

Herr Prof. Dr. Erdmann (Halle a. S.): Der Bezirksverein Sachsen-Anhalt ist von 141 Mitgliedern auf 161 am 1. Juni d. J. gestiegen. Wir haben uns mit einer ganzen Menge geschäftlicher und wissenschaftlicher Dinge beschäftigt, namentlich mit dem Schutz des chemischen Eigentums und der Vorbildung der technischen Chemiker an der Universität. In diesem Jahr sind wir bestrebt — und Herr Director Precht ist uns ein leuchtendes Vorbild dafür —, soviel wie möglich interessante Vorträge zu bekommen, sodass wir immer 3 bis 4 Vorträge in einer Sitzung haben, die natürlich nicht zu lang dauern dürfen. Es sollte uns ganz besondere Freude machen, wenn die Herren sich im nächsten Jahre recht zahlreich davon überzeugen, dass auch bei uns reges Vereinsleben herrscht.

Herr Vogtenberger (Feuerbach): Der Württembergische Bezirksverein hat um 8 ordentliche und 4 ausserordentliche Mitglieder zugenommen und zählt jetzt 53 ordentliche und 29 ausserordentliche. Wir haben 8 Sitzungen mit eben soviel wissenschaftlichen Vorträgen abgehalten. Dann haben wir den Satzungsentwurf und das Gesetz gegen den unlauteren Wettbewerb besprochen. Auch haben einige gesellige Veranstaltungen stattgefunden.

Für den Ort der nächsten Jahresversammlung liegt eine Einladung des Bezirksvereins von Sachsen-Anhalt nach Halle vor. Es wird beschlossen, diese Einladung anzunehmen und die Versammlung zur selben Zeit wie die heurige abzuhalten.

Schluss der Sitzung 5 Uhr.

Nachmittags 6 Uhr folgte das Festmahl, welches in jeder Beziehung glänzend verlief.

Dienstag, 11. Juni.

Der Vorsitzende, Herr Curtius, eröffnete die Sitzung um 10 Uhr.

Herr Dr. Erdmann bespricht:

Ein neues Verfahren zum Färben von Pelzwerk.

Seit einer Anzahl von Jahren habe ich mich mit dem Färben von Pelzwerk beschäftigt, und da das von mir aufgefundene Verfahren jetzt in der Praxis eine gewisse Bedeutung zu gewinnen beginnt, so ist eine Ergänzung der Veröffentlichung, die bisher nur in Patentschriften¹⁾ erfolgt ist, wohl von einem Interesse.

Haare sind in morphologischem und chemischem Sinne der Wolle gleichzustellen; wie diese, das Haar des Schafes, gehören sie zu den Horngebilden, als deren wesentlicher Bestandtheil das schwefelhaltige Keratin betrachtet wird. Dementsprechend ver-

halten sich auch die Haare gegen organische Farbstoffe: sie lassen sich im Allgemeinen wie Wolle färben; gelöste Wolfarbstoffe werden von Haaren aus siedender Flotte ausgezogen.

Beim Pelzwerk ist aber die Aufgabe des Färbens dadurch sehr wesentlich erschwert, dass die Anwendung höherer Temperatur nicht statthaft ist; das Leder würde dabei verderben, die thierische Haut zu Leim gelöst werden, die Haare ausfallen.

Der Pelzfärber ist demnach auf Farben angewiesen, welche sich in der Kälte fixiren lassen.

Nun gibt es zwar unter den künstlichen organischen Farbstoffen einige, welche aus lauwarmen Lösung (bei etwa 45°) weiche Haare, wie z. B. Angorahaar, einigermaassen anfärben; ich nenne von solchen Farbstoffen das Chrysoïdin, das β -Naphtolgrün, das Methylviolett; allein einmal ist selbst die Anwendung lauwarmen Farblösungen für unseren Zweck bedenklich, und dann ist mit jenen leuchtenden Farben dem Pelzfärber wenig gedient; er wünscht vor allen Dingen dunkle Nuancen, Braun und Schwarz, um minderwerthige Felle, wie Kanin, Schneehase, Bisam, Murmel, Angora, Opossum zu veredeln.

Da fertig gebildete Farbstoffe, die sich hierfür eigneten, nicht bekannt sind, ist man darauf angewiesen, die Farben auf den Haaren bez. in den Zellen der Haare zu erzeugen, man wird geführt auf die Anwendung der Oxydationsfarben.

