

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

XVIII. Jahrgang.

Heft 35.

1. September 1905.

---

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annonceexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, I. **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

---

## INHALT:

Ernst Erdmann: Theoretisches und Praktisches aus der Ursolfärberei (Färben von Rauchwaren) 1377.  
Theodor Meyer: Die Industrie der Phosphorsäureextraktion 1382.

## Referate:

Agrikulturchemie 1393; — Faser- und Spinnstoffe 1397; — Gerbstoffe, Leder, Holzkonservierung 1398.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Der neue deutsch-amerikanische Zolltarif 1399; — Erste ungarische Kunsteisdefabrik; — Bekanntmachung betr. Änderung der Anlage B der Eisenbahn-Verkehrsordnung; — Handelsnotizen 1401; — Aus anderen Vereinen: Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker; — Der zweite internationale Milchkongress; — Personalnotizen; — Neue Bücher 1403; — Bücherbesprechungen; — Patentlisten 1404.

## Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Belgien: Dr. Zanner: Kartelle und Truste von Prof. Dr. Liefmann 1408.

---

## Theoretisches und Praktisches aus der Ursolfärberei (Färben von Rauchwaren<sup>1)</sup>).

Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für angewandte Chemie in Halle a. S.

Von ERNST ERDMANN.

(Eingeg. d. 28.6. 1905.)

Unter Ursolfärberei verstehe ich das Färben von Rauchwaren auf kaltem Wege mit Hilfe der sogenannten Ursolfarben, zu meist basischer Substanzen der aromatischen Reihe, aus denen erst durch Oxydation auf dem Haare selbst die Farbe erzeugt wird<sup>2)</sup>.

Als verschiedene Marken werden von der Aktiengesellschaft für Aminofabrikation in Berlin in den Handel gebracht: Ursol D, DD, DB, Ursol P und Ursol 2G; neuerdings haben die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst für den gleichen Zweck Patente auf die Anwendung von Nitrosonaphthol<sup>3)</sup> und auf p-Amido-p-oxydiphenylamin<sup>4)</sup> angemeldet.

Bei weitem die wichtigste dieser zum Pelzfärben dienenden Substanzen ist das Ursol D, mit seinem wissenschaftlichen Namen p-Phenylenediamin genannt, dessen nähere Betrachtung den Gegenstand der nachfolgenden Abhandlung bilden soll.

Seiner Konstitution nach ist das p-Phenylenediamin ein aromatisches Diamin, nämlich ein in Parastellung amidiertes Anilin:



<sup>1)</sup> Als Vortrag mit Demonstrationen und in etwas abgeänderter Form gehalten im Bezirksverein Sachsen-Anhalt am 19./3. 1905.

<sup>2)</sup> Diese Z. 1895, 424; D. R. P. Nr. 47 349, 51 073, 80 814, 92 006, 98 431, 103 505, 149 676.

<sup>3)</sup> P. A. F. 17 445 IV/8k vom 2./4. 1903.

<sup>4)</sup> D. R. P. Nr. 149 676.

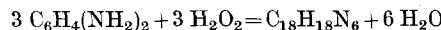
In steigendem Maße wird diese Substanz seit etwa 17 Jahren von der chemischen Industrie erzeugt; sie kam anfangs als salzaures Salz in den Handel, dann als freie Base in Form von Stücken kristallinischer Struktur, wie sie durch Zerschlagen der erstarrten Masse nach ihrer Destillation im Vakuum erhalten werden.

Während diese Base selbst farblos ist — nur die Oberfläche der Stücke färbt sich an der Luft mit der Zeit dunkler —, geht sie durch Oxydation sehr leicht in einen dunklen Farbstoff über, welcher die Eigenschaft hat, sich fest in den Zellen der Haare niederzuschlagen und dort waschecht und reibecht fixiert zu werden. Auf dieser Eigenschaft beruht das einfache Verfahren zum Färben von Rauchwaren mit Ursol D.

Man kann den Farbstoff, welcher sich auf dem Haare bildet, in Substanz rein darstellen, wenn man eine 2½%ige lauwarme Lösung von p-Phenylenediamin in Wasser mit etwa dem halben Volumen Wasserstoffsuperoxydlösung (3%) versetzt<sup>5)</sup>.

Da die technische Wasserstoffsuperoxydlösung mehr oder weniger sauer reagiert (von Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Essigsäure, welche der Haltbarkeit wegen zugesetzt werden), so fügt man der p-Phenylenediaminlösung vorher ein wenig Soda hinzu.

Kurze Zeit nach Zusatz des Wasserstoffsuperoxyds scheiden sich braunschwarze Kristallnadelchen aus, welche identisch sind mit dem von Bandrowski<sup>6)</sup> beschriebenen basischen Farbstoff. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:



<sup>5)</sup> E. Erdmann, Berl. Berichte 37, 2906 (1904).

<sup>6)</sup> Wiener Monatshefte 10, 123 (1889); Berl. Berichte 21, 480 (1894).

und erfordert also molekulare Mengen von p-Phenyldiamin und Wasserstoffsuperoxyd<sup>7)</sup>.

