präparate sind die wichtigsten Chrombeizen für Baumwolle; insbesondere dient das Chrombisulfid in der Stückfärberei. Durch Auflösen in Salzsäure kann man weiter Chromchlorid erzeugen, welches als solches oder als basisches Salz,  $CrCl(OH)_2$ , in der Baumwollgarnfärberei dient. Eine wichtige Wollbeize ist dann Chromfluorid, deren Befestigung meist durch Ansieden mit Oxalsäure erfolgt; sie besitzt nur geringe Bedeutung für die Baumwollfärberei.

**Tonerdebeizen.** Sie dienen entweder allein für Rot und Rosa, vielfach aber auch mit Eisenbeize für dunkle Töne: Bordeaux, Granat, Braun u. s. w. Sie werden selten in Verbindung mit Chrombeizen gebraucht.

**Eisenbeizen.** Die Eisenbeizen leiten sich entweder vom Eisenoxydul,  $FeO$ , oder Eisenoxyd,  $Fe_2O_3$ , ab. Zu den Eisenoxydulbeizen gehören vor allem Eisenvitriol, dann holzessigsäures Eisen, welches durch Auflösen von Eisen in Holzessigsäure hergestellt wird und in verschiedener Konzentration (meist aber 14° Bé) käuflich ist. Das schweflige saure Eisen, welches einige Zeit im Handel war, hat sich infolge der leichten Oxydierbarkeit nicht bewährt.

Von den Ferrioxydbeizen ist vor allem wichtig die Rostbeize (Rouille), ein basisch schwefelsaures Eisen, welches durch Einwirkung von Salpetersäure auf Eisenvitriol erhalten wird und daher auch als salpetersaures Eisen bezeichnet wird. Meist findet man sie im Handel als dunkelbraune Flüssigkeit von 45° Bé. Geringere Verwendung finden Eisennitratbeizen, dann alkalische Eisenbeizen zum Chamoisieren.

Andere Metallbeizen. Von den Zinnbeizen ist zu erwähnen das Zinnsalz,  $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , die wichtigste Zinnoxidbeize; man braucht es namentlich in der Wollfärberei, dann aber auch in der Seidenfärberei. Das Stannichlorid,  $\text{SnCl}_4$ , ist wichtig zum Beschweren der Seide, auf der es durch Wasser hydrolysiert und dann an Phosphorsäure und Kieselsäure gebunden wird. Das dem Chlorid entsprechende Zinnhydroxyd findet in der Türkischrotfärberei Verwendung. Das Natriumstannat, auch Präpariersalz genannt, dient zum Präparieren verschiedener Gewebe mit Zinnoxidhydrat.

Von den Kupferbeizen ist Kupfervitriol die wichtigste Verbindung. Er dient in der Anilinschwarzfärberei, dann zum Beizen der Wolle für Blauholzschwarz. Für letzteren Zweck benutzt man wohl auch Salzburger Vitriol, einen Kupfereisenvitriol.

Weiter finden dann noch Verwendung: Magnesiumsulfat, Zinksulfat, Cadmiumsulfat, Nickel-sulfat, Mangansulfat, dann Vanadiumverbindungen und selten Titan- oder Cersalze.

Eine besondere Erwähnung verdienen die Antimonosalze (s. Bd. I, 540), welche zur Fixierung von Tannin und Gerbstoffen eine wichtige Rolle spielen. Früher wurde hierzu meist Brechweinstein (mit 43%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) gebraucht, der aber vielfach durch billigere Produkte ersetzt worden ist. Von diesen sind zu erwähnen: Antimonkaliumoxalat (mit 25%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), Antimonosalz (mit 47%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), Doppellantimonfluorid (mit 66%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) und insbesondere Antimonin oder milchsäures Antimon, welches nur etwa 15%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  enthält, aber dieselbe Wirkung wie Brechweinstein aufweist, da es sein ganzes Antimonoxyd abgibt, was bei ersterem Salz nicht der Fall ist.

Dann wären noch von Bleisalzen Bleizucker und Bleinitrat zu erwähnen, die einerseits zur Beizenerzeugung durch Doppelumsetzung eine nur noch beschränkte Rolle spielen, andererseits aber auch als eigentliche Beize zum Färben in Chromgelb und Chromorange dienen, dann, allerdings selten, auch zum Fixieren für Eosinfarbstoffe gebraucht werden.

An Versuchen, weitere Metalloxyde in die Färbereitechnik einzuführen, hat es nicht gefehlt. Es muß aber bemerkt werden, daß, wenn auch einzelne von ihnen für gewisse Lacke Interesse bieten könnten (Beryllium, Uran, Zirkon u. s. w.), die Preise dieser Metalle meist zu hoch sind und weiterhin die ausgesprochene Richtung besteht, die Beizfärbungen, weil umständlich, durch direkte Färbungen zu ersetzen. Durch Herstellung geeigneter Farbstoffe (z. B. Küpenfarbstoffe) ist dieses Ziel auch erreichbar, und es sind daher die Aussichten, andere Beizen als die genannten in die Färberei einzuführen, als recht gering zu bezeichnen.

