

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XVIII. Jahrgang.

Heft 35.

1. September 1905.

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen 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 Zollltarif 1399; — Erste ungarische Kunstseidefabrik; — 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 Rauchwaren¹⁾).

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

VON ERNST ERDMANN.

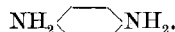
(Eingeg. d. 26./6. 1905.)

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 wird²⁾.

Als verschiedene Marken werden von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin in den Handel gebracht: Ursol D, DD, DB, Ursol P und Ursol 2 G; neuerdings haben die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst für den gleichen Zweck Patente auf die Anwendung von Nitrosonaphtol³⁾ und auf p-Amido-p-oxydiphenylamin⁴⁾ angemeldet.

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

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



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

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

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

⁴⁾ D. R. P. Nr. 149 676.

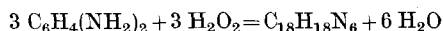
In steigendem Maße wird diese Substanz seit etwa 17 Jahren von der chemischen Industrie erzeugt: sie kam anfangs als salzsaures Salz in den Handel, dann als freie Base in Form von Stücken kristallinischer Struktur, wie sie durch Zerschlagen der erstarrten Masse nach ihrer Destillation im Vakuum erhalten 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 reibeucht 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-Phenylendiamin in Wasser mit etwa dem halben Volumen Wasserstoffsuperoxydlösung (3%) versetzt⁵⁾.

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-Phenylendiaminlösung vorher ein wenig Soda hinzu.

Kurze Zeit nach Zusatz des Wasserstoffsuperoxyds scheiden sich braunschwarze Kristallnadelchen aus, welche identisch sind mit dem von B a n d r o w s k i⁶⁾ beschriebenen basischen Farbstoff. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:



⁵⁾ E. Erdmann, Berl. Berichte 37, 2906 (1904).

⁶⁾ Wiener Monatshefte 10, 123 (1889); Berl. Berichte 27, 480 (1894).

und erfordert also molekulare Mengen von p-Phenylendiamin und Wasserstoffsuperoxyd 7).

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 β -Naptoldisulfosäure zu einem intensiven violetten Farbstoff kuppeln, welcher sich leicht aussalzt und dann auf einem eingetauchten Streifen Filtrierpapier blau erscheint 8).

Da man demnach dieselben Reaktionen mit der auf dem Haare erzeugten Ursolfarbe erhält, wie sie der aus p-Phenylendiamin und Wasserstoffsuperoxyd in Lösung gebildete Farbstoff zeigt, so kann ich die Ansicht von H. Pauly und A. Binz 9) 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-Phenylendiamins 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-Phenylendiamins. 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-Phenylendiamin 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 B a n d r o w s k i sehen 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 β -Naptoldisulfosäure 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]¹⁰⁾, 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 Überfärben 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 Bissamratte 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-Phenylendiamin 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 sanitärem Gebiet.

Die Arbeiter und Beamten der betreffenden Färbereien hatten an gesundheitsschädigenden Wirkungen des p-Phenylendiamins 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 auftraten, andererseits in asthmatischen Beschwerden, Magenaffektionen und Augenentzündungen, d. h. Reizungserscheinungen, welche auf eine Einwirkung flüchtiger Dämpfe schließen lassen, deren Bildung bei dem Oxydationsprozesse des p-Phenylendiamins anzunehmen ist¹¹⁾.

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-Phenylendiamins 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 hierselbst vereinigt. Wir werden unsere gemeinsam im hiesigen pharmakologischen Universitätsinstitute ausgeführten Tierversuche an geeigneter Stelle¹²⁾ ausführlich veröffentlichen; hier will ich nur kurz die hauptsächlichsten Ergebnisse dieser Untersuchung berühren.

Die physiologische Wirkungsweise des p-Phenylendiamins ist wiederholt bereits Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchung gewesen¹³⁾. 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-Phenylendiamins schenken den chemischen Eigenschaften dieser Base zu geringe Beachtung; so ist die öfters wiederkehrende Behauptung, daß das p-Phenylendiamin ein Blutgift sei, teilweise auf eine Verwechslung der Base mit ihrem salzsauren Salz zurückzuführen. Puppe¹⁴⁾ behauptet, daß Blut, außerhalb des Körpers mit p-Phenylendiaminlösung versetzt, sich schwarzbraun färbt, koaguliert und sich zersetzt, nicht nur unter Methämoglobinbildung, sondern unter noch weitergehender Zersetzung, nämlich Bildung von saurem Hämatin. Es läßt sich aber nachweisen, daß Puppe bei seinen angeblichen Versuchen mit p-Phenylendiamin 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-Phenylendiamin zurückgeführt werden muß.

¹²⁾ Archiv f. experiment. Pathol. u. Pharmacol. 1905.

¹³⁾ 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. Kunkel, Handb. d. Toxikologie 1901, 616.

¹⁴⁾ a. a. O.

Chlorhydrat, denn er spricht von 10- und 20%igen Lösungen, während sich wässrige Lösungen des p-Phenylendiamins von so hoher Konzentration auch bei Siedehitze nicht bereiten lassen; in kaltem Wasser löst sich nicht mehr als etwa 1% dieser Base¹⁵⁾. Eine solche Lösung reagiert alkalisch, während die Lösung des Chlorhydrates stark sauer reagiert. Versetzt man nun Blut mit einer konzentrierten Lösung von salzsaurem p-Phenylendiamin, so treten die von Puppe beobachteten Erscheinungen freilich ein; die Hämatinbildung und das Koagulieren des Blutes ist eine Wirkung der Salzsäure. Reine p-Phenylendiaminlösung 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 lebenden Organismus, und da läßt sich feststellen, daß niemals Methämoglobin im Blute von Tieren gefunden wird, welche durch die Schlundsonde oder durch Einspritzung p-Phenylendiamin erhalten haben. Die bei diesen Tierversuchen eintretende braune Verfärbung der Zunge, gewisser Schleimhäute und Gewebe mag wohl den Glauben an eine Blutzerersetzung mit hervorgerufen haben; in Wirklichkeit ist diese Erscheinung einzig und allein auf die Bildung braunen Farbstoffes durch Oxydation des p-Phenylendiamins zurückzuführen, desselben Farbstoffes, der auf den Fellen mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd künstlich erzeugt wird.

Also ein Blutgift, soviel kann als sicher gelten, ist das p-Phenylendiamin nicht, es steht auch nicht, wie Kober sich ausdrückt, „an der Grenze der Blutgifte“, denn das ist ein Ausdruck, unter dem ich wenigstens mir nichts denken kann; entweder eine Substanz wirkt zersetzend auf das Blut des lebenden Organismus, — dann ist sie ein Blutgift, oder sie tut dies nicht, wie es beim p-Phenylendiamin der Fall ist, dann ist sie eben kein Blutgift, etwas drittes gibt es nicht.

Die Vergiftungserscheinungen, welche man tatsächlich an Kaninchen oder Hunden beobachtet, welche p-Phenylendiamin 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 per os 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 fortdauern.

In Dosen von der angegebenen Stärke wirkt also das p-Phenylendiamin als ausgesprochenes Krampfgift.

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

¹⁵⁾ 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 salzsaurem p-Phenylendiamin 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 schwillt 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-Phenylendiamins auf das Zentralnervensystem.

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

Wird p-Phenylendiamin mit kalter Kaliumpermanganatlösung im Überschuß versetzt, so spaltet sich der aromatische Kern mit bemerkenswerter Leichtigkeit auf, der Kohlenstoff wird zu CO_2 oxydiert (neben etwas Oxalsäure), der Stickstoff geht größtenteils in NH_3 über, zum kleinen Teil aber in Blausäure. Die Blausäurebildung läßt sich bei der Oxydation von p-Phenylendiamin mit Permanganat experimentell leicht nachweisen, wenn man zu etwa $1\frac{1}{2}$ g der Base, gelöst in 100 cm 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 Bläuung von Guajak-Kupfersulfatpapier, wie durch Berlinerblaubildung.

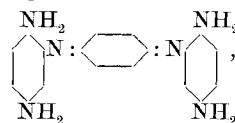
Daß die Blausäurebildung aus p-Phenylendiamin auch im Organismus erfolgt, ist wahrscheinlich¹⁶⁾; ob die kleinen Mengen von Cyanwasserstoffsäure — sie betragen bei der Oxydation mit Permanganat nur ca. 1% des angewandten p-Phenylendiamins — ausreichen, um einen Teil der an Tieren beobachteten Vergiftungserscheinungen zu erklären, steht dahin.

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

Schon vor 13 Jahren ist von meinem Bruder und mir in einer gemeinsam ausgeführten Arbeit¹⁷⁾ die Bildung des Chinondiimins oder, wie man früher sagte, Chinondiimids bei Oxydation des p-Phenylendiamins erkannt worden; kürzlich habe ich nachgewiesen¹⁸⁾, daß beim Schütteln mit Bleisuperoxyd fast quantitative Überführung in Chinondiimin erfolgt. Die Isolierung dieses Körpers in Substanz ist aber erst im vorigen Jahre Professor Willstätter¹⁹⁾ 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-Phenylendiamin mit Wasserstoffsuperoxyd in schwach alkalischer Lösung. Hierbei bildet sich nachweislich zunächst auch Chinondiimin: 2 Wasserstoffatome des p-Phenylendiamins 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 schwarzbraunen Kristallen erhält beim Zusammenbringen einer wässrigen Lösung von p-Phenylendiamin mit Wasserstoffsuperoxyd, derselbe Farbstoff, welcher bei der Ursolfärberei auf dem Haare entsteht. Bandrowski²⁰⁾ hat für die Konstitution dieses Farbstoffes die Formel aufgestellt:



die ich nach meinen Untersuchungen als sehr wahrscheinlich bestätigen kann²¹⁾.

Das Verhalten des p-Phenylendiamins 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-Phenylendiamin auftritt. Die Eigenschaften dieses Zwischenproduktes sind wichtig für das

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

¹⁸⁾ Berl. Berichte 37, 2910 (1904).

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

²⁰⁾ Wiener Monatshefte 10, 123; Berl. Berichte 27, 480.

²¹⁾ Vgl. Berl. Berichte 37, 2906.

¹⁶⁾ Vgl. Berl. Berichte 37, 2779.

Verständnis der physiologischen Wirkungen des p-Phenylendiamins.

Schon am Geruche des Chinondiimins oder seines Chlorhydrates erkennt man, daß es sich hier um einen 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-Phenylendiaminstaub 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. Vahlens und meiner Anschauung eine Wirkung des Chinondiimins. Das p-Phenylendiamin 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 Darmes seine lokale Reizwirkung entfaltet. Nicht das p-Phenylendiamin selbst bringt die Ätzwirkungen, die Ekzeme und Ödeme hervor, sondern das aus dem p-Phenylendiamin im Organismus durch Oxydation entstehende Chinondiimin.

Die bei größeren Dosen an Tieren festgestellte Wirkung auf das Zentralnervensystem mag dem p-Phenylendiamin 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-Phenylendiamin 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-Phenylendiamin zu finden, der ihm an Färbevermögen, Einfachheit der Anwendung und Billigkeit des Preises nahekäme, kaum ausführbar sein. Die chemische Industrie muß sich mit der Fabrikation und Verwendung viel stärkerer Gifte, als das p-Phenylendiamin 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-Phenylendiamin enthalten, die Haarfärbemittel „Juvenia“, „Juvenil“, „Fo“, „Mixture Venitienne“, oder wie sie sonst heißen mögen²²⁾. 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-Phenylendiaminlösung mit Kopf- und Gesichtshaut unvermeidlich macht.

Hingegen ist für die Rauchwarenindustrie der Umstand von Bedeutung, daß der fertige aus p-Phenylendiamin 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-Phenylendiaminlösung zu bewahren. Arbeiter, welche infolge einer individuellen Idiosynkrasie besondere Empfindlichkeit gegen p-Phenylendiamin 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 Abwägen des p-Phenylendiamins, 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

²²⁾ Vor solcher Verwendung habe ich schon vor 10 Jahren dringend gewarnt, diese Z. 1895, 428, ferner im D. R. P. 92 006, Österr. Pat. 47/1531 vom 30./4. 1897, Deutsche Drogisten-Zeitung 1899 Nr. 5 und a. a. O. Trotz aller Warnungen werden gleichwohl p-Phenylendiaminlösungen zum Färben lebenden Menschenhaares noch vielfach in den Handel gebracht, namentlich von Frankreich aus. Kürzlich noch ist dem Verfertiger der „Juvenia“, E. Guesquin, wieder ein französisches Patent erteilt worden (Nr. 345 257, veröffentlicht am 26./11. 1904) auf das Färben von Kopf- und Barthaar mit alkalischen Lösungen von p-Phenylendiamin. 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 Patentbesitzers 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-Phenylendiamins.

desselben durch eine gute Ventilation gesorgt werden. So soll die Wage unter einem Abzug stehen; vor allem soll aber durch kräftige Exhaustoren 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-Phenylendiamins 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 abstatten möchte, ihre Einrichtungen gezeigt, ganz im Gegensatz zu dem Rufe 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 ernstlicherer 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 ¹⁾.

Von Dr. THEODOR MEYER.

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

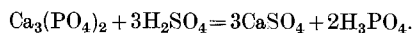
Wenn in unserer Zeit kraftvoller Entfaltung der chemischen Industrie ein Zweig derselben rückwärts statt vorwärts geht, so müssen gewiß ganz besondere Umstände dabei im Spiele sein, die zu untersuchen von allgemeinerem Interesse sein wird. Die Fabrikation der technischen Phosphorsäure und ihrer Produkte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

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 bestimmend 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 Doppelsuperphosphat überzuführen.

Die Entdeckung der Lahnphosphoritlager erfolgte etwa zur selben Zeit, wie die der Staßfurter Kalisalzschätze, und zwar kurz nach Liebig's Verkündung der Mineraldüngungslehre, welche durch die beiden Funde eine gesicherte technische Grundlage zu erhalten schien. Der Lahnphosphorit, 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 Lahnphosphoritgruben 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 Lahnphosphorits war also naturgemäß Aufgabe dieser beiden Hauptinteressenten.

Die Grundidee des Extraktionsverfahrens lag nahe genug; sie ist der bekannten Graham'schen Analysenmethode 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 Uralösung 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.

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