Der entstandene Farbstoff zeigt einige charakteristische Reaktionen, welche zu seiner Erkennung auf dem mit Ursol gefärbten Haare vorteilhaft benutzt werden können. Um nachzuweisen, ob irgendeine Haar- oder Pelzprobe mit Ursol gefärbt ist, behandelt man sie mit heißer verdünnter Salzsäure (1 T. konz. Salzsäure, 4 T. Wasser). Dadurch wird zunächst braune Farbe abgezogen. Kocht man jetzt die Lösung einige Minuten, so geht die braune Farbe in ein mehr oder weniger reines Kirschrot über. Die filtrierte und abgekühlte Lösung ist diazotierbar, wobei die kirschrote Farbe in Gelbbraun umschlägt; die entstandene Diazoverbindung lässt sich mit  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure zu einem intensiven violetten Farbstoff kuppln, welcher sich leicht aussalzt und dann auf einem eingetauchten Streifen Filtrierpapier blau erscheint<sup>8)</sup>.

Da man demnach dieselben Reaktionen mit der auf dem Haare erzeugten Ursolfarbe erhält, wie sie der aus p-Phenyldiamin und Wasserstoffsuperoxyd in Lösung gebildete Farbstoff zeigt, so kann ich die Ansicht von H. Pauly und A. Binz<sup>9)</sup> nicht teilen, daß der Phenolcharakter des Tyrosins im Haare für die Farbbildung hier wesentlich in Betracht kommt. Wenn der Tyrosingehalt, was nicht bestritten werden soll, von Einfluß sein mag für die Fixierung des Farbstoffs, so kann es sich doch meines Erachtens dabei nur um eine lose, durch Salzsäure zerlegbare Verbindung des fertigen Farbstoffs handeln.

Als Oxydationsmittel dient auch in der technischen Ursolfärberei vorzugsweise Wasserstoffsuperoxyd; als Vorbeize wird bisweilen auch Kaliumbichromat verwandt.

Es werden zum Färben der Rauchwaren wässrige Lösungen des p-Phenyldiamins in verschiedener Konzentration, von 0,4 g bis zu 20 g im Liter mit so viel Wasserstoffsuperoxyd versetzt, daß auf 1 g feste Base 12–15 g der im Handel gebräuchlichen ca. 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung kommen: mit dieser Mischung werden die zugerichteten Felle entweder nur gestrichen, oder sie werden in die Lösung ganz eingetaucht. Die

7) Für 3%iges Wasserstoffsuperoxyd berechnet sich hiernach das 10,5fache vom Gewicht des p-Phenyldiamins. Da aber das Wasserstoffsuperoxyd des Handels gewöhnlich nur einen Gehalt von 2,7–2,8% besitzt, so sind in der Praxis mindestens 12 Gew.-T. auf 1 Gew.-T. p-Phenyldiamin zu nehmen.

8) Auch folgendes Verhalten lässt sich zur Erkennung verwerten: Wird Pelzhaar, welches mit Ursol D gefärbt ist, mit konz. Salzsäure und Zinnchlorür kurze Zeit gekocht, so lässt sich dem Filtrat nach Übersättigen mit Natronlauge durch Äther eine Base entziehen, welche dem auf gleiche Weise erhältlichen Reduktionsprodukt der Bandrowski-schen Base entspricht. Diese durch Reduktion erhaltene Base ist weiß, an der Luft aber leicht veränderlich, schwerlöslich in Wasser und in konz. Salzsäure, leichtlöslich in verdünnten Säuren, diazotierbar und mit  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure R ebenfalls zu violettem Farbstoff kombinierbar.

9) Z. f. Farb.- u. Textil-Ind. 3, Heft 20.

Felle werden bei erhöhter Temperatur, 25–30°, auf dem Trockenboden getrocknet.

Zur Erzielung verschiedener Nuancen dient die geringere oder stärkere Konzentration der Lösung bzw. wiederholte Behandlung der Felle mit dieser Lösung; ferner Zusatz von p-Amidophenol, dem sogenannten Ursol P, welches für sich allein oxydiert rotbraune Färbungen liefert, oder auch von o-Amidophenol [Ursol 2 G]<sup>10)</sup>, welches eine gelbbraune Oxydationsfarbe gibt, endlich die Kombination von Ursolfarben mit Holzfarben. So wird z. B. ein schönes Schwarz erzeugt durch Grundieren mit Ursol D und Überfärbungen mit Pflanzenfarben.

Daß der Pelzfärber mit Vorliebe die natürlichen Farben der am meisten geschätzten Pelztiere nachzuahmen sucht, ist verständlich; er findet für solche Erzeugnisse seiner Kunst den besten Absatz bei den Konsumenten, deren Auge an die Wertschätzung dieser Farben gewöhnt ist. So wird scheinbar das Fell des Murmeltieres zum Zobel umgewandelt oder zum schwarzen Skunks, dem Felle des Stinktieres, die Bisamratte wird zum Nerz oder auch zur Robbe, da nach Kurzscheren der Haare und Dunkelfärben ihr Fell dem sammetartigen Seal-skin ähnlich ist. Der weiße Hase wird zum Steinmarder oder amerikanischen Zobel; das Eichhörnchen, dessen Winterfell „Feh“ genannt wird, lässt es sich gefallen, zum russischen Zobel umgemodelt zu werden, und das weiße Kaninchenfell geht nach entsprechender Bearbeitung augenblicklich massenhaft nach Paris als künstlicher Hermelin.

In dieser Vornahme des Färbens ist ein Betrug keinesfalls zu erblicken, da die Imitationen als solche und zu einem entsprechend billigen Preise verkauft werden.

Es haben sich nun aber, nachdem das kurz geschilderte Färbeverfahren sich im Inlande und Auslande, namentlich in Deutschland, Frankreich und Amerika, eingebürgert hatte, und zwar in dem Umfange, daß heutzutage jährlich viele tausend kg p-Phenyldiamin in solcher Weise verarbeitet werden, Übelstände herausgestellt, auf die hier näher eingegangen werden soll. Diese Übelstände, welche sich zuweilen in recht schlimmer Weise geltend machten, liegen auf sanitarem Gebiet.

Die Arbeiter und Beamten der betreffenden Färbereien hatten an gesundheitsschädigenden Wirkungen des p-Phenyldiamins zu leiden. Diese bestanden einerseits in Reizungen der Haut bei direkter Berührung mit den Lösungen der Base, in Ekzemen, welche nicht nur lokal, sondern gelegentlich auch an anderen, von der Berührungsstelle weitab liegenden Hautstellen des Körpers aufraten, andererseits in asthmatischen Beschwerden, Magenaffektionen und Augenentzündungen, d. h. Reizungerscheinungen, welche auf eine Einwirkung flüchtiger Dämpfe schließen lassen, deren Bildung bei dem Oxydationsprozesse des p-Phenyldiamins anzunehmen ist<sup>11)</sup>.

10) A.-G. für Anilinfabrik. D. R. P. 103 505.

11) Auch ein Fall von Nephritis und Eiweiß im Harn ist seitens des Betriebsdirektors

Diese Verhältnisse in chemischer und physiologischer Hinsicht näher aufzuklären, um für den technischen Betrieb der Rauchwarenfärbereien, wenn möglich, prophylaktische Maßnahmen empfehlen zu können, habe ich als moralische Verpflichtung empfunden, nachdem der Anstoß zur industriellen Verwendung der giftigen Substanz meinerseits gegeben und diese Verwendung bei ihrer großen Verbreitung ohne weiteres nicht mehr rückgängig zu machen war.

Die gestellte Aufgabe zerfällt in einen rein chemischen Teil, nämlich die Aufklärung des chemischen Prozesses der Farbbildung, und in einen pharmakologischen, nämlich das Studium des physiologischen Verhaltens des p-Phenyldiamins im lebenden Organismus, welches notwendigerweise mit seinem chemischen Verhalten in innigem Zusammenhang steht. Zur Bearbeitung dieses letzteren Teiles der Aufgabe habe ich mich mit Herrn Prof. E. Vahlen hier selbst vereinigt. Wir werden unsere gemeinsam im hiesigen pharmakologischen Universitätsinstitute ausgeführten Tierversuche an geeigneter Stelle<sup>12)</sup> ausführlich veröffentlichen; hier will ich nur kurz die hauptsächlichsten Ergebnisse dieser Untersuchung berühren.

Die physiologische Wirkungsweise des p-Phenyldiamins ist wiederholt bereits Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchung gewesen<sup>13)</sup>. Meist wurden solche Untersuchungen veranlaßt durch die Verwendung des Diamins als Mittel zum Färben lebenden menschlichen Haares und die dadurch hervorgerufenen Gesundheitsschädigungen.

Die bisherigen Untersuchungen der physiologischen Wirkung des p-Phenyldiamins schenken den chemischen Eigenschaften dieser Base zu geringe Beachtung; so ist die öfters wiederkehrende Behauptung, daß das p-Phenyldiamin ein Blutgift sei, teilweise auf eine Verwechslung der Base mit ihrem salzauren Salz zurückzuführen. Puppe<sup>14)</sup> behauptet, daß Blut, außerhalb des Körpers mit p-Phenyldiaminlösung versetzt, sich schwarzbraun färbe, koaguliere und sich zersetze, nicht nur unter Methämoglobinbildung, sondern unter noch weitergehender Zersetzung, nämlich Bildung von s a u r e m H ä m a t i n . Es läßt sich aber nachweisen, daß Puppe bei seinen angeblichen Versuchen mit p-Phenyldiamin gar nicht dieses in Händen gehabt hat, sondern das

einer Rauchwarenfärberei zu meiner Kenntnis gelangt, doch scheint mir nicht vollkommen feststehend, daß diese Erkrankung auf die Beschäftigung mit p-Phenyldiamin zurückgeführt werden muß.

<sup>12)</sup> Archiv f. experiment. Pathol. u. Pharmakol. 1905.

<sup>13)</sup> Dubois und Vignon, Compt. r. d. Acad. d. sciences **107**, 533 (1888) und Arch. d. Physiologie [4] II, 255 (1888); Kober, Fortschr. der Medizin 1890, 282; Cathelineau, Ann. de Dermatologie **6**, 24 (1895); Puppe, Vierteljahrsschr. f. ger. Medizin [3] **12** (1896) Suppl. 116; E. Pollak, Wien. Klin. Wochenschr. 1900, 712; Laborde & Meillère, C. R. Soc. de Biolog. **53**, 213 u. 249 (1901); Kober, Lehrbuch d. Intoxikationen, Stuttgart 1893, 444. Kunckel, Handb. d. Toxikologie 1901, 616.

<sup>14)</sup> a. a. O.

Chlorhydrat, denn er spricht von 10- und 20%igen Lösungen, während sich wässrige Lösungen des p-Phenyldiamins von so hoher Konzentration auch bei Siedehitze nicht bereiten lassen; in kaltem Wasser löst sich nicht mehr als etwa 1% dieser Base<sup>15)</sup>. Eine solche Lösung reagiert alkalisch, während die Lösung des Chlorhydrates stark sauer reagiert. Versetzt man nun Blut mit einer konzentrierten Lösung von salzaurem p-Phenyldiamin, so treten die von Puppe beobachteten Erscheinungen freilich ein; die Hämatinbildung und das Koagulieren des Blutes ist eine Wirkung der S a l z s ä u r e . Reine p-Phenyldiaminlösung bringt in einer wässrigen Blutlösung auch nach mehreren Stunden keine sichtbare Veränderung der Farbe des Blutes und seines Absorptionsspektrums hervor. Entscheidend aber ist nicht das Verhalten des Blutes im Reagensglas, sondern im l e b e n d e n O r g a n i s m u s , und da läßt sich feststellen, daß n i e m a l s Methämoglobin im Blute von Tieren gefunden wird, welche durch die Schlundsonde oder durch Einspritzung p-Phenyldiamin erhalten haben. Die bei diesen Tierversuchen eintretende braune Verfärbung der Zunge, gewisser Schleimhäute und Gewebe mag wohl den Glauben an eine Blutzersetzung mit hervorgerufen haben; in Wirklichkeit ist diese Erscheinung einzig und allein auf die Bildung braunen Farbstoffes durch Oxydation des p-Phenyldiamins zurückzuführen, desselben Farbstoffes, der auf den Fellen mit Hilfe von Wasserstoffperoxyd künstlich erzeugt wird.

Also ein Blutgift, soviel kann als sicher gelten, ist das p-Phenyldiamin n i c h t , es steht auch nicht, wie K o b e r t sich ausdrückt, „an der Grenze der Blutgifte“, denn das ist ein Ausdruck, unter dem ich wenigstens mir nichts denken kann; entweder eine Substanz wirkt zerstörend auf das Blut des lebenden Organismus, — dann ist sie ein Blutgift, oder sie tut dies nicht, wie es beim p-Phenyldiamin der Fall ist, dann ist sie eben kein Blutgift, etwas drittes gibt es nicht.

Die Vergiftungerscheinungen, welche man tatsächlich an Kaninchen oder Hunden beobachtet, welche p-Phenyldiamin in den Magen oder durch Einspritzung unter die Haut erhalten haben, zeigen sich in zweierlei Art: Einmal durch eine Einwirkung auf das Zentralnervensystem, andererseits in äußerst intensiven Entzündungen der Schleimhäute. Beide Wirkungen machen sich erst nach einiger Zeit, bei o s gegebenen Dosen von 0,2 bis 0,3 g pro kg Tier nach etwa 1½ Stunden geltend. Es treten nach dieser Zeit heftige klonische und tonische Krämpfe auf, welche in häufigen Anfällen sich wiederholen und bis zu dem nach wenigen Stunden erfolgenden Tode fort dauern.

In Dosen von der angegebenen Stärke wirkt also das p-Phenyldiamin als ausgesprochenes K r a m p f g i f t .

Ist die Dosis geringer, 0,1—0,2 g pro kg Kör-

<sup>15)</sup> Für kürzere Zeit können auch 2%ige Lösungen durch Abkühlen einer heiß bereiteten Lösung hergestellt werden; bei längerem Stehen fällt dann ein Teil der gelösten Base wieder aus. Von salzaurem p-Phenyldiamin lassen sich 20%ige Lösungen leicht in der Kälte herstellen.

pergewicht, so treten Krämpfe bei Kaninchen nicht auf, dagegen kann man eine allmählich zunehmende Entzündung der Schleimhäute beobachten, die sich anfangs nur im Niesreiz, Augentränen, vermehrter Salivation kund gibt. Nach etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunden wird die Atmung mühsamer, die Zunge verfärbt sich cyanotisch und schwollt an, während ein starkes Hervortreten der Augäpfel, sogenannter *Exophthalmus*, in ganz auffallender Weise bemerkbar wird. Das Anschwellen der Zunge und ein am Halse sich jetzt rapid ausbildendes Ödem wird so stark, daß der natürliche Luftweg durch dieses mechanische Hindernis sich völlig verschließen kann, so daß das Kaninchen erstickt, wenn es nicht schleunigst tracheotomiert wird. Durch die Tracheotomie stellt die normale Atmung sich wieder her, das Tier geht aber innerhalb 24 Stunden dennoch ein, — wie man annehmen muß, durch Einwirkung des p-Phenyldiamins auf das Zentralnervensystem.

Unterwerfen wir nur einmal die Ergebnisse der Oxydation des p-Phenyldiamins außerhalb des Organismus einer kurzen Betrachtung.

Wird p-Phenyldiamin mit kalter Kaliumpermanganatlösung im Überschuß versetzt, so spaltet sich der aromatische Kern mit bemerkenswerter Leichtigkeit auf, der Kohlenstoff wird zu  $\text{CO}_2$  oxydiert (neben etwas Oxalsäure), der Stickstoff geht größtenteils in  $\text{NH}_3$  über, zum kleinen Teil aber in Blausäure. Die Blausäurebildung läßt sich bei der Oxydation von p-Phenyldiamin mit Permanganat experimentell leicht nachweisen, wenn man zu etwa  $1\frac{1}{2}$  g der Base, gelöst in 100 ccm Wasser, 1%ige Chamäleonlösung zulaufen läßt. Es findet fast sofortige Entfärbung statt, und wenn man schließlich mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert, tritt deutlicher Geruch nach Cyanwasserstoffsäure auf. Auch durch ihre chemischen Reaktionen läßt sich Blausäure mit Sicherheit in der Flüssigkeit konstatieren, sowohl durch die intensive Bläbung von Guajak-Kupfersulfatpapier, wie durch Berlinerblaubildung.

Daß die Blausäurebildung aus p-Phenyldiamin auch im Organismus erfolgt, ist wahrscheinlich<sup>16)</sup>; ob die kleinen Mengen von Cyanwasserstoffsäure — sie betragen bei der Oxydation mit Permanganat nur ca. 1% des angewandten p-Phenyldiamins — ausreichen, um einen Teil der an Tieren beobachteten Vergiftungserscheinungen zu erklären, steht dahin.

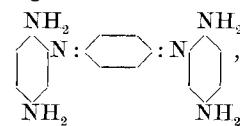
Viel sicherer ist es, daß die Bildung eines anderen primären Oxydationsproduktes des p-Phenyldiamins zur Erklärung der physiologischen Wirkungen herangezogen werden muß, nämlich die Bildung des Chinondiimins. Diese sehr merkwürdige Substanz bildet sich bei geinder Oxydation des p-Phenyldiamins, z. B. wenn man nur wenig Permanganatlösung zu einer wässrigen Lösung von p-Phenyldiamin hinzufügt, auch schon durch längeres Durchsaugen von Sauerstoff oder von Luft durch p-Phenyldiaminlösung. Am leichtesten erhält man eine Lösung des Chinondiimins, wenn man eine wässrige Phenylendiaminlösung  $1\frac{1}{2}$  Stunde lang in der Kälte mit Bleisuperoxyd schüttelt und dann filtriert.

<sup>16)</sup> Vgl. Berl. Berichte 37, 2779.

Schon vor 13 Jahren ist von meinem Bruder und mir in einer gemeinsam ausgeführten Arbeit<sup>17)</sup> die Bildung des Chinondiimins oder, wie man früher sagte, Chinondiimids bei Oxydation des p-Phenyldiamins erkannt worden; kürzlich habe ich nachgewiesen<sup>18)</sup>, daß beim Schütteln mit Bleisuperoxyd fast quantitative Überführung in Chinondiimin erfolgt. Die Isolierung dieses Körpers in Substanz ist aber erst im vorigen Jahre Professor Willstätter<sup>19)</sup> in München gelungen. Das Chinondiimin ist nämlich so unbeständig, daß es sich nur in trockenem Zustande einige Zeit aufbewahren läßt. In wässriger Lösung zersetzt es sich im Laufe von  $1\frac{1}{2}$  Stunden bereits vollständig. Dabei tritt eine Polymerisation des Chinondiimins ein. Ganz glatt verläuft diese Polymerisation bei der Oxydation von p-Phenyldiamin mit Wasserstoffsuperoxyd in schwach alkalischer Lösung. Hierbei bildet sich nachweislich zunächst auch Chinondiimin: 2 Wasserstoffatome des p-Phenyldiamins werden wegoxydiert, und es entsteht der Körper



den wir als ein Chinon aufzufassen haben, in welchem die beiden Sauerstoffatome durch je eine Gruppe  $= \text{NH}$  ersetzt sind. Das unbeständige Chinondiimin polymerisiert sich aber fast augenblicklich, indem 3 Mol. zusammentreten zu  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2]_3$ . Dies ist der dunkle basische Farbstoff, den man in schwarzbrauen Kristallen erhält beim Zusammenbringen einer wässrigen Lösung von p-Phenyldiamin mit Wasserstoffsuperoxyd, derselbe Farbstoff, welcher bei der Ursolfärberei auf dem Haare entsteht. Bandrowski<sup>20)</sup> hat für die Konstitution dieses Farbstoffes die Formel aufgestellt:



die ich nach meinen Untersuchungen als sehr wahrscheinlich bestätigen kann<sup>21)</sup>.

Das Verhalten des p-Phenyldiamins bei der Oxydation in alkalischer Lösung ist also dieses, daß sich zunächst stets Chinondiimin bildet, welches sich entweder nach einiger Zeit zu Farbstoff polymerisiert oder aber durch stärkere Oxydation weiter in Kohlensäure, Ammoniak und ein wenig Blausäure gespalten wird. Das Chinondiimin ist ein Zwischenprodukt, welches bei dem Verfahren der Ursolfärberei und, wie mit voller Sicherheit angenommen werden muß, auch im lebenden Organismus bei der Oxydation von p-Phenyldiamin auftritt. Die Eigenschaften dieses Zwischenproduktes sind wichtig für das

<sup>17)</sup> E. Erdmann und H. Erdmann, D. R. P. 64 908 vom 17./I. 1892; siehe Friedländer, Fortschr. d. Teerfarbenfabrikation 3, 40.

<sup>18)</sup> Berl. Berichte 37, 2910 (1904).

<sup>19)</sup> Willstätter und Meyer, Berl. Berichte 37, 1494 (1904); Willstätter und Pfannenstiel, Berl. Berichte 37, 4605 (1904).

<sup>20)</sup> Wiener Monatshefte 10, 123; Berl. Berichte 27, 480.

<sup>21)</sup> Vgl. Berl. Berichte 37, 2906.

Verständnis der physiologischen Wirkungen des p-Phenyldiamins.

Schon am Geruche des Chinondiimins oder seines Chlorhydrates erkennt man, daß es sich hier um einen sehr scharfen, die Schleimhäute stark reizenden Stoff handelt. In der Tat übt diese Substanz, welche auch etwas flüchtig ist, außergewöhnlich heftige lokale Reizwirkungen auf alle Schleimhäute aus, mit denen sie in Berührung kommt. Wenige Zehntel Gramm, in den leeren Magen eines Tieres gebracht, bewirken eine derartige Schwellung und Entzündung der Magen- und Darmschleimhaut, daß das Tier (Hund oder Kaninchen) binnen kurzem daran zugrunde geht. Im Körper polymerisiert sich das Chinondiimin teilweise zu Farbstoff und färbt dadurch die Gewebe braun.

Auf die ätzende Wirkung dieses Stoffes führe ich die Fähigkeit der Phenylendiaminlösungen zurück, bei Berührung mit der Haut Ekzeme zu bilden; auf Reizung durch Chinondiimin sind aber auch die Augenentzündungen, die asthmatischen Beschwerden, die Störungen von Seiten des Magens, Appetitlosigkeit und Abmagerung, zurückzuführen, worunter Arbeiter in den Rauchwarenfärbereien zu leiden haben, wenn sie p-Phenyldiaminstaub einatmen oder sich Dämpfen von Chinondiimin aussetzen. Auch die an Tieren beobachteten Erscheinungen des Exophthalmus, des Ödems am Halse, des starken Anschwellens der Zunge sind nach Prof. Vahlen und meiner Ansicht eine Wirkung des Chinondiimins. Das p-Phenyldiamin wird, wie angenommen werden kann, als solches resorbiert, durch das Blut im Körper verteilt und auf den Schleimhäuten wieder ausgeschieden. Hier erst findet wahrscheinlich Oxydation zu Chinondiimin statt, welches dann auf den betreffenden Schleimhäuten sowohl der Nase, des Halses, der Augen, wie des Darms seine lokale Reizwirkung entfaltet. Nicht das p-Phenyldiamin selbst bringt die Ätzwirkungen, die Ekzeme und Ödeme hervor, sondern das aus dem p-Phenyldiamin im Organismus durch Oxydation entstehende Chinondiimin.

Die bei größeren Dosen an Tieren festgestellte Wirkung auf das Zentralnervensystem mag dem p-Phenyldiamin selbst zukommen, möglicherweise ist an dem letalen Ausgang auch die Blausäure beteiligt, welche sich beim Zerfall der Substanz im Organismus bildet.

Soll man nun der geschilderten Übelstände willen das p-Phenyldiamin aus den Rauchwarenfärbereien gänzlich zu verbannen suchen? Das wäre meiner Ansicht nach zu weit gegangen, würde auch bei der großen Verbreitung des Verfahrens und der Schwierigkeit, einen Ersatz für das p-Phenyldiamin zu finden, der ihm an Färbevermögen, Einfachheit der Anwendung und Billigkeit des Preises nahekomme, kaum ausführbar sein. Die chemische Industrie muß sich mit der Fabrikation und Verwendung viel stärkerer Gifte, als das p-Phenyldiamin es ist, abfinden: ich erinnere nur an den heutigen großen Konsum von Cyankalium, von Quecksilberpräparaten usw.

Wollte man alle mehr oder minder giftigen Substanzen der Industrie gewaltsam entziehen, so würde man sie und die Konsumenten schwer schädigen.

Die Erkenntnis einer Gefährlichkeit ist der wichtigste Schritt, sie zu vermeiden.

Vollständig verschwinden sollten allerdings aus dem Handel unbedingt alle Mittel zum Färben menschlichen Haares, welche p-Phenyldiamin enthalten, die Haarfärbemittel „Juvenia“, „Juvenil“, „Fo“, „Mixture Venitienne“, oder wie sie sonst heißen mögen<sup>22)</sup>. Denn hier fällt schwer ins Gewicht, daß eine giftige Substanz dem Laien in die Hand gegeben wird, meist mit Versicherungen der vollständigen Unschädlichkeit, und daß der Gebrauch jener Mittel eine Berührung der p-Phenyldiaminlösung mit Kopf- und Gesichtshaut unvermeidlich macht.

Hingegen ist für die Rauchwaren-industrie der Umstand von Bedeutung, daß der fertige aus p-Phenyldiamin auf dem Haare erzeugte Farbstoff, welcher natürlich kein unverändertes Diamin mehr enthalten darf, unschädlich ist; man kann ihn grammweise ohne schädliche Folgen an Kaninchen verfüttern. Es handelt sich also im wesentlichen um Schutz der Arbeiter in den Fabriken und Rauchwarenfärbereien. Den letzteren möchte ich für die Verwendung von Ursol folgende Schutzmaßregeln dringend empfehlen:

1. Die Arbeiter sind durch Handschuhe oder besser durch einzelne Gummifinger, welche der Hand eine größere Beweglichkeit lassen, vor direkter Berührung mit der p-Phenyldiaminlösung zu bewahren. Arbeiter, welche infolge einer individuellen Idiosynkrasie besondere Empfindlichkeit gegen p-Phenyldiamin zeigen, sind von dieser Beschäftigung auszuschließen.

2. Gegen Staubeinatmung sind die Arbeiter durch Respiratoren zu schützen, welche eine Filterschicht von Watte enthalten. Diese Vorsichtsmaßregel ist besonders geboten beim Abwiegen des p-Phenyldiamins, beim wiederholten Streichen von trocknen Fellen, welche bereits gestrichen waren, beim Herunterholen der gefärbten Felle vom Trockenboden.

3. Wo sich Staub und Dämpfe vorzugsweise entwickeln können, soll für schnelle Entfernung

<sup>22)</sup> Vor solcher Verwendung habe ich schon vor 10 Jahren dringend gewarnt, diese Z. 1895, 428, ferner im D. R. P. 92 006, Österreich. Pat. 47/1531 vom 30./4. 1897, Deutsche Drogisten-Zeitung 1899 Nr. 5 und a. a. O. Trotz aller Warnungen werden gleichwohl p-Phenyldiaminlösungen zum Färben lebenden Menschenhaares noch vielfach in den Handel gebracht, namentlich von Frankreich aus. Kürzlich noch ist dem Verfertiger der „Juvenia“, E. Guésquin, wieder ein französisches Patent erteilt worden (Nr. 345 257, veröffentlicht am 26./11. 1904) auf das Färben von Kopf- und Barthaar mit alkalischem Lösungen von p-Phenyldiamin. Durch den Zusatz von Alkali soll angeblich die Bildung von Chinon und infolgedessen die Reizung der Haut vermieden werden. Es braucht kaum besonders hervorgehoben zu werden, daß die Behauptung dieses Patentes völlig unrichtig ist und auf einer falschen Voraussetzung beruht. Nicht Chinon, sondern Chinondiimin ist das gefährliche Reizmittel; es bildet sich gerade in alkalischer Lösung und ist im übrigen ein notwendiges Zwischenprodukt der Oxydationsfarbe des p-Phenyldiamins.

dasselben durch eine gute Ventilation gesorgt werden. So soll die Wage unter einem Abzug stehen; vor allem soll aber durch kräftige Exhausteren der Trockenboden ventiliert werden.

4. Die Ursollösung soll nicht zu konzentriert, sondern möglichst verdünnt angewandt, und zur Erzielung dunkler Nuancen soll lieber wiederholt gefärbt werden.

5. Die gefärbten Felle sind von der überschüssigen Base, die event. noch in den Haaren sitzt, sorgfältig zu befreien. Dazu genügt nicht das übliche „Läutern“ mit mehr oder weniger trockenen Sägespänen. Die Felle sind vielmehr längere Zeit in Wasser zu spülen, etwa in sich drehenden Trommeln, die ständig mit Wasser überrieselt werden. Es ist im Interesse der Konsumenten unbedingt erforderlich, jede Spur unveränderten p-Phenyldiamins aus dem Pelzwerk zu entfernen.

Dies sind die Vorschläge, welche ich für die Ausübung der Ursolfärberei zu machen habe, und ich habe die Überzeugung, daß ihre sorgfältige Beachtung auch eine gefahrlose Hantierung gewährleisten wird.

Kürzlich bot sich mir Gelegenheit, in Leipzig und seiner Umgebung verschiedene bedeutende Rauchwarenfärbereien zu besichtigen. Die Direktoren dieser Fabriken haben mir mit großem Entgegenkommen, für welches ich auch an dieser Stelle meinen Dank abstatte möchte, ihre Einrichtungen gezeigt, ganz im Gegensatz zu dem Ruf ängstlicher Geheimhaltung, in welchem die Pelzfärbereien zu stehen pflegen. Besonders erwähnen will ich, daß die Einrichtungen der Rauchwarenzurichterei und Färberei „Aktiengesellschaft vorm. Louis Walters Nachfolger zu Markranstädt in hygienischer Beziehung kaum etwas zu wünschen übrig ließen. Gesundheitsschädigungen der Arbeiter irgendwie ernstlicher Art sind hier nach Versicherung des Herrn Direktors E. Schlotthauer nicht vorgekommen, obwohl die Fabrik seit 8 Jahren mit dem Ursolverfahren arbeitet.

## Die Industrie der Phosphorsäureextraktion<sup>1)</sup>.

Von Dr. THEODOR MEYER.

(Eingeg. d. 26./6. 1905.)

Wenn in unserer Zeit kraftvoller Entfaltung der chemischen Industrie ein Zweig derselben rückwärts statt vorwärts geht, so müssen gewiß ganz besondere Umstände dabei im Spiele sein, die zu untersuchen von allgemeinerem Interesse sein wird. Die Fabrikation der technischen Phosphorsäure und ihrer Produkte stellt ein Beispiel solchen Rückganges dar. Es könnte manchem überflüssig erscheinen, sich mit einem Industriezweig noch näher zu beschäftigen, dessen praktische Bedeutung bei nahe verloren gegangen ist; ich halte eine derartige Auffassung aber nicht für die richtige, denn ganz

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten am 28./11. 1904 und 24./6. 1905 im Frankfurter Bezirksverein deutscher Chemiker.

abgesehen davon, daß durch nicht vorher zu sehende Umstände und Ereignisse die Phosphorsäureextraktion eines Tages wieder in die Reihe der industriell wichtigen Prozesse eintreten kann, bietet jeder Zweig der Industrie Anregung und Belehrung für die übrigen, und speziell die Phosphorsäureindustrie birgt interessante Probleme genug, welche zum Teil noch heute der Lösung harren.

Der Markt für Rohmaterial und Erzeugnisse ist in erster Linie bestimmt für den Entwicklungsgang eines Gewerbes; zurzeit, als hochhaltige reinere Phosphate rar waren, niedrigprozentige unreine, für direkten Aufschluß zu Superphosphat ungeeignete dagegen in reichlicher Menge zur Verfügung standen, waren die Existenzbedingungen für die Phosphorsäureextraktion und die damit verknüpften Fabrikationen gegeben. Es waren speziell die ausgedehnten Phosphoritlager an der Lahn, die die Veranlassung zur Ausarbeitung eines Fabrikationsverfahrens boten, welches ermöglichte, die unter Hinterlassung der Verunreinigungen extrahierte Phosphorsäure in das als höchsthaltiger Phosphorsäuredünger geschätzte D o p e l s u p e r - p h o s p h a t überzuführen.

Die Entdeckung der Lahmphosphoritlager erfolgte etwa zur selben Zeit, wie die der Staßfurter Kalisalzschätze, und zwar kurz nach Liebig's Verkündung der Mineraldünghungslehre, welche durch die beiden Funde eine gesicherte technische Grundlage zu erhalten schien. Der Lahmphosphorit, welcher bekanntlich stark mit Eisen und Tonerde verunreinigt ist, zeigte sich aber zur großen Enttäuschung der Interessenten gänzlich ungeeignet für die Verarbeitung auf Superphosphat; er lieferte beim Aufschluß mittels Schwefelsäure ein Produkt, dessen von vornherein niedriger Gehalt an löslicher Phosphorsäure beim Lagern in außerordentlichem Maße zurückging, und dessen Herstellung daher aufgegeben werden mußte. Die Lahmphosphoritgruben befanden sich zum weitaus größten Teil im Besitz der beiden Firmen Müller, Packard & Co. in Wetzlar und H. & E. Albert in Amöneburg bei Biebrich; die Lösung des Problems der Verarbeitung des Lahmphosphorits war also naturgemäß Aufgabe dieser beiden Hauptinteressenten.

Die Grundidee des Extraktionsverfahrens lag nahe genug; sie ist der bekannten Grähmischen Analysemethode entnommen, welche darin besteht, das fein gepulverte Phosphat mit 5%iger Schwefelsäure zu digerieren und die unter Hinterlassung des Eisenoxyds in Lösung gegangene Phosphorsäure mit Uranlösung zu titrieren. Der Vorgang heißt also in der Hauptsache:



Merkwürdigerweise fand sich in älteren Lehrbüchern allgemein die Angabe, daß beim Behandeln von Tricalciumphosphat mit verdünnter Schwefelsäure Monocalciumphosphat gewonnen werde. Dies ist durchaus irrtümlich; es gehen nur ganz geringe Mengen Kalk mit in Lösung, wie wir sehen werden, und selbst bei unzureichender, etwa auf Umsetzung zu Monocalciumphosphat berechneter Schwefelsäuremenge wird im wesentlichen freie Phosphorsäure gewonnen, natürlich in dem Falle in ungenügender Ausbeute, indem ein Rest  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  unzersetzt bleibt.