Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 529—536

Aufsatzteil

18. September 1914

Das Zurichten und Färben der Pelze¹⁾.

Von Dr. FRIEDRICH KÖNIG.

(Eingeg. 17./7. 1914.)

M. H. und D.! Die Ausstellung für Buchgewerbe und Graphik gibt Ihnen Gelegenheit, die Anwendung der Chemie auf diesem Gebiete zu überblicken. Wenn auch die Industrie, die ich in kurzen Umrissen zu schildern vorhabe, nicht im entferntesten die Wichtigkeit in wirtschaftlicher und kultureller Hinsicht hat wie der Buchhandel (und die ihm dienenden Gewerbe und Künste), so hoffe ich doch, daß es Sie interessieren dürfte, einiges über die Veredelung der Rauchwaren, die in Deutschland in großem Stile nur in Leipzig vorgenommen wird, zu erfahren insbesondere, weil dieses Gewerbe für die meisten Chemiker noch eine terra incognita bedeutet. Allerdings sind an dieser letzterwähnten Tatsache nicht die Chemiker Schuld, sondern die Rauchwarenfärber, die sehr wenig mitteilungsbedürftig sind. Ich glaube aber, daß ich ganz interessante Dinge zeigen kann und Sie befriedigen werde, wenn ich Ihnen vorführe, was heute auf diesem Gebiete geleistet wird, ohne gleichzeitig erschöpfend darstellen zu müssen, wie es gemacht wird.

Die Zubereitung der Pelze und auch das Färben gehört zu den ältesten Handwerkskünsten der Menschheit. Gewisse Handwerkszeuge, wie Feuersteinschaber, Knochennadeln usw. aus der neolithischen Periode zeigen, daß damals schon eine Art Gerberei bekannt war. Die Herstellung des Pelzes ist sicher älter als die Lederbereitung selbst. Natürlich hat es sich da um primitive Methoden gehandelt. Wenn das Fell vom Tier abgezogen war, wurde es gespannt, getrocknet und dann mit Steinwerkzeugen oder Hölzern so lange geschabt und gerieben, bis es weich war. Bis ungefähr in die Mitte des vorigen Jahrhunderts gehörte die Kunst des Zurichtens in das Bereich des Kürschners. Erst vor ungefähr 5—6 Jahrzehnten entstanden in Leipzig und Umgebung (übrigens auch in anderen Zentren des Pelzhandels, in London und Paris) Zurichtereien, die zunächst ganz handwerksmäßig arbeiteten. Als Leipzig sich mehr und mehr zum Mittelpunkt des Rauchwarenhandels entwickelte, stellte sich das Bedürfnis ein, die Zurichtung der Rauchwaren in Fabriken und maschinell zu betreiben. So wurde einerseits die Entwicklung der Zurichterei durch den Rauchwarenhandel gefördert, andererseits hat die Leistungsfähigkeit der entstandenen Fabriken in Leipzig dessen Bedeutung auf dem Weltmarkte mitbedingt.

Wenn man in den Nachmittagstunden durch den Brühl und die angrenzenden Straßen geht, erblickt man eine Menge mit Planen überspannter, manchmal ganz abenteuerlich aussehender Wagen in langen Reihen stehen. Diese entführen alltäglich große Mengen der zahmsten und wildesten Pelztierfelle in wenig appetitlichem Zustande nach Lindenau, Rötha, Markranstädt, Schkeuditz, um sie nach einigen Tagen oder Wochen wieder in einer Aufmachung zurückzuliefern, daß sie auch den feinsten Damen begehrenswert erscheinen. Dieses Kunststück vollführt der Zurichter. Meistenteils ist hiermit der Veredelungsprozeß noch nicht beendet. Die Felle werden vom Händler sortiert und dann an die Färbereien gegeben. Nach einiger Zeit erscheinen sie wieder vollkommen veredelt, werden sortiert und an die Kürschner und Konfektionäre verkauft, die die gebrauchsfähigen Pelzstücke herstellen.

Wir wollen nun zunächst den Zurichteprozess verfolgen. Das Zurichten der Pelzfelle hat viel Ähnlichkeit mit der

Ledergerbung, ist aber von dieser dadurch verschieden, daß die Behaarung erhalten bleiben muß, und die Haare so behandelt werden müssen, daß sie rein werden und an Glanz und Weichheit gewinnen. Man stellt jedoch an das Aussehen des Leders keine solchen Anforderungen wie beim eigentlichen Leder, da ja das Pelzleder nach der Verarbeitung zum Pelz nicht sichtbar ist. Die Hauptforderungen sind: Dehnbarkeit, Weichheit, Leichtigkeit und eine gewisse Festigkeit. Man hat deshalb in der Hauptsache der Weißgerberei ähnliche Methoden angewendet. Aber auch die Sämischergerberei ist für gewisse Fellsorten von Vorteil. Durch Kombinieren beider Verfahren läßt sich eine große Zahl von Varianten erzielen.