Welche Verfahren den Pelzfärbern zum Schwarzfärben bisher dienten, darüber ist Genauereres wohl nicht bekannt, denn niemand deckt über sein Arbeiten einen so dichten Schleier des Geheimnisses wie sie, und so leicht lassen sie keinen Chemiker in ihre Werkstatt sehen. Sicher scheint, dass Gallussäure und Eisensalze in Verbindung mit Blauholz bei dem bisherigen Verfahren eine bedeutende Rolle gespielt haben.

Oft wurde dabei der Zweck, ein echtes, nicht abfärbendes Schwarz zu erzielen, nur unvollkommen erreicht.

Mein Verfahren beruht darauf, dass gewisse organische Basen, von denen das p-Phenyldiamin und das p-Amidophenol die wichtigsten sind, durch Oxydationsmittel in dunkle Farbstoffe übergeführt werden.

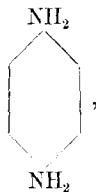
Durchtränkt man Haare mit einer kalten Lösung jener Basen und bringt sie alsdann in ein zweites Bad von Eisenchlorid, Kaliumdichromat, Permanganat oder Wasserstoffperoxyd, so erzeugt sich entweder sofort oder beim Liegen an der Luft in den Zellen des Haares jener dunkle Farbstoff, welcher

¹⁾ D.R.P. No. 47349, 51073, 80814.

die Eigenschaft hat, von der Haarsubstanz ausserordentlich fest zurückgehalten zu werden. Am geeignetsten als Oxydationsmittel ist Wasserstoffsuperoxyd; bei seiner Anwendung bilden sich keine Substanzen, die nachher wieder ausgewaschen werden müssten, wie bei Eisen- und Mangansalzen; auch wirkt es so allmählich, dass man die Operation des Färbens vereinfachen und beide Flüssigkeiten zu einem Bade vereinigen kann.

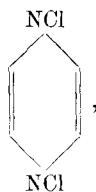
Versetzt man eine 3 proc. Lösung von p-Phenyldiamin mit dem gleichen Volumen Wasserstoffsuperoxydlösung des Handels (3 Proc.), durchtränkt mit dieser Mischung ein Büschel weisses Angorahaar und lässt die benetzten Haare an der Luft liegen, so färben sie sich bereits nach einer Viertelstunde schwarz. Der Vorgang ist in einigen Stunden beendet und die Färbung ist dann so echt, dass sie dem Waschen mit kaltem oder heissem Wasser, selbst dem Kochen mit Seifenlösung vollkommen stand hält. Fertigt man von einem so gefärbten Haar einen feinen Querschnitt an und untersucht denselben unter dem Mikroskop, so findet man Oberhäutchen und Rinde des Haares gleichmässig durchfärbt bis zum Mark; besondere Farbstoffpartikelchen lassen sich auch unter stärkster Vergrösserung nicht erkennen.

Die dunkelsten Töne werden erhalten mit dem p-Phenyldiamin, einer wohlbekannten Base der aromatischen Reihe von der Formel



NH₂

die bei 140° schmilzt und bei 267° als farbloses Öl übergeht, wenn man sie vor Oxydation durch den Luftsauerstoff schützt, sei es durch Destillation im Vacuum, sei es durch Einleiten eines indifferenten Gasstromes, z. B. Kohlensäure. An der Luft färbt sie sich leicht braun. Sie ist ferner charakterisiert durch ihr Sulfat, welches wie bei den meisten Diaminen schwer löslich ist und schön krystallisiert, sowie durch das Chinondichloridimid

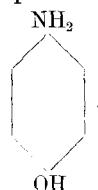


NCl

welches als voluminöser weißer Niederschlag entsteht, wenn eine wässrige, salzaure Lö-

sung von p-Phenyldiamin mit Chlorkalk-lösung behandelt wird.

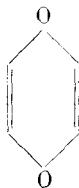
Analog dem p-Phenyldiamin verhält sich das p-Amidophenol



dessen salzaures Salz in weissen, derben Krystallen in den Handel kommt. Zur Anwendung beim Färben wird die Lösung dieses Salzes mit einer äquivalenten Menge Alkali versetzt, denn für diesen Färbeprozess ist die freie Base, bez. eine alkalische Lösung erforderlich, zum Unterschiede von dem sonst ziemlich analogen Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz. Die Oxydationsfarben aus p-Amidophenol sind braun bis rothbraun.

