

## Neuere Beiträge zu Theorie und Praxis der Lederfärberei.

## Fortschrittsbericht über die Entwicklung in den letzten 8 Jahren.

Von Dr.-Ing. GERHARD OTTO,

(Eingeg. 5. Februar 1936.)

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ledertechnische Abteilung, Ludwigshafen a. Rh.

(Fortsetzung und Schluß aus Nr. 10, Seite 180.)

## II. Praxis der Lederfärbung.

Eingangs wurde schon erwähnt, daß im Laufe der vergangenen Jahre das Bedürfnis nach einer möglichst gleichmäßigen Färbung stark zunahm. In vielen Betrieben ist heute eine Verbesserung der Färbung gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Gleichmäßigkeit des Ausfalles. Eine zweite, für den Lederfärber oft ebenso wichtige Frage gilt der Auswahl möglichst wirtschaftlicher Arbeitsweisen. Daneben spielt noch die Erzielung besonders echter Färbungen auf bestimmten Ledersorten sowie von durchgefärbten Ledern eine wesentliche Rolle.

Beiträge, die sich mit der Lösung dieser technischen Aufgaben befassen, sind im Schrifttum der letzten acht Jahre sehr zahlreich vertreten. Da die lederfärbende Industrie aus naheliegenden Gründen ihre Erfahrungen nicht bekannt gibt, kommen diese Mitteilungen entweder von seiten der Forschungs- und Untersuchungsanstalten, die ledertechnische Fragen bearbeiten, oder von seiten der chemischen Großindustrie, die Produkte für die Lederfärberei herstellt und entsprechende Laboratorien ihr eigen nennt. Einen wesentlichen Anteil der hier interessierenden Veröffentlichungen stellt auch die Patentliteratur, die sowohl besondere Färbeverfahren als auch neue Lederfarbstoffe und Färbereihilfsprodukte behandelt.

Das recht vielgestaltige Material ist im folgenden in der Weise geordnet, daß zuerst die Vorschläge zur Verbesserung der Arbeitsweise für die Färbung pflanzlich gegerbter, chromgarer, unter Mitverwendung synthetischer Gerbstoffe hergestellter Leder und von Ledern besonderer Gerbung besprochen werden. Im weiteren ist dann die Entwicklung der Lederfarbstoffe und Färbereihilfsmittel dargestellt.

Sehr wichtig ist bei der **Färbung pflanzlich gegerbter Leder**, daß sie in geeigneter Weise vorbehandelt werden. Diese Vorbehandlung hat den Zweck, das Leder gleichmäßig zu netzen und es zu einer gleichmäßigen Aufnahme des Farbstoffes zu befähigen. Die verschiedenen Gerbarten erfordern verschiedene Behandlung, die von *D. W. Symmes* (20) beschrieben werden. Am zweckmäßigsten ist eine leichte Entgerbung der Leder mittels milder Alkalien, z. B. Borax, der entweder eine Behandlung mit schwachen organischen Säuren oder eine erneute Einwirkung von Gerbstoff folgt. Offenbar handelt es sich dabei um die Entfernung von Gerbstoff, der bei der Lagerung des Leders in eine weniger hydrophile Form übergeht und das Aufziehen des Farbstoffes verhindert. Das Färben dieser Leder wird, wie *M. C. Lamb* im Jahre 1929 ausführt (21), in England in der Regel im Haspel durchgeführt, während in Amerika und Deutschland daneben die Faßfärbung üblich wurde, die sich beim Färben chromgarer Leder als wesentlich zweckmäßiger erwiesen hatte. In England hat *Lamb* an einer Verbesserung des Haspels gearbeitet und eine geschlossene heizbare Form vorgeschlagen, die es vermittle eines doppelten Bodens gestattet, die Temperatur während des Färbvorganges konstant zu halten oder beliebig zu ändern. *G. Génin* (22) sowie *D. Woodroffe* (23) empfehlen diese Apparatur, da sie zur Erzielung gleichmäßiger Färbungen bei guter Ausnutzung des Farbstoffes

besonders geeignet sei. Dieses Ziel wird so erreicht, daß man anfänglich bei niedrigen Temperaturen (25—30°) färbt und diese, wenn der Großteil des Farbstoffes ausgezogen ist, steigert (40—45°). Temperatursteigerung beschleunigt die Farbstoffaufnahme. *Woodroffe* weist darauf hin, daß in gleicher Weise auch heizbare Färbefässer Vorteile haben. Beide Autoren machen auf die Wichtigkeit einer sorgfältigen  $p_H$ -Kontrolle beim Färben pflanzlich gegerbten Leders aufmerksam. Wie *Woodroffe* zusammen mit *S. I. Hill* (24) schon früher gezeigt hatte, ändert sich der Farbton vieler Färbungen mit sauer ziehenden Farbstoffen je nach Art und Menge der zugesetzten Säure. Die  $p_H$ -Werte, bei denen der Farbtonumschlag eintritt, sind für die unterschiedlichen Farbstoffe verschieden. Weiter sind auch die  $p_H$ -Werte der Färbeflotte, die zur Erreichung größter Farbtiefe notwendig sind, nicht gleich für alle sauren Farbstoffe, sie liegen für die meisten Farbstoffe bei 2, für einige aber höher. Im Interesse einer möglichst guten Ausnutzung des Farbstoffes ist ein Zusatz von Schwefelsäure geeigneter als Ameisensäure, da erstere stärkere  $p_H$ -Erniedrigung herbeiführt. *M. C. Lamb* und *L. Goldman* (25) haben bei eingehender Nachprüfung dieser Verhältnisse an einer Reihe von sauren Farbstoffen das Maximum der Farbtiefe bei  $p_H$ -Werten der Flotte zwischen 3 und 2,5 erhalten. Zur Erreichung dieser Acidität waren erwartungsgemäß wesentlich größere Mengen Ameisensäure notwendig als Schwefelsäure. Abgesehen davon, daß bei diesen Versuchen einseitig nur die Farbtiefe berücksichtigt wurde, ohne daß gleichzeitig die technische Forderung einer ausreichend gleichmäßigen Färbung Beachtung fand, hat *Lamb* selbst auf gewisse Nachteile der Verwendung von Schwefelsäure hingewiesen. Leder, das mit Gerbstoffen der Pyrocatechinklasse hergestellt ist und in zarten Farbtönen gefärbt werden soll, zeigt am Licht die Eigenschaft, stark nachzudunkeln bzw. rot zu werden, wenn beim Färben die  $p_H$ -Werte unter 3 liegen. Für solche Leder empfiehlt *Lamb* die Verwendung von Ameisensäure oder Essigsäure, sofern mit sauren Farbstoffen gefärbt wird. Als noch zweckmäßiger erscheint ihm die Verwendung gewisser substantiver Baumwollfarbstoffe, die auch bei  $p_H$ -Werten über 3 genügend satt färben.