Schafwaren werden auch heute noch meistens mit der sog. Schrotbeize behandelt; d. h. wenn das Fell ordentlich mit Seife gewaschen ist, wird es entfleischt und dann einer 8—14tägigen Einwirkung von Salz und Gersten- oder Haferschrot unterworfen. Durch die Gärung entwickelt sich allmählich Milchsäure und etwas Essigsäure, die die Gerbung bewirkt. Eine derartige Arbeitsweise beansprucht 3 Wochen bis zur Fertigstellung der Ware.

Die Ungeduld der Kaufleute, die ihre Waren schnell auf den Markt bringen wollen, hat die Erfindung der sog. Schnellbeize veranlaßt. Diese Beize ist weiter nichts als eine wässrige Lösung von Schwefelsäure und Salz.

Wenn das Fell vom Tiere abgezogen ist, geht es eigentlich schon von diesem Augenblick an in Fäulnis über. Es bilden sich Zersetzungsprodukte, organische Basen, und Ammoniak. Durch das Aufspannen und Trocknen wird jedoch der Fäulnisprozeß unterbrochen. Sobald das Fell wieder feucht wird, geht die Zersetzung wieder weiter. Würde man das Fell gleich nach dem Abziehen beizen und trocknen, so würde man meistens nur ein mangelhaftes, horniges Leder erhalten. Der Fäulnisprozeß und die damit verbundene Gasentwicklung lockert die Hautfasern und ist nötig, um ein Zustandekommen einer guten Gerbung zu ermöglichen. Dieser Prozeß muß aber zur richtigen Zeit unterbrochen werden, darf also weder zu kurz, noch zu lange dauern. Die rohen Felle werden deshalb angefeuchtet und hierauf, wenn sie eine bestimmte Zeit gelegen sind, entfleischt. Diese Operation besteht darin, daß die anhaftenden Fett- und Fleischteile mit einem sichelförmigen Messer abgeschabt werden. (In neuerer Zeit benutzt man hierfür auch Maschinen.) Nun werden die Felle mit einer Kochsalzlösung von 10—12° Bé, die 5—20 ccm Schwefelsäure auf 1 Liter enthält, bestrichen und bleiben 2—3 Tage liegen. Die Schwefelsäure bewirkt ein Schwellen der Haut, das Salz wirkt dem Fäulnisprozeß entgegen. Außerdem neutralisiert die Schwefelsäure die entstandenen alkalischen Zersetzungsprodukte. Die Lederbildung geht hier sehr rasch in 2—3 Tagen von statten. Die Felle werden dann getrocknet, in Läutertrommeln mit Sägespänen gereinigt und noch vielen rein technischen Kleinarbeiten unterworfen, die in chemischer Hinsicht nicht weiter interessant sind. Vielfach wird der Schnellbeize noch gegorenes Schrot zugesetzt, wodurch ein milderes Leder erzielt wird. Um die noch im Leder vorhandene Schwefelsäure abzustumpfen, wird das Fell mit einer Emulsion aus Ammoniak und Tran bestrichen. (Ein Überschuß von Schwefelsäure bewirkt ein Mürbewerden des Leders und ist beim Färbeprozess äußerst lästig. Doch sind auch größere Mengen Schwefelsäure nicht so schädlich, wie meistens angenommen wird. Eingehende Untersuchungen über die zulässige Menge Schwefelsäure sind noch nicht ausgeführt worden.)

Die Anwendung reiner Schrotbeize wäre natürlich der Schwefelsäure-Gerbung vorzuziehen. Sie wird noch allgemein in Rußland verwendet, ebenso in Österreich zur Gerbung schwerer Schaffelle (übrigens auch neuerdings wieder in Leipzig für gewisse Schaffellsorten). Ein Ersatz des Schrotes

¹⁾ Vortrag, gehalten im Bezirksverein Sachsen-Thüringen; Wanderversammlung in Leipzig vom 5./7. 1914, gemeinschaftlich mit den Bezirksvereinen Sachsen und Anhalt, Berliner Bezirksverein und Märkischer Bezirksverein. (Vgl. Angew. Chem. 27, III, 536 [1914].)

durch Milchsäure ist meines Wissens noch nicht gelungen, wäre aber vom theoretischen Standpunkte aus möglich.

Die Wildware wird in Leipzig fast ausschließlich mit Schwefelsäure zugerichtet, allerdings werden viele Waren auch gewalkt, so daß gleichzeitig noch eine Sämischgerbung zur Anwendung kommt.