Wie hat man sich nun den chemischen Vorgang bei diesem Prozess zu denken? Ich habe mir diese Frage vorgelegt und habe in Gemeinschaft mit meinem Bruder, Prof. Dr. H. Erdmann, versucht, sie zu lösen.

Erinnern wir uns, dass bei energischer Oxydation von p-Phenyldiamin und von p-Amidophenol Chinon



entsteht, z. B. beim Kochen von p-Phenyldiamin mit Braunstein und Schwefelsäure, beim Behandeln von p-Amidophenol mit Chromsäurelösung, so wird es von vornherein wahrscheinlich, dass dieser Körper auch bei den Oxydationsfarben, mit denen wir es zu thun haben, eine Rolle spielt. In der That kann man bei dem Färbeverfahren zuweilen schon durch die Nase das Auftreten von Chinon constatiren. Nach der Anschauung, die wir uns von dem Prozesse gebildet haben, tritt es in grösserer Menge deshalb nicht auf, weil es durch die noch unveränderte Base sofort gebunden wird.

Mischt man nämlich 5 proc. warme, wässrige oder wässrig-alkoholische Lösungen von p-Phenyldiamin und von Chinon in molekularen Mengen, so scheidet sich unter starker Temperaturerhöhung sofort ein voluminöser, brauner Niederschlag ab, indem aus der Flüssigkeit sowohl das Chinon als das Diamin verschwinden. Gibt man die Lösungen vorsichtig zusammen und sorgt da-

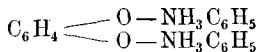
für, dass sie sich nicht zu stark erwärmen, so zeigt dieser Farbniederschlag, bei 80° getrocknet, eine einheitliche Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_2N_2$ ²⁾, d. h. es sind 1 Molécül p-Phenyldiamin und 1 Mol. Chinon direct zusammengetreten zu einer neuen Verbindung. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol, leichtlöslich in Eisessig; ihre verdünnten Lösungen sind tief dunkelbraun, die concentrirteren schwarzbraun gefärbt; aus essigsaurer Lösung fixirt sie sich mit brauner Farbe auf der Textilfaser. Der Farbstoff besitzt phenolartige Eigenschaften: in Sodalösung ist er sehr schwer, leicht aber in verdünnter Natronlauge löslich; durch Säuren, selbst durch Kohlensäure, wird er aus dieser Lösung wieder gefällt.

Analog dem Chinon verhält sich das Hydrochinon gegen p-Phenyldiamin. In gleicher Weise wie die vorige dargestellt, erhält man die Verbindung von Hydrochinon und p-Phenyldiamin in Gestalt von farblosen Krystallblättchen, die unter dem Mikroskop als Tafeln erscheinen und bei 192° schmelzen.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{12}H_{14}O_2N_2$ ³⁾, d. h. 1 Mol. p-Phenyldiamin auf 1 Mol. Hydrochinon.

Die Constitution dieser Verbindungen ergibt sich zwangslässig, wenn wir unsere Kenntniss von der Einwirkung des Anilins auf Hydrochinon damit vergleichen.

A. Hebebrand⁴⁾ hat gezeigt, dass 2 Mol. Anilin mit Hydrochinon zu der salzartigen Verbindung



zusammentreten. Man kann mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Verbindung von Hydrochinon mit p-Phenyldiamin eine entsprechende Constitution hat, nämlich:

²⁾ 0,1505 g bei 80° getrocknet geben 0,3687 CO₂ und 0,0649 H₂O.

0,1338 g bei 100° getrocknet geben 14,8 cc Stickstoff bei 20° und 752 mm Druck.

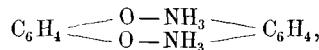
Berechnet für C ₁₂ H ₁₂ O ₂ N ₂ :	Gefunden:
C 66,62	66,80
H 5,57	4,80
N 13,00	12,72

³⁾ 1. 0,1495 g lufttrocken geben 0,3613 CO₂ und 0,0908 H₂O.

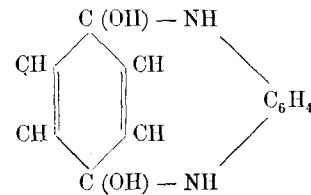
2. 0,1406 g lufttrocken geben 0,3423 CO₂ und 0,0842 H₂O.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₄ O ₂ N ₂ :	Gefunden:
1.	2.
C 66,00	65,91 66,40
H 6,43	6,76 6,67

⁴⁾ Ber. 15, 1973; zur Einwirkung von Anilin auf Chinon vgl. auch O. Hesse, Ann. Chem. Pharm. 114, 306 und A. W. Hofmann, Jahresber. f. Chemie 1863, 415.



während dem Farbstoff aus Chinon und p-Phenyldiamin vielleicht die Constitution

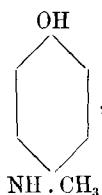


zukommt.

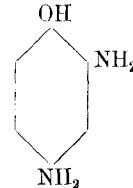
Ich will nun nicht behaupten, dass die geschilderte Reaction die einzige ist, welche bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf p-Phenyldiamin statthat, es mögen auch noch andere Oxydationsprocesse nebenherlaufen, darauf deuten schon die etwas verschiedenen Nüancen, welche man bei Anwendung verschiedener Oxydationsmittel erhält; sicher jedoch scheint mir die Chinonbildung eine Rolle zu spielen; man erhält auch praktisch recht brauchbare Resultate beim Pelzfärben, wenn man als zweites Bad Chinonlösung verwendet.

Von den Basen, welche in Betracht kommen, habe ich außer dem p-Phenyldiamin schon das p-Amidophenol genannt.

Ausserdem wäre noch zu erwähnen das sogenannte „Metol“ von der Formel



dessen Sulfat von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation als photographischer Entwickler in den Handel gebracht wird, und das Diamidophenol oder „Amidol“, dem als amidirtem Derivat des p-Amidophenols die Formel



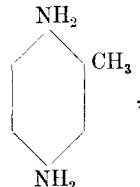
zukommt. Die wässrige Lösung von schwefelsaurem Diamidophenol färbt sich, mit etwas Natronlauge versetzt, an der Luft tiefblau, dagegen mit einem Tropfen Eisenchlorid blutrot.

Auf Pelzwerk oxydirt geben beide Basen, das Metol sowohl wie das Amidol, braunrote Nüancen.

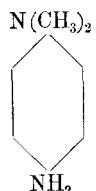
Aber noch eine grosse Anzahl von Substitutionsproducten der genannten Basen geben

Oxydationsfarben. Voraussetzung ist nur, dass sie mehrere Amido- bez. Hydroxylgruppen enthalten.

Da ist zunächst das höhere Homologe des p-Phenyldiamins, das Toluylendiamin

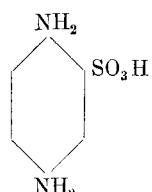


welches sich ersterem ganz gleich verhält. Da ist das Amidodimethylanilin



welches braun färbt mit violettem Stich.

Da ist ferner die Monosulfosäure des p-Phenyldiamins



eine Substanz, die sich nicht gut durch Sulfuriren von p-Phenyldiamin, wohl aber, wie mein Bruder und ich gezeigt haben⁵⁾, leicht und glatt aus dem obenerwähnten Chinondichloridimid und saurem schwefligerem Natron erhalten lässt. Sie färbt mit

⁵⁾ D.R.P. No. 64908; einige noch unveröffentlichte analytische Daten zur Charakteristik dieser nach den Angaben des Patentes leicht zu erhaltenen Sulfosäure setze ich hierher:

p-Phenyldiaminsulfosäure, aus Wasser krystallisiert.

Krystallwasserbestimmung.

0,2942 g verloren bei 100° getrocknet 0,0164 H₂O.

Stickstoffbestimmung.

0,3018 g gaben 32,3 cc N bei 754 mm Druck und 6°.

Berechnet für Gefunden:

C ₆ H ₃ (NH ₂) ₂ SO ₃ H + 2 aq.:	
H ₂ O	16,07
N	12,5

Natriumsalz der p-Phenyldiaminsulfosäure.

Krystallwasser- und Natriumbestimmung.

0,2116 g verloren bei 100° getrocknet 0,0538 H₂O und lieferten 0,0526 Na₂SO₄.

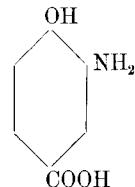
Berechnet für Gefunden:

C ₆ H ₃ (NH ₂) ₂ SO ₃ Na + 4 aq.:	
H ₂ O	25,53
Na	8,16

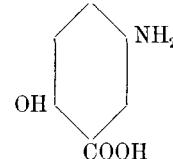
Wasserstoffsperoxyd Pelzwerk dunkelbraun; die Färbung ist jedoch nicht echt, da die Sulfo-gruppe den Farbstoff zu leicht löslich macht.