*D. Woodroffe* schlägt vor, zur besseren Fixierung saurer Farbstoffe auf pflanzlich gegerbten Ledern die höhermolekularen aromatischen Sulfosäuren, die als synthetische Gerbstoffe im Handel sind, anzuwenden (26).

Basische Farbstoffe fanden zur Färbung pflanzlich gegerbter Leder besonders in Deutschland und Amerika Verwendung, während sie in England abgelehnt wurden<sup>21)</sup>. Die Ursache dieser Ablehnung lag in der Eigenschaft basischer Farbstoffe, Narbenschäden des Leders besonders zu betonen. *M. C. Lamb* und *G. M. Rocke* (27) schlagen eine Vorbehandlung des pflanzlich gegerbten Leders mit Metallsalzen vor, wodurch beim nachfolgenden Färben mit basischen Farbstoffen der geschilderte Nachteil vermieden bleiben soll. Als geeignete Metallbeize wird eine Behandlung mit  $\text{CuSO}_4$  oder Cu-Acetat genannt, die nach erprobten Verfahren in der gleichen Gewichtsmenge wie anschließend der Farbstoff zur Anwendung kommen.

Für manche Leder, besonders solche, die zur Herstellung von Bucheinbänden dienen sollen, wird eine Lichtechtheit gefordert, die über die normalen Bedürfnisse hinausgeht. Diese Leder werden bereits mit lichtechten Gerbstoffen hergestellt. *M. C. Lamb* und *Royce Denyer* (28) haben die Lichtechtheit einer großen Zahl basischer, saurer und direkter Farbstoffe, die auf sumachgaren Ledern ausgefärbt wurden, untersucht. Die Färbungen wurden nach 35–170stündiger Sonnenbelichtung beurteilt und je nach der Zeit, welche gebraucht wurde, um eine bestimmte Aufhellung oder Farbtonänderung hervorzurufen, in Gruppen verschiedener Echtheitsstufen eingeteilt. Als Farbstoffe schlechter Lichtechtheit sind danach z. B. Chrysoidin, Fuchsin, Säureviolett und Säuregrün, solche von mäßiger Lichtechtheit Auramin O, Resorcinbraun und Echtrot A zu bezeichnen. Als Farbstoffe guter Lichtechtheit werden unter anderen genannt Safranin, Rhodamin, Orange II und Croceinscharlach, als Farbstoffe sehr guter Lichtechtheit Methylengrün, Säurefuchsin, Tartrazin, Nigrosin. Wie diese Zusammenstellung zeigt, werden bei der Lederfärberei sehr viel niedrigere Echtheitsansprüche gestellt, als sie der Textilfachmann gewohnt ist. *M. C. Lamb*, *R. Denyer* und *I. A. Gilman* (29) haben übrigens untersucht, welchen Einfluß ein Zusatz von verschiedenen Metallsalzen beim Färben von Sumachleder mit Orange II und Säureviolett auf die Lichtechtheit der erzielten Färbungen hat. Verwendet wurden verschiedene Mengen von Cu-Acetat,  $\text{CuSO}_4$ , Cr- und K-Alaun,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{MgSO}_4$ . In keinem Falle wurde eine Erhöhung der Lichtechtheit festgestellt, in einigen Fällen dagegen eine verminderte Lichtechtheit. Die gleiche Wirkung hatte eine Vor- bzw. Nachbehandlung des Leders mit 0,025–0,3%igen Lösungen der genannten Salze. Da keine Farbstoffe verwendet wurden, die mit Metallen Komplexe zu bilden vermögen, ist das negative Ergebnis dieser Versuche nicht überraschend.

Einen Vorschlag rein praktischer Natur macht *M. C. Lamb* (30), indem er allgemein für die Färbung pflanzlich gegerbter Leder empfiehlt, die Menge des anzuwendenden Farbstoffs nicht wie üblich auf das Dutzend Felle zu beziehen, wobei man Felle von einer mittleren Größe zugrunde legt und Korrekturen für größere oder kleinere Felle macht, sondern die Farbstoffmenge in ein Verhältnis zur Fläche des zu färbenden Leders zu setzen, wobei man gewöhnlich mit 2 g Farbstoff für den Quadratfuß rechnen kann. Indessen müssen auch hier Korrekturen berücksichtigt werden, wenn es sich um Leder sehr verschiedener Dicke handelt, besonders aber wenn Farbstoffe verwendet werden, die nicht nur oberflächlich, sondern auch mehr oder minder stark ein- oder gar durchfärben.

Bei der **Färbung chromgarer Leder** ist eine zweckentsprechende Durchführung derjenigen Arbeiten, die der Färbung unmittelbar vorausgehen, von noch größerem Einfluß auf das Ergebnis als bei der Färbung pflanzlich gegerbter Leder. Der vom Lederfärber als „Neutralisation des Chromleders“ bezeichnete Arbeitsgang beeinflusst, wie schon der technische Ausdruck besagt, in wesentlichem Maße die Acidität des Leders und damit den Färbvorgang. Die Bezeichnung Neutralisation ist insofern nicht ganz richtig, als dabei keineswegs alle aus dem Chromleder entfernbar Säure neutralisiert wird. *E. Stiasny* sagt in seinem 1931 erschienenen Buche über die Chromgerbung (31), daß es sich beim Neutralisationsvorgang darum handle, die im Chromleder vorhandene freie Säure zu neutralisieren. Es erscheint aber doch fraglich, ob bei einem so wenig stabilen System, wie es im Chromleder vorliegt, eine derartige Trennung in freie Säure einerseits und hydrolysierbare bzw. aus dem Chromkomplex abspaltbare Säure andererseits möglich ist. Es kommt hinzu, daß die Entsäuerung, welche mit mehr oder minder starken Alkalien durchgeführt

wird, stets von außen her auf das Chromleder einwirkt, so daß die Vorgänge an der Lederoberfläche immer schon weiter fortgeschritten sein werden als im Innern des Leders.

Wie *W. Schindler*, *K. Klanfer* und *E. Flaschner* feststellten (32), bestehen gerade in dieser Beziehung sehr starke Unterschiede bei Anwendung der verschiedenen von der Praxis gebrauchten Alkalien. Soda und Bicarbonat wirken demnach zwar zu Beginn des Entsäuerungsvorgangs sehr viel stärker auf die Narbenschicht als auf die Mittelschicht des Leders ein, diese Unterschiede verschwinden jedoch zum größten Teil im weiteren Verlauf der Einwirkung. Im Gegensatz dazu wirkt Borax sehr weitgehend entsäuernd auf die Narbenschicht und vermag keinen wesentlichen Einfluß auf das Lederinnere auszuüben. Borax verhält sich dabei ähnlich wie ausgesprochen starke Alkalien, z. B. Natronlauge und Wasserglas. Diese letzte Feststellung steht im Widerspruch mit den Erfahrungen der Praxis, die Borax der Soda oder den genannten starken Alkalien entschieden vorzieht. Dies geschieht, weil bei der Verwendung von Borax eine nachteilige Wirkung auf den Charakter des Narbens in der Regel vermieden wird. *G. Otto* (33) hat die für die Entsäuerung am meisten gebrauchten Alkalien potentiometrisch titriert und gezeigt, daß die  $p_H$ -Bereiche, die beim Neutralisationsvorgang durchlaufen werden, sehr verschieden sind. Die spezifischen Unterschiede in der entsäuernden Wirkung lassen sich auf Grund ihrer verschieden verlaufenden Neutralisationskurven erklären. Soda liefert anfangs  $p_H$ -Werte über 10, wodurch sich die stark oberflächliche Wirkung erklärt. Die zweite Hälfte der Soda, die Bicarbonatstufe, wird dagegen bei  $p_H$ -Werten neutralisiert, die im wesentlichen zwischen 7 und 6 liegen. Die Entsäuerung mit Bicarbonat verläuft dementsprechend langsamer und gleichmäßiger. Daß *Schindler* und Mitarbeiter Soda und Bicarbonat gleich stellten, erklärt sich vielleicht daher, daß ein sodahaltiges Bicarbonat verwendet oder das Bicarbonat zu warm gelöst wurde. Bekanntlich setzt sich Bicarbonat bereits bei Temperaturen über 30° unter  $\text{CO}_2$ -Verlust merklich um zu Soda. Die kräftigere, oberflächlichere Wirkung von Borax steht mit der Tatsache im Einklang, daß die Neutralisation dieses Salzes größtenteils bei  $p_H$ -Werten zwischen 9 und 8 verläuft. *Otto* hält es auf Grund seiner Versuche für zweckmäßig, bunt zu färbende Leder, bei denen besonders gleichmäßige Färbungen verlangt werden, mit Natrium- oder nach einem Vorschlag von *E. Immendorfer* (34) mit Ammoniumbicarbonat zu entsäuern, Leder dagegen, die schwarz gefärbt werden sollen und bei denen es mehr auf Farbtiefe als Gleichmäßigkeit ankommt, mit Borax zu „neutralisieren“. Einen besonderen Einfluß auf das färberische Ergebnis zeigen nach *Otto* Phosphate. Leder, die mit ihrer Hilfe entsäuert werden, färben sich mit den meisten Farbstoffen leiser als nach einer gleich weitgehenden Entsäuerung mit den oben genannten Alkalien. Es ist anzunehmen, daß das Phosphat-Ion einen Einfluß auf die Reaktion zwischen Farbstoff und basischen Chromkomplexen im Leder ausübt. Diese Wirkung tritt auch ein, wenn ein schon gefärbtes Leder mit einer Phosphatpufferlösung nachbehandelt wird, selbst wenn diese Lösung nicht alkalisch, sondern schwach sauer ( $p_H$  5) reagiert.

Borax und Bicarbonat werden im übrigen in ihrem Wert als Entsäuerungsmittel verschieden beurteilt. Während *D. Jordan Lloyd* (35) sich für die Verwendung von Borax einsetzt, kommen *D. McCandlish*, *W. R. Atkin* und *R. Poulter* (36) zu der Ansicht, daß zwischen beiden Entsäuerungsmitteln kein technischer Unterschied bestehe, und daher das billigere Bicarbonat vorzuziehen sei. *D. Jordan Lloyd* empfiehlt, den Verlauf der Neutralisation anstatt mit Lackmuspapier, das einen zu alkalischen Umschlagsbereich hat, mit geeigneteren Indikatoren, z. B. Methylrot oder Brom

phenolblau, zu überwachen. *Otto* nennt als besonders geeignet Sulfazin (I. G.).

Die technische Durchführung des eigentlichen Färbvorganges für Chromleder ist Gegenstand einer Reihe von allgemeinen Darstellungen gewesen, sie wird z. B. von *I. W. Lamb* (37), *E. W. Merry* (38) und *G. Krausz* (39) beschrieben. *I. W. Lamb* weist besonders auf die Eignung substantiver Baumwollfarbstoffe hin, die auf Chromleder ausgiebige gedeckte Färbungen liefern. *Krausz* betont die Wichtigkeit eines geeigneten Wassers, das nicht mit Eisen verunreinigt sein darf; eine zu hohe temporäre Härte verursacht trübe Farbtöne und Farbstoffverluste. Besonders geeignet sind nach seiner Ansicht Gemische von sauren und substantiven Farbstoffen, die gleichmäßigere Färbungen liefern als substantive Farbstoffe allein.