Ölbeizen. Eine wichtige Rolle spielen, vornehmlich in der Baumwollfärberei, verschiedene Ölpräparate, welche entweder als Beizen verwendet werden, so in der Alizarinrotfärberei, dann zum Fixieren basischer Farbstoffe, oder als Netzöle zum besseren Durchdringen der Fasern beim Netzen und Färben gebraucht werden, oder endlich zum Appretieren und Geschmeidigmachen dienen.

Einige von ihnen, wie Monopoleiseife, Universalöl, Avirol, Solapolöl F (Gezetol F) u. s. w., haben vor Türkischrotöl den Vorteil geringerer Kalkempfindlichkeit; auch werden sie durch die in der Färberei üblichen Säuremengen nicht zersetzt. Sie dienen daher vielfach (2–3% vom Gewicht der Ware) als Zusatz bei der Färberei mit Säure- und Chromfarben.

Über Herstellung s. unter Druckerei, Bd. III, 747, und Textilöle.

Wichtig sind dann weiter die Seifen (s. d.), welche zwar nicht direkt zu den Beizen gehören, aber für Läuterungszwecke, zum Reinigen und Avivieren der Färbungen, dann zum Wasserdichtmachen u. s. w. eine ausgedehnte Verwendung finden.

Vielfach kauft der Färber die fertigen Seifen; in anderen Fällen stellt er sie selbst dar, wozu sich besonders das bei der Kerzenfabrikation abfallende Olein eignet. Durch Auflösen mit Kalilauge stellt er sich eine Kaliseife, die besonders in der Wollwäscherei dient, mit Natronlauge dagegen eine billige Natronseife her. Da bei allen Öl- und Fettpräparaten das Fett den wertvollen Bestandteil darstellt, so ist es stets empfehlenswert, den Fettgehalt durch Analyse festzustellen. Bei animalischen Fasern ist auch der Alkaligehalt wichtig, da freies Alkali schädlich wirkt.

Netzmittel. Die Seifen und Textilöle besitzen nicht nur ein erhebliches Netzvermögen, sondern auch ein großes Emulgiervermögen, so daß organische Lösungsmittel, Kohlenwasserstoffe, Tetrachlor-kohlenstoff (*D. R. P.* 169 930), Trichloräthylen, Cyclohexanol (*D. R. P.* 365 160), Tetralin u. s. w. emulgiert werden können. Die in dieser Weise als Tetrapol, Hexoran, Cycloran, Pertenpol, Coloran, Hydraphthal, Hydroexamin S, Solventol, Verapol u. dgl. m. erhaltenen Präparate finden als Netz- und Entfettungsmittel, insbesondere in der Wäscherei, vor dem Färben namhafte Verwendung.

Neuerdings werden besondere Derivate, die zum Teil alkylnaphthalinsulfosaure Salze sind, als Netzmittel eigens hergestellt, so insbesondere Nekal A, BX (*I. G.*), welche sich besonders für die Apparaturfärberei und die Küpenfärberei eignen (1–2g pro l), Sapamin (*Ciba*), Leonil S, das sich als Zusatz zu Carbonisierbädern als besonders geeignet erwiesen hat. Durch die bessere Netzung der Ware werden verschiedene Übelstände beim Carbonisieren, insbesondere Carbonisierfalten u. dgl. vermieden. Die Nekale dienen hauptsächlich für pflanzliche Fasern, während Leonile für Wolle und Halbwole Verwendung finden. In der Wollschmelzerei findet mitunter Stearinanilid als Emulgierungsmittel Verwendung; für die Färberei selbst ist Tetracarnit (*D. R. P.* 393 781, *Sandoz*), welches aus Pyridin-basen besteht, ebenfalls gebräuchlich.

Außerdem sind zahlreiche Netzmittel im Handel, wie Laventin (*I. G.*), Oranit (*MILCH*), Neopermin (*POTT*), Flerhenol (*FLESCH*), Diffusil (*BÖHME*) u. s. w., welche als Zusatz zu Schlichten- und Appreturmittel, in Carbonisier-, Mercerisier- und Bleichbädern, für Naphtholbeizbäder u. dgl. m. empfohlen werden. Die Wahl dieser Präparate erfolgt meist nach persönlichen Erfahrungen, da eine Bestimmung des Wertes der Netzmittel nach verschiedenen Gesichtspunkten geschehen kann. Die Wirkung dieser Körper beruht auf ihrer Fähigkeit, die Oberflächenspannung zu

vermindern und die Capillarwirkung zu erhöhen, was sie als Netz- und Durchdringungsmittel besonders geeignet macht; ihre Bewertung erfolgt zweckmäßig nach der von HERBIG angegebenen Methode.

Hier sei auch Protoktol erwähnt, als Nebenprodukt aus Sulficelluloselaugung erhalten (vgl. auch *D. R. P.* 437 836); das Präparat wirkt egalisierungsbefördernd beim Färben, schützt die tierische Faser gegen die schädigende Wirkung der Chromsäure beim Beizen und insbesondere gegen alkalische Bäder (Färben von Halbwole mit Schwefelfarben; vgl. auch *Chem.-Zig.* Fortschrittsberichte 1928, 116).

Gerbstoffe (s. d. unter Gerberei) sind wichtige Baumwollbeizen und dienen zur Befestigung der basischen Farbstoffe, nachdem sie selbst durch Niederschlagung mittels Antimonoxyds unlöslich gemacht worden sind.

Das reine Tannin kommt in verschiedener Form als Nadeltannin, Äthertannin, Schaumtannin u. s. w. als wenig gefärbte Ware oder etwas dunkler als Alkohol- oder Wassertannin in den Handel und wird in diesem Zustand nur für helle Töne verwendet. Wo angängig, nimmt man entweder das billigere, flüssige Tannin (*Geigy*), von welchem man die doppelte Menge von fester Ware gebraucht, oder man benutzt die noch billigeren Gerbstoffe, insbesondere dann, wenn es sich um das Färben von dunklen Tönen handelt.

Der Sumach kommt entweder in Form von Blättern oder als Sumachextrakt, hell und dunkel, in den Handel. Man rechnet etwa 4 kg Sumachblätter bzw. 2 kg Sumachextrakt (36° Bé) für 1 kg Tannin. Man kann auch Galläpfel verwenden, von denen 1½ kg etwa 1 kg Tannin entsprechen, dann aber auch Myrobalanen (etwa 3 kg). Seltener gebraucht man Vallonen, Divi-Divi und ähnliche gerbstoffhaltige Materialien. Für die Seidenfärberei dienen die Gerbstoffe als Beschwerungsmittel; hier benutzt man vor allem Kastanienextrakt, dann in erheblichen Mengen Catechu. In der Lederbranche dient vornehmlich Quebrachoextrakt.

Bezüglich der Bewertung dieser Produkte sei darauf hingewiesen, daß vor allem Probefärbungen in Betracht kommen; sie sind eher anzuraten als andere analytische Methoden: Oxydationsmethoden, Fällungsmethoden, deren Resultate nicht notwendigerweise mit den färberischen Ergebnissen übereinzustimmen brauchen.

Als Ersatz für Gerbstoffe kann Katanol O dienen, welches, in Soda gelöst, erhebliche Affinität für Baumwolle besitzt und auf dem Färbewege wie auf dem Klotzwege Verwendung findet (*D. R. P.* 348 530).

**Farbstoffe.** Diese finden sich unter dem betreffenden Stichwort. Es sei hier noch bemerkt, daß die in der Farbenchemie übliche Einteilung der Farbstoffe nach Chromogenen für die Färberei nicht maßgebend ist, da die Affinität zu den Fasern und der Charakter der Farbstoffe mehr durch die auxochromen als durch die chromophoren Gruppen bedingt wird. Vom färberischen Standpunkt aus ist daher eine Einteilung nach dem färberischen Verhalten zweckmäßiger, und so kann der späteren Besprechung die folgende Klassifikation zugrunde gelegt werden:

- |                                    |   |
|------------------------------------|---|
| 1. Säurefarbstoffe.                | 6. Beizenfarben und Holzfarben (natürliche Farbstoffe). |
| 2. Basische Farbstoffe.            | 7. Oxydationsfarben.                                    |
| 3. Substantive Baumwollfarbstoffe. | 8. Kondensationsfarben.                                 |
| 4. Schwefelfarben.                 | 9. Kupplungsfarben.                                     |
| 5. Küpenfarben.                    | 10. Mineralfarben.                                      |

### **Die mechanischen Hilfsmittel der Färberei.**

Zur Ausführung der Färberei braucht man eine Reihe von Maschinen, welche die Behandlung des Färbegutes vor, während und nach dem Färbeprozess bewirken sollen. Während früher die Färberei hauptsächlich auf die Garn- und die Stückfärberei beschränkt war, welche verhältnismäßig einfache Maschinen benötigen, hat sie sich seitdem ganz beträchtlich entwickelt, und es gibt z. Z. wohl keinen Zustand der Faserverarbeitung, in dem nicht gefärbt werden könnte. Die Gründe hierfür sind hauptsächlich in den Ersparnissen in der Bearbeitung zu suchen, die bei entsprechender Auswahl des Materials eintreten, dann aber auch in der gesteigerten Echtheit, die beim Färben in leicht durchdringbarer Form erreicht werden kann. Man färbt daher lose Fasern, Kardenbänder, Vorgespinnste (Flyerspulen, Grobspulen), dann gewickeltes Material: Cops und Kreuzspulen, Garn in Strang- und in Kettenform, und endlich auch Stückware. Dies gilt sowohl für Baumwolle wie für Wolle; für Seide kommt selbstverständlich nur die Garn- und Stückfärberei in Betracht.

Im Prinzip bleibt die Färberei dieselbe, in welcher Form auch das Material zum Färben kommt, aber in mechanischer Hinsicht sind erhebliche Unterschiede vorhanden; die Maschinen müssen dem zu behandelnden Material angepaßt sein. Hierbei sind hauptsächlich 2 Methoden denkbar: entweder ist die Flotte ruhend und das Material wird bewegt, oder das Material ist ruhend und die Flotte wird