Ebenso, wenn auch nicht in so hohem Grade, leidet die Echtheit dadurch, dass man eine Carboxylgruppe einführt.

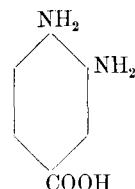
Amido-p-Oxybenzoësäure



färbt Haar leuchtend gelbroth; p-Amido-salicylsäure

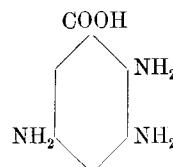


hellrothbraun; 1, 3, 4 Diamidobenzoësäure



(aus p-Acetamidobenzoësäure) braun.

Auch von den Triamidobenzoësäuren habe ich mehrere dargestellt und mit Rücksicht auf ihre Oxydationsfarben untersucht; die Triamidobenzoësäure 1, 2, 3, 5



färbt mit Wasserstoffsperoxyd rothviolett, die Triamidobenzoësäure aus Chrysanissäure braun, aber unecht.

Kehren wir von diesen complicirteren Substanzen und von allen theoretischen Be-trachtungen zurück zur praktischen Aus-führung des Färbeverfahrens. Ich bemerke dabei, dass die betreffenden Basen von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, welche die Generallicenz von mir erhalten hat, unter dem Namen „Ursol“ in den Handel gebracht werden.

Von dieser Firma werden auch specielle Recepte ausgegeben, wie die verschiedenen Arten von Pelzwerk zu behandeln sind und auf welche Weise bestimmte Farbentöne am besten erhalten werden können. Die ver-schiedenen Pelzarten färben sich nicht gleich-

mässig leicht: am leichtesten Angora und austral. Opossum, etwas schwerer Schneehase, Kanin und Bisam, am schwersten die harten Haare von Murmel und Schuppen. Durch Verwendung der verschiedenen Basen und verschiedener Oxydationsmittel kann man sehr mannigfache Nüancen erhalten; es ist dies Sache empirischen Ausprobirens. Das Färben erfolgt entweder so, dass die Felle ganz in die Bäder eingetaucht werden (Tauchverfahren) oder nach dem Streichverfahren in der Weise, dass die Lösungen mit Hilfe von Bürsten aufgestrichen werden. Besondere Effecte lassen sich dadurch erzielen, dass man zuerst nach dem Tauchverfahren in hellerer Farbe grundirt und dann durch Bestreichen die Haarspitzen dunkler färbt. Imitationen von edlem, natürlichem Pelzwerk durch Färben von in dowerthvollem werden nach meinem Verfahren auch bereits hergestellt; so z. B. die Nachahmung von Nerz, eines Pelzes, der jetzt ein besonderer Modeartikel wird, aus Murmelfell.

Zum Schluss gehe ich noch kurz auf eine Specialanwendung des Färbens von Haaren ein, nämlich auf das Färben von Menschenhaar.

Man unterscheidet am Querschnitt des Menschenhaares bekanntlich drei Schichten: Oberhäutchen (Cuticula), Rinde und Mark. Der natürliche Farbstoff befindet sich in der Rinde. Schwinden die Pigmentkörperchen, was ebensowohl eine abnorme, durch Krankheit veranlasste Erscheinung als eine normale Folge des Alters sein kann, so schimmern die Lufträume des Marks durch, das Haar erscheint grau oder weiss.

Das Bestreben, den geschwundenen natürlichen Farbstoff durch einen künstlichen zu ersetzen, um jung zu erscheinen, ist tief begründet in der Eitelkeit der menschlichen Natur. Eine grosse Anzahl verschiedener Mittel befinden sich im Handel, um diesem Verlangen entgegenzukommen; allein in Deutschland werden jährlich Millionen in diesem Artikel umgesetzt.

Die Zusammensetzung der gebräuchlichsten Haarfärbemittel ist zur Genüge bekannt⁶⁾). Von denjenigen, die in Deutschland verkauft werden, habe ich eine erhebliche Anzahl untersucht. Ich fand darunter:

a) Silberlösungen und zwar sowohl Lösung von salpetersaurem Silber (Höllenstein), als auch ammoniakalische Silberlösung, bei der das Silber durch eine zweite, tanninhaltige Lösung reducirt wird.

⁶⁾ Siehe Dr. H. Hirzel, Toilettenchemie, Leipzig 1892, 455; S. Piesse, Chimie des parfums, Paris 1890, 315; Derselbe, Histoire des parfums 1890, 295.

b) Die Wismuthlösung, ebenfalls ammoniakalisch gemacht nach Zusatz von unterschwefligsaurer Natron, Weinsäure und Glycerin.

c) Während mir bleihaltige Mittel, welche früher im Handel sehr häufig waren, jetzt nicht mehr vorgekommen sind, begegnet man noch recht oft der kupferhaltigen Pyrogallussäure; aber auch Pyrogallussäure in anderer Form, z. B. mit Mangansalz versetzt, findet sich, oder auch Haarfärbemittel wie das sog. „Chinesische“, wo eine Flasche Pyrogallussäurelösung enthält, die zweite verdünnte Ammoniaklösung, oder die „Vegetabilische“, bei welcher die Farbe aus Pyrogallussäure mit einer Beize von Kaliumpermanganat entwickelt werden soll.

Alle diese Lösungen erfüllen ihren Zweck und die Erwartungen, welche die Consumanten darauf setzen, nicht oder nur sehr mangelhaft.

Man sollte meinen, die erste Anforderung, welche man an ein Haarfärbemittel zu stellen berechtigt ist, wäre die, dass es färbe. Aber dieser berechtigte Wunsch wird von einer Anzahl der im Handel befindlichen Mittel nicht erfüllt.

Eine zweite Forderung ist die, dass die Farbe echt und natürlich sei, nicht etwa violett, roth oder grün, was Alles vorkommt. Von einem echten Färben wird nur die Rede sein können, wenn der verwendete Farbstoff chemische Affinität zur Haarsubstanz besitzt und letztere substantiv färbt, nicht aber, wenn man sich darauf beschränkt, Metallsulfide auf der Oberfläche des Haares zu erzeugen, die sich mechanisch schnell abreiben und noch dazu häufig in allen Farben schillern.

Mindestens ebensoviel Werth muss aber darauf gelegt werden, dass das Mittel physiologisch unschädlich sei, nicht etwa nur erlaubt im Sinne des Gesetzes. Von diesem Gesichtspunkte aus sind nicht nur die bleihaltigen Mittel, sondern auch die Höllensteinlösung, die das Haar angreift und brüchig macht, und alle Pyrogallussäurelösungen entschieden zu beanstanden. Kupferhaltige Pyrogallussäurelösungen sind durch das Nahrungsmittelgesetz vom 5. Juli 1887 verboten, concentrirte Pyrogallussäurelösungen für sich aber nicht, obwohl die Pyrogallussäure ein starkes Gift ist.

In der Hinsicht genügen auch die Basen, welche ich Ihnen heute vorgeführt habe, keineswegs sämmtlich den Anforderungen, die man für das Färben lebenden Menschenhaares stellen muss. Von der Anwendung des p-Phenyldiamins für solchen Zweck ist entschieden abzurathen wegen der stark

giftigen Wirkungen dieser Base und ihrer Eigenschaft, auf empfindlicher Haut Entzündungen und Ekzeme hervorzurufen.

Dagegen ist das p-Amidophenol, die Muttersubstanz einer Anzahl synthetischer Fiebermittel, als unschädlich zu betrachten.

Das Diamidophenol ist wieder giftig: 1 g per Schlundsonde eingegeben, brachte ein grosses Kaninchen um's Leben, während die gleiche Menge Metol, die ich einem ausgewachsenen Kaninchen per os beibrachte, das Thier in seinem Wohlbefinden nicht störte.

Bei unserer noch sehr mangelhaften Kenntniss der Beziehungen zwischen physiologischer Wirkung und chemischer Constitution kann man über erstere von vornherein bei einer neuen Verbindung nur selten etwas Bestimmtes folgern, der physiologische Thierversuch muss entscheiden, ob eine Verbindung schädlich ist oder nicht.

Ausser der echten und natürlichen Färbung auf kaltem Wege, ausser der physiologischen Unschädlichkeit verlangt man bei einem Haarfärbemittel auch Haltbarkeit der Lösungen auf Monate, auf Jahre, eine Sache, die sich bei Basen, die schon durch den Sauerstoff der Luft oxydirt werden, auch nicht gerade leicht verwirklichen lässt.

Aus diesen kurzen Bemerkungen, auf die ich mich hier beschränken möchte, ist wohl ersichtlich, wie schwierig es oft ist, eine scheinbar einfache chemische Aufgabe, wie das Färben von Menschenhaar, in einer allseitig befriedigenden und dem Bedürfniss vollkommen entsprechenden Weise zu lösen.

Herr Prof. G. Lunge:

Zur Analyse von Weissblech.¹⁾

In der von uns nachgesehenen Literatur findet sich keine specielle Angabe über die Analyse von Weissblech, und ist jedenfalls immer die Voraussetzung gemacht worden, dass die bekannten Trennungsmethoden von Zinn und Eisen hierbei angewendet werden sollten. Diese Methoden werden aber durch das enorme Überwiegen des Eisens zum Theil ganz unanwendbar gemacht, zum Theil sehr erschwert und zeitraubend gestaltet.

In der Regel wird die hier vorliegende Aufgabe sich darauf beschränken, die Menge des Zinns zu bestimmen. Ausnahmsweise kann auch verlangt werden, Blei und anderweitige Verunreinigungen zu bestimmen, wozu man dann grössere Mengen von Substanz in Arbeit nehmen und nach besonderen Methoden verfahren muss, die sich dem jedesmal vorliegenden Falle anpassen müssen. Hier be-

handeln wir nur den bei Weitem am häufigsten vorliegenden Fall, nämlich die Bestimmung des Zinns allein.

Hierfür hat sich als weitaus am bequemsten und schnellsten die Behandlung mit trockenem Chlorgas erwiesen, welche in Rose's Analytischer Chemie (6. Aufl. II, 279) als allgemeine Trennungsmethode des Zinns von den nicht flüchtigen Chloride bildenden Metallen kurz erwähnt ist, dort aber nur für Legirungen bestimmt zu sein scheint. Sie wird weiterhin (S. 282) bei der Analyse von Kupfer-Zinnlegirungen erwähnt, aber nicht bei der Trennung von Zinn und Eisen. Vermuthlich hat Rose sie für diesen Zweck wegen der nicht unbedeutenden Flüchtigkeit des Eisenchlorids selbst nicht für besonders brauchbar gehalten und scheint auch dort nur an Legirungen zu denken; von Weissblech, wo das Zinn oberflächlich auf dem Eisen liegt und nur an der Begrenzungsfäche eine äusserst geringe Menge einer Legirung vorhanden sein wird, spricht er gar nicht. In der That wäre auch die von ihm a. a. O. angegebene Methode hier ganz unanwendbar; man soll nämlich danach „die Metalle durch Überleiten von getrocknetem Chlorgas sämmtlich in Chlormetalle verwandeln und das flüchtige Zinnchlorid von den nicht flüchtigen Chloriden durch Destillation trennen“. Um dies ausführen zu können, d. h. sämmtliches Eisen, neben dem Zinn, in Chlorid zu verwandeln, muss man eine hohe Temperatur anwenden, bei der eine grosse Menge von Eisenchlorid sich ebenfalls verflüchtigen und das Destillat von Zinnchlorid verunreinigen würde.

Man kann aber auf anderem Wege zum Ziele kommen: wenn man nämlich unter solchen Bedingungen arbeitet, dass nur das Zinn in Chlorid verwandelt wird, das Eisen aber metallisch zurückbleibt.

Dass die Chlormethode in dieser Gestalt für Weissblech-Analyse sich eignen müsse, war dem Einen von uns durch technische Erfahrungen nahegelegt worden, wonach man im Grossen das Zinn aus Weissblechabfällen durch Behandlung mit trockenem Chlorgas ganz vollständig als rauchendes Tetrachlorid ablösen kann, während das Eisen dabei nicht angegriffen wird und zinnfrei zurückbleibt. Die dabei einzuhaltenden Vorsichtsmaassregeln sind: erstens, vollständiges Trocknen des Chlors, zweitens, Vermeidung grösserer Temperaturerhöhung. Ein sehr vortheilhaftes Moment, sowohl für die technische, als für die analytische Behandlung ist es, dass das Zinn in äusserst dünner Schicht, also mit grosser Oberfläche, dem Angriffe des Chlors ausgesetzt ist, eine weitergehende Zerkleine-

¹⁾ Von G. Lunge und Ed. Marmier.