Sehr wichtig für den gleichmäßigen Ausfall der Partien ist eine sorgfältige Sortierung des Rohmaterials und der Leder nach der Gerbung. Auch die weitere Behandlung nach dem Färben ist noch von Einfluß, in erster Linie das Fetten, das in der Regel mit Fettemulsionen (Fettlickern) durchgeführt wird. Sind diese Emulsionen alkalisch, so wirken sie aufhellend auf den Farbton. *D. Woodroffe* (40) hat sich besonders mit dieser Eigenschaft der Fettlicker beschäftigt und schlägt zur Abhilfe vor, die gelickerten Leder anschließend abzusäuern. *T. E. Bradbury* (41) macht darauf aufmerksam, daß auch noch beim Trocknen Farbtonveränderungen eintreten, besonders bei Verwendung solcher sauren Farbstoffe, die ein gewisses Durchfärbvermögen aufweisen. Wird zu langsam getrocknet, dann können derartige Farbstoffe in das Lederinnere abwandern, die Färbung wird leerer oder ungleichmäßig, wenn die Trocknung verschieden schnell an den unterschiedlichen Stellen der Leder erfolgt. Besonders unangenehm ist diese Erscheinung, wenn mit Farbstoffgemischen gefärbt wird. Enthalten diese Gemische Farbstoffe der angedeuteten Art neben solchen, die weniger oder gar nicht in das Lederinnere abwandern, dann bilden sich bei nicht genügend raschem Trocknen verschieden gefärbte Flecken oder der Farbton des ganzen Leders ändert sich stark. *Bradbury* empfiehlt dagegen ein besonders anfänglich möglichst rasches Trocknen und weiter die Verwendung von möglichst einheitlichen Farbstoffen. Die Farbstoffgemische des Handels enthalten, soweit sie zur Erzeugung brauner Töne dienen, häufig gelbe oder orangefarbige Anteile, die ein stärkeres Einfärbvermögen haben als die übrigen Bestandteile. Damit gefärbte Leder zeigen einen im Farbton von der Oberfläche stark abweichenden Querschnitt, was als gewichtiger Fehler betrachtet wird. Auch *Otto* (33) macht auf diese Nachteile von Mischfarbstoffen aufmerksam. Farbstoffe, die eine unterschiedliche Affinität zum Chromleder haben und voneinander gleichzeitig im Farbton stark abweichen, verursachen besonders uneinheitliche Färbungen. Nur solche Farbstoffe sollten zur Herstellung von Mischtonen auf Leder verwendet werden, die gleiches färberisches Verhalten, das heißt gleiche Affinität zum Chromleder haben.

Die Lichtechtheit verschiedener üblicher Lederfarbstoffe auf Chromleder haben *M. C. Lamb* und *J. A. Gilman* (42) sowie *D. Woodroffe* (43) untersucht. Die Anforderungen an Lichtechtheit sind im allgemeinen bei Chromleder nicht besonders hoch, da die meisten Leder mit Pigmentdeckfarben zugerichtet werden.

Ein Großteil der chromgaren Leder wird auch heute noch schwarz gefärbt. Eine zusammenfassende Darstellung der verschiedenen Möglichkeiten beim Schwarzfärben von Chromleder gibt *Chas. A. McNeil* (44). Eine aus dem üblichen Rahmen herausfallende Färbeweise zur Erzielung schwarzer Leder behandelt ein russisches Patent (45), nach welchem die Leder zunächst mit einer Anilininlösung, ge-

gebenenfalls unter Zusatz von fetten Ölen und Lösungsmitteln, eingerieben und darauf mit einer angesäuerten Lösung von Chromaten, nötigenfalls unter Zusatz von Sauerstoffüberträgern wie Cu- oder V-Salzen, bei 60—70° gewalkt und gewaschen werden. Ein ähnliches Verfahren schlagen *M. C. Lamb* und *Royce Denyer* (46) zur Erzielung von reibechtem, schwarzem Chromvelourleder vor. Danach werden die mit Baumwollschwarz (Chromlederschwarz) vorgefärbten Leder mit einer essigsauren Lösung von p-Phenylendiamin gewalkt und mit Wasserstoffsuperoxyd nachbehandelt. Die Erzielung eines besonderen Effektes auf Chromvelourledern beschreibt ein amerikanisches Patent (47). Die Leder werden danach zunächst mit einer Pressung versehen, dann geschliffen und anschließend gefärbt.

Für die **Färbung von Ledern, die unter Mitverwendung von synthetischen Gerbstoffen hergestellt sind**, eignen sich nach einer Mitteilung von *G. Knowles* (48) besonders solche Farbstoffe, die neben sauren Gruppen noch gleich viele oder mehr basische Gruppen enthalten. Diese Regel gilt sowohl für saure als auch einige substantive Farbstoffe. *McNeil* (44) empfiehlt zum Schwarzfärben derartiger Leder saure und substantive Farbstoffe, falls Einfärbung oder Durchfärbung gewünscht wird, dagegen basische Farbstoffe zur satten Anfärbung der Lederoberfläche.

Sämischgare Leder werden allgemein mit Schwefelfarbstoffen gefärbt. Diese Art Leder ist die einzige, die eine stärkere Alkalibehandlung verträgt. Die mit Schwefelfarbstoffen gefärbten Leder haben die gute Waschechtheit, die man von Sämischedern verlangt. Ein besonderes Verfahren beansprucht ein Patent der Chem. Fabrik vorm. Sandoz, Basel (49), wonach die Leder zunächst mit Oxydationsmitteln wie  $H_2O_2$ , Perboraten, Halogenen, Halogenacylamiden vorbehandelt, darauf mit Schwefelfarbstoffen in üblicher Weise bei Gegenwart von  $Na_2S$  gefärbt und anschließend mit Oxydationsbädern, beispielsweise Alkalibichromatlösungen, nachbehandelt werden.

Handschuhleder, die in der Regel entweder glacégar oder chromgegerbt sind, wurden früher mit Farbhölzauszügen vorbehandelt und mit sauren, basischen oder substantiven Farbstoffen nachgefärbt (50). Heute sind Spezialfarbstoffe für Handschuhleder unter Bezeichnungen wie Erganine (I. G.) oder Neolane (Ciba) im Handel, die als Metallkomplexfarbstoffe eine besonders gute Lichtechtheit und Waschechtheit besitzen neben der Eigenschaft, besonders gleichmäßig zu färben (51).

Besondere Färbeverfahren, die allgemein für **Leder verschiedenster Gerbung** angegeben wurden, sind die folgenden:

Man färbt Häute in einem aus zwei Kammern bestehenden Gefäß; die Kammern sind durch ein außerhalb des Gefäßes angebrachtes Rohr, das mit einer Schraube versehen ist, verbunden derart, daß die Flotte nach beiden Richtungen befördert werden kann (52). Leder, die gegen Flüssigkeiten empfindlich sind, läßt man mit festen Adsorptionsmitteln, die mit den Farbstofflösungen gerade so weit getränkt sind, daß sie sich noch trocken anfühlen, längere Zeit in Schüttelapparaten rotieren (53).

Einige patentierte Verfahren beschäftigen sich damit, färbende Stoffe, die bisher für die Lederfärbung noch nicht herangezogen worden waren, diesem Zwecke dienlich zu machen. Titandoppelsalze mit Alkalimetallen, wie das Titannatriumsalz der Weinsäure, Milchsäure, Oxalsäure u. dgl., eignen sich zum Nachgerben und Färben von pflanzlich gegerbten Ledern in gelben bis braunen Farbtönen (54). Mit Farbstoffen der Indigo- oder indigoiden Reihe wird Leder gefärbt, indem man es mit Acenaphthenchinonen oder substituierten Isatinen oder seinen reaktionsfähigen

Derivaten und mit zur Erzeugung indigoider Farbstoffe aus diesen Produkten geeigneten weiteren Komponenten behandelt (55). Carotin könnte, sofern es in Verbindung mit natürlichen Gerbstoffen aufgefunden wird, als Lederfarbstoff dienen (56). Gallussäurefarbstoffe, z. B. Gallocyanin, Gallophenin, Gallaminblau färben Chromleder in Gegenwart von Hydrosulfit, gegebenenfalls nach einer Vorbehandlung mit Phenol, Resorcin und dgl., in vollen lebhaften Tönen (57). Pflanzlich gegerbte oder mit Pflanzenfarbstoffen vorgefärbte Leder werden durch eine Behandlung mit Lösungen von Diazoverbindungen besonders wasserunlöslicher Amine waschecht gefärbt (58).

Während derartige Verfahren kaum eine größere Bedeutung gewinnen werden, läßt sich auf dem Gebiet der künstlichen Farbstoffe, soweit es sich um die Ausarbeitung von Spezialprodukten für die Lederfärberei handelt, eine in den letzten Jahren immer lebhafter verlaufende Entwicklung feststellen. In den meisten Fällen handelt es sich um wasserlösliche Azofarbstoffe, und zwar sowohl Monoazofarbstoffe als auch Disazo-, Trisazo- und Polyazofarbstoffe. Als Bausteine werden für diese Azofarbstoffe besonders häufig aromatische Oxyverbindungen wie Phenole, Naphthole, Resorcin, Salicylsäure und deren Derivate herangezogen.

Die Patendliteratur nennt zahlreiche Monoazofarbstoffe (59), einige davon als besonders geeignet zum Durchfärben von Leder, vor allem Chromleder (60). Braune Farbtöne werden besonders mit Dis-, Tris- und Polyazofarbstoffen auf Leder hervorgerufen (61). Als neuartige Schwarzfarbstoffe für Leder werden einige Tris- und Tetrakisazofarbstoffe beschrieben (62).

Umwandlungsprodukte, die aus Azofarbstoffen, durch alkalische Oxydation bei Gegenwart von Metallen entstehen, behandelt D. R. P. 557125 (63). Auch bei der Einwirkung von aromatischen N-Nitrosoverbindungen auf aromatische Amino-, Oxy- oder Aminoxyverbindungen entstehen brauchbare Lederfarbstoffe (64). Weiter wurde eine Reihe von Farbstoffen, die durch Kondensation entstehen, zur Anwendung auf Leder patentiert (65). Sehr groß ist die Zahl der beschriebenen metallhaltigen Azofarbstoffe, denen eine ganz besondere Eignung zum Färben von Leder zuzusprechen ist. In den meisten Fällen handelt es sich dabei um nachbehandelte Monoazofarbstoffe (66), jedoch finden sich auch die Metallverbindungen von Dis-, Tris- und Polyazofarbstoffen in der Literatur (67). Als komplexbildende Metalle werden in erster Linie Cr, weiter Cu, Ni, Co, Fe, Mn und U genannt. Auch Verfahren, nach denen Azofarbstoffe erst auf der Lederfaser erzeugt (68), oder dort durch Nachbehandlung in Farbstoffe von wertvolleren Eigenschaften übergeführt werden (69), sind bekanntgeworden.

Die eingehende Bearbeitung des Gebietes der Lederfarbstoffe, die in der Patendliteratur ihren Niederschlag gefunden hat, läßt sich andererseits an der zunehmenden Reihe von Spezialsortimenten erkennen, die die Farbstoffindustrie für die Verwendung auf Leder propagiert. Unter Bezeichnungen wie Chromlederfarbstoffe (I. G.), Corinthone (Geigy), Erganine (I. G.), Neolane (Ciba), Igenale (I. G.), Para-Blacks (Nacco), Säurelederbraunfarbstoffe E (I. G.) und Spezialchromlederfarben D (Geigy) sind Farbstoffsortimente im Handel, die sich entweder durch besondere Eignung für einzelne Lederarten, bestimmte Echtheitseigenschaften oder besonders gleichmäßiges Aufziehen, als Reihen von einheitlichen Farbstoffen oder solche von bestimmtem färberischem Verhalten (Fähigkeit ein- bzw. durchzufärben) auszeichnen.

In gleicher Weise wie auf dem Gebiet der Farbstoffe war die chemische Industrie auf dem Nachbargesamt der Färbereihilfsmittel tätig. In der wissenschaftlichen Literatur finden sich einige Hinweise darauf, daß auch beim Färben von Leder derartige Produkte wertvolle Dienste

leisten. H. C. Merrill (70) macht darauf aufmerksam, daß beim Färben von Chromleder synthetische Gerbstoffe als wertvolle Färbereihilfsmittel zu betrachten sind, da sie als Beize für basische Farbstoffe wirken. G. Otto (71) erwähnt, daß man die höhermolekularen gerbenden Sulfosäuren und ihre als Tamole (I. G.) in den Handel kommenden Neutralsalze auch als Entsäuerungsmittel verwendet, wobei besonders gleichmäßige Färbungen mit sauren und substantiven Farbstoffen erzielt werden. Derartige Körper wirken in doppelter Weise, indem sie einerseits die  $p_H$ -Werte im Leder bzw. der Färbeflotte regulieren und andererseits die Affinität des Leders zum Farbstoff verändern. Die in der Patendliteratur als Hilfsmittel beim Färben von Leder genannten Produkte lassen sich nach der Art ihrer Wirkung einteilen in solche, die im wesentlichen eine Regulierung des Aciditätsgrades bewirken (72), weiter in solche, die die Reaktionsfähigkeit des Leders in der einen oder anderen Richtung verändern (73), und schließlich in solche, die den Dispersitätsgrad des Farbstoffes bzw. die Beweglichkeit der Farbflotte oder ihre Netzfähigkeit beeinflussen (74). Häufig üben diese Mittel neben der ihnen hauptsächlich zukommenden Wirkung noch gleichzeitig einen zweiten Einfluß der angedeuteten Art auf den Färbvorgang aus.

Der hier gegebene Überblick konnte zeigen, daß Theorie und Praxis der Lederfärberei im Laufe der vergangenen acht Jahre eine starke Entwicklung erfuhren. Die Vertiefung der wissenschaftlichen Erkenntnisse über die Vorgänge beim Färben von Leder führte dazu, daß die Arbeitsbedingungen beim technischen Färbeprozess zielbewußter gewählt und überwacht werden können als vordem. Die gleichzeitige Entwicklung von Spezialprodukten für diesen Zweig der Färberei ermöglicht es dem Lederfärber heute, besser und wirtschaftlicher zu färben als noch vor wenigen Jahren. [A. 19.]

#### Schrifttum (Fortsetzung).

- (20) D. W. Symmes, *Dyestuffs* **30**, 46—48 [1929]. — (21) M. C. Lamb, Das Färben und Zurichten von Leder, *J. int. Soc. Leather Trades Chemists* **12**, 58—63, sowie *Halle aux Cuirs* [Suppl. techn.] **1930**, 333—337. — (22) G. Genin, *Halle aux Cuirs* [Suppl. techn.] **1932**, 256—259. — (23) D. Woodroffe, *Chem. Age* **26**, Nr. 672, *Dyestuffs Suppl.* 27—28 [1932]. — (24) D. Woodroffe u. S. I. Hill, *J. int. Soc. Leather Trades Chemists* **14**, 203—206 [1930]. — (25) M. C. Lamb u. L. Goldman, *J. Soc. Dyers Colourists* **49**, 257—258 [1933]. — (26) D. Woodroffe, *Chem. Age* **27**, 245 [1932]. — (27) M. C. Lamb u. G. M. Roche, *Leather Wld.* **25**, 461 [1933], sowie *J. Soc. Dyers Colourists* **49**, 105—106 und *Cuir techn.* **22**, 145 [1933]. — (28) M. C. Lamb u. Royce Denyer, *Hide and Leather* **82**, Nr. 10, weiter *Leather Wld.* **23**, 710—711 sowie *Chem. Age* **21**, *Dyestuffs Suppl.* 19—21 [1931]. — (29) M. C. Lamb, R. Denyer u. I. A. Gilman, *Leather Manufacturer* **43**, 58 [1932]. — (30) M. C. Lamb, *Leather Wld.* **24**, 790—792, sowie *Leather Manufacturer* **43**, 260 [1932]. — (31) E. Stiasny, *Gerbereichemie, Chromgerbung* 1931, S. 491. — (32) W. Schindler, K. Klanfer u. E. Flaschner, *Collegium* **1929**, 472. — (33) G. Otto, ebenda **1934**, 597. — (34) E. Immendorfer, ebenda **1926**, 421. — (35) D. Jordan Lloyd, *Leather Trades Rev.* **68**, 64—66 [1935]. — (36) D. McCandlish, W. R. Atkin u. R. Poulter, *J. int. Soc. Leather Trades Chemists* **18**, 516 [1934]. — (37) I. W. Lamb, *Dyer Calico Printer, Bleacher, Finisher Text. Rev.* **62**, 81—85 [1929], sowie *Leather Wld.* **23**, 296—297 und 372—373 sowie 457—458 [1931]. — (38) E. W. Merry, *Leather Trades Rev.* **68**, 204—206 [1935]. — (39) Georg Krausz, *Das Färben und Nüancieren des Chromleders, Gerber* **58**, 51—53 sowie 59—61 [1932]. — (40) D. Woodroffe, *J. int. Soc. Leather Trades Chemists* **14**, 353—355. — (41) T. E. Bradbury, *Cuir techn.* **27**, 327, 351, 364 [1934]. — (42) M. C. Lamb u. J. A. Gilman, *Cuir techn.* **20**, 426—427 [1931]. — (43) D. Woodroffe, *J. int. Soc. Leather Trades Chemists* **15**, 593—596 [1931]. — (44) Chas. A. McNeil, *J. Amer. Leather Chemists Ass.* **23**, 361—370 [1928]. — (45) Russ. Pat. Nr. 14923, ausg. 30. 4.

1930. Erfinder *N. A. Sichr* u. *I. A. Cheilow*. — (46) *M. C. Lamb* u. *Royce Denyer*, Cuir techn. **20**, 392 [1931]. — (47) Amer. Pat. 2002792 v. 26. 4. 1935, ausg. 18. 5. 1935, Inhaber Agoos Leather Co., Inc., Boston, Mass. — (48) *G. Knowles*, J. int. Soc. Leather Trades Chemists **14**, 562—567 [1930]. — (49) Brit. Pat. 303523 v. 5. 1. 29, Auszug veröffentlicht 27. 2. 29, Schweizer Prior. 5. 1. 1928. — (50) Vergl. z. B. *C. Lamb*, J. Soc. Dyers Colourists **44**, 225—229 [1928]. — (51) Siehe *F. T. Herndl*, Chem. Age **18**, Dyestuffs Suppl. 35—37 und 45 [1928]. — (52) Brit. Pat. 309609 v. 13. 4. 1929, Auszug veröff. 6. 6. 1929. Prior. 13. 4. 1928, *L. Volonte*, Sarano, Italien. — (53) Franz. Pat. 712035 v. 24. 2. 1931, ausg. 29. 9. 1931, Soc. des Produits Peroxydés, France, Seine. — (54) Tschech. Pat. 32564 v. 24. 11. 1926, ausg. 10. 6. 1930, Inhaber Titan Co. A/S, Fredrikstad. — (55) D. R. P. 551680, Kl. 8m, v. 26. 7. 1927, ausg. 4. 6. 1932, I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft [I. G.] — (56) Vgl. *C. D. Mell*, Text. Colorist **51**, 37. — (57) *N. A. Ssychra* u. *L. J. Gilman*, Anilinfarben-Ind. [russ.: Anilinokrassotschnaja Promyschlennost] **1932**, 41—42. — (58) Franz. Pat. 779801 v. 15. 10. 34, Imperial Chemical Industries Ltd., London [I. C. I.]. — (59) Brit. Pat. 313927 v. 19. 6. 1929, [I. G.], weiter Schwz. Pat. 121344 v. 8. 12. 1935, ausg. 1. 7. 1927. [I. G.], weiter Franz. Pat. 728186 v. 12. 12. 1931, ausg. 30. 6. 1932, [I. G.], weiter Brit. Pat.-Anmeld. 26757/35 v. 19. 11. 1934, Prior. 18. 11. 33, *J. R. Geigy* A. G. Basel. — (60) Brit. Pat. 438398, ausg. 12. 12. 1935, [Geigy] weiter D. R. P. Anmeld. G. 87034 v. 7. 12. 1933. [Geigy] — (61) Disazofarbstoffe: Brit. Pat. 316822 v. 29. 10. 1928, ausg. 29. 8. 1929, *I. C. Bottomley* u. *Emerson Ltd.* u. *W. D. Earnshaw*, Brighthouse/Yorkshire; weiter Brit. Pat. 371866 v. 28. 1. 1931, ausg. 26. 5. 1932, [I. C. I.], weiter Brit. Pat. 373689 v. 13. 3. 1931, ausg. 23. 6. 1932, *Williams* (Hounslow) Ltd. u. *H. Ackroyd*, Hounslow; weiter Brit. Pat. 424262, *Robert Schulow*, Wien; weiter Brit. Pat. 435477 v. 30. 3. 1933, ausg. 23. 9. 1935, *E. I. Du Pont* de Nemours and Co., Wilmington, Delaware, U. S. A. Trisazofarbstoffe: Amer. Pat. 1690318, ausg. 6. 11. 1928, Dtsch. Prior. 3. 2. 1925, Grasselli Dyestuff Corp. New York, übertragen von *B. Vossen*, Höchst a. M.; weiter Brit. Pat. 423183 v. 26. 7. 1933, *E. I. Du Pont* de Nemours u. Co.; weiter Amer. Pat. 2018234 v. 26. 7. 1932, ausg. 22. 10. 1935, *E. I. Du Pont* de Nemours u. Co. Polyazofarbstoffe: Brit. Pat. 423521 v. 4. 3. 1933, *E. I. Du Pont* de Nemours u. Co.; weiter D. R. P. 610625 v. 16. 9. 1933, [Geigy]. — (62) Franz. Pat. 640225, ausg. 9. 7. 1928, [I. G.]; weiter D. R. P. 582399, Kl. 22a, v. 17. 6. 1932, ausg. 14. 8. 1933, Chem. Fabrik vorm. Sandoz, Basel; weiter Franz. Pat. 788238 v. 2. 4. 1935, [I. G.] — (63) D. R. P. 557125, Kl. 22a, v. 1. 3. 1931, ausg. 19. 8. 1932, [Geigy]. — (64) D. R. P. 533963, Kl. 22a, v. 28. 4. 1929, ausg. 21. 9. 1931, sowie als Zusatz D. R. P. 535671, Kl. 22a,

v. 4. 7. 1929, ausg. 21. 9. 1931, [I. G.] — (65) D. R. P. 476457, Kl. 8m, v. 5. 4. 1927, ausg. 17. 5. 1929, [I. G.]; weiter D. R. P. 488624, ausg. 31. 12. 1929, [I. G.]; weiter Franz. Pat. 747642 v. 16. 12. 1932, ausg. 20. 6. 1933, Ges. f. chem. Industrie, Basel [Ciba]. — (66) Brit. Pat. 297331 v. 17. 9. 1928, (Ciba); weiter Brit. Pat. 316198 v. 19. 3. 1928, [I. G.]; weiter Franz. Pat. 671081 v. 8. 3. 1929, ausg. 6. 12. 1929, [I. G.]; weiter Brit. Pat. 310343, ausg. 23. 5. 1929, [I. G.]; weiter Franz. Pat. 702388 v. 19. 9. 1930, ausg. 7. 4. 1931, [Ciba]; weiter Brit. Pat. 316847 v. 24. 7. 1928, Zus. zu Brit. Pat. 310343, [I. G.]; weiter D. R. P. 528607, ausg. 1. 7. 1931, [I. G.]; weiter Brit. Pat. 352004, ausg. 30. 7. 1931, [I. G.]; weiter D. R. P. 556541, Kl. 22a, v. 11. 1. 1931, ausg. 13. 8. 1932, [I. G.]; weiter D. R. P. 566102, Kl. 22a, v. 18. 11. 1930, ausg. 14. 12. 1932, [Ciba]; weiter Franz. Pat. 778962, [I. G.]; weiter Franz. Pat. 771969, [Ciba]. — (67) Franz. Pat. 686194, ausg. 23. 7. 1930, [Ciba]; weiter Franz. Pat. 741999 v. 24. 6. 1932, ausg. 4. 5. 1933, [I. G.]; weiter Brit. Pat. 421054 v. 6. 6. 1933, [I. C. I.]; Franz. Pat. 750922 v. 17. 2. 1933, ausg. 22. 8. 1933, [Ciba]; weiter Franz. Pat. 772474 v. 26. 4. 1934, [I. G.] — (68) Öst. Pat. 113672 v. 5. 8. 1928 und Franz. Pat. 656691 v. 29. 5. 1928, Verein für chem. u. metallurg. Produktion, Aussig a/E. — (69) D. R. P. 607661, Kl. 8m, v. 14. 10. 1933, ausg. 4. 1. 1935, [I. G.] — (70) *H. C. Merrill*, Dyestuffs **32**, 52—55 [1931]. — (71) *G. Otto*, Collegium **1933**, 590, ebenda **1934**, 602. — (72) Franz. Pat. 734932 v. 9. 4. 1932, ausg. 31. 10. 1932; [I. G.], weiter Ital. Pat. 762985 v. 27. 10. 1933, ausg. 21. 4. 1934, [Ciba]; weiter Franz. Pat. 791763 v. 27. 6. 1935, ausg. 17. 12. 1935, [I. G.] — (73) Öst. Pat. 125182 v. 19. 8. 1929, ausg. 26. 10. 1931, *H. Th. Böhme* A. G., Chemnitz; weiter Amer. Pat. 1827163 v. 18. 1. 1930, ausg. 13. 10. 1931, Ritter Chemical Comp., New York; weiter Brit. Pat. 358535 v. 20. 5. 1930, ausg. 5. 11. 1931, *H. Th. Böhme* A. G., Chemnitz; weiter Franz. Pat. 691996 v. 15. 3. 1930, ausg. 29. 10. 1930, [I. G.] weiter Franz. Pat. 736771 v. 6. 5. 1932, ausg. 28. 11. 1932, Deutsche Hydrierwerke A. G., Berlin-Charlottenburg; weiter Brit. Pat. 416016 v. 4. 3. 1933, ausg. 4. 10. 1934, [I. C. I.] weiter Brit. Pat. 419941 v. 13. 5. 1933, ausg. 20. 12. 1934. — (74) D. R. P. 573504 v. 3. 11. 1925, ausg. 1. 4. 1933, *H. Th. Böhme* A. G., Chemnitz; weiter Franz. Pat. 604574, ausg. 6. 5. 1926, *Albert Vivaire*; weiter D. R. P. 448527, Kl. 75c, v. 28. 8. 1926, ausg. 23. 8. 1927, *H. Th. Böhme* A. G., Chemnitz; weiter Amer. Pat. 1640706 v. 9. 6. 1925, ausg. 30. 8. 1927, Röhm & Haas Co., Inc., Philadelphia, Pens., U. S. A.; weiter Brit. Pat. 369978 v. 31. 12. 1930, ausg. 28. 4. 1932, Deutsche Hydrierwerke A. G., Berlin-Charlottenburg; weiter Brit. Pat. 380431 v. 10. 4. 1931, ausg. 13. 10. 1932, [I. G.]; weiter Brit. Pat. 390218 v. 26. 9. 1931, ausg. 27. 4. 1933, [I. G.]; weiter Franz. Pat. 748091 v. 27. 12. 1932, ausg. 28. 6. 1933 [I. G.].

## ZUSCHRIFTEN

### Falschmeldungen über den Beilstein.

Die Redaktion von Beilsteins Handbuch der organischen Chemie bittet uns um Aufnahme der folgenden Mitteilung: In einem Prospekt der Firma Eyre & Spottiswoode (Publishers) Limited, London E. C. 4, 6 Great New Street, über *Heilbrons Dictionary of Organic Compounds* werden unrichtige Behauptungen über das Beilsteinsche Handbuch verbreitet. Die Literatur wird im Beilstein-Handbuch nicht, wie die Firma behauptet, bis 1912, sondern bis 1919 einschließlich behandelt. Ergänzungsbände für die Literatur von 1920 an sind bereits seit längerer Zeit in Vorbereitung. Es ist daher ebenfalls unzutreffend, daß die Arbeiten an diesem Ergänzungswerk eingestellt wären.

### „Die Verteilung der nutzbaren Metalle in der Erdkrinde.“

Bemerkung zum Aufsatz von Dr.-Ing. *I. Noddack* und Prof. Dr. *W. Noddack* (diese Ztschr. **49**, 1 [1936]).

In Tabelle II auf Seite 3 vorstehender Arbeit machen Verff. schätzungsweise Angaben über den Weltvorrat an nutzbaren Metallen in den bekannten Lagerstätten und geben insbesondere für Italien Blei 30000 t, Zink 70000 t an.

Diese Zahlen sind, was das Zink betrifft, niedriger als die derzeitige einheimische Jahresproduktion an Metall, welche

überdies in ständiger Zunahme und, was das Blei betrifft, niedriger ist als die für das Jahr 1935/36 voraussichtliche Produktion in Sardinien.

Diese Tatsache, die ich aus eigener Erfahrung kenne, findet übrigens Bestätigung in den internationalen Statistiken. Danach lieferten die italienischen Bergwerke im Jahre 1927 30000 t Blei als Erz und 85000 t Zink. Im Jahre 1933, Tiefpunkt der Erzausbringung, wurden 18000 t Blei und ungefähr 25000 t Zink gefördert. Im Jahre 1935: 21300 t Blei und 25000 t Zink.

Die nächsten Jahre sollen gemäß den Direktiven des faschistischen Staates, mit dem Ausbau der Flotationsanlagen, Italien vollkommen von der Einfuhr von Blei und Zink unabhängig machen und es ermöglichen, Zink-Metall und Zink-Erze (angereicherte Blende) auszuführen.

Das Erschöpfen der italienischen Bergwerke läßt sich vorläufig überhaupt nicht voraussehen, da noch etliche Lagerstätten unversehrt vorliegen und die im Aufbau begriffenen sich dauernd als äußerst reichhaltig erweisen. Es ist aber zu vermuten und wird von Fachleuten bestätigt, daß diese Lagerstätten noch wenigstens 30 Jahre lang die derzeitige Jahresausbeute liefern werden und demnach die von *I. und W. Noddack* angegebenen Zahlen mindestens mit 30 zu multiplizieren sind.

Prof. Dr. *L. Cambi*,

Chem.-techn. Institut der kgl. Universität, Milano.