Der Alaungerbung bedient man sich, wenn es sich um das Zurichten von Kaninchen handelt.

Auch in der Zurichtung ist ein starker Hang zur Spezialisierung vorhanden. So werden Sealskin meistens in England zugerichtet. Die französischen Fabriken sind dagegen sehr leistungsfähig in der Zubereitung von Fohlen und Kaninchen (die dort teils mit Chrom, teils mit Catechu und anderen Gerbstoffen zugerichtet werden). Sehr gut ist auch die russische Zurichtung, sowie die chinesische; die Zusammensetzung der letzteren ist so gut wie unbekannt.

Die Fehzurichterei ist eine Spezialität, die hauptsächlich in Weißenfels zu Hause ist.

Wir wenden uns nun der Färberei zu. Die Pelzfärberei wird von vielen Chemikern noch wie eine Art Geheimwissenschaft betrachtet. Allerdings ist die Literatur hierüber sehr spärlich, und die Rezepte werden in den Färbereien ängstlich gehütet. In den letzten 25 Jahren sind jedoch die Grundlagen vieler neuerer Verfahren durch die Patentschriften allgemein bekannt geworden. Auch sind in den Fachzeitschriften hier und da gute Aufsätze erschienen, die zur Orientierung dienen können (z. B. von Bertram, Grüne in der Färberzeitung 1895/1898, von E. Erdmann in den Ber. der Dtsch. Chem. Ges. und in der Färberzeitung 1894/1895, ferner sehr übersichtliche und inhaltreiche Artikel von Belzer in der Revue des matières colorantes 1908/1909. Von älteren Büchern erwähne ich Strasser, Cubaeus, Simon Gregor, Milz).

Die Pelzfärberei ist vielleicht die schwierigste Art der Färberei. Nicht allein, daß man mit so verschiedenem Material zu rechnen hat, wie sie die Natur in den so mannigfaltigen Pelzen bietet; es ist bei derselben Gattung ein Fell vom anderen grundverschieden. Ja selbst das einzelne Fell bietet kein einheitliches Material; Granenhaare und Grundwolle sind durchaus verschieden, die Bauchseite färbt anders wie der Rücken. Und doch müssen die Felle so gefärbt werden, daß die Übergänge nicht schroff, sondern weich ausfallen. Dazu kommt noch die Empfindlichkeit des Leders gegen viele Farbstoffe und Chemikalien, und dessen Eigenschaft, keine höheren Temperaturen als 40–45° C. zu vertragen, so daß die Felle auf kaltem Wege gefärbt werden müssen. Schaf- und Ziegenfelle sind verhältnismäßig am leichtesten zu färben, weil das Material im Aufbau sich der Wolle nähert. Doch sind die einzelnen Felle in bezug auf Feinheit, Glanz, Aufnahmefähigkeit der Farbstoffe sehr verschieden, was beim Färben in hellen Nuancen zutage tritt. Über die Notwendigkeit, Pelze zu färben, die vielfach dem Laien nicht ohne weiteres einleuchtet, ist schon so viel geschrieben worden, daß ich es für unnütz erachte, auf diesen Punkt näher einzugehen. Ich verweise nur auf die vorliegenden Muster von ungefärbtem und gefärbtem Sealskin und Persianer, von denen der erstere zu Kürschnerzwecken im naturellen Zustande unverwendbar, der letztere ungefärbt lange nicht so geschätzt wäre.

Das Haar verhält sich gegen die verschiedenen Chemikalien ähnlich wie die Wolle. Es ist widerstandsfähig gegen Säure, Chlorklösungen, jedoch im allgemeinen viel widerstandsfähiger gegen Alkalien. Die Grenzen liegen aber weit auseinander. (Manche Wolfshaare vertragen kaum Soda-lösung von 0,5° Bé., Waschbären bis zu 5grädigen Ätznatronlösungen).

Man unterscheidet beim Färben zwei Methoden:

1. Tunkverfahren, d. i. Durchfärben der Felle, so daß auch das Leder gefärbt wird.

2. Streichverfahren oder Blenden, d. h., es werden nur die Spitzen der Haare gefärbt durch Auftragen des Farbstoffes mittels Bürsten.

Beide Verfahren werden oft kombiniert. Die Felle werden erst durchgefärbt und dann die Haare gestrichen. Es geschieht dies, um das edle Pelzwerk zu imitieren, dessen Decke dunkler ist wie der Grund, und um Farbfehler auszugleichen. Es wird auch viel feines Pelzwerk geblendet, wie

Zobel, Marder, Chinchilla. Das Auftragen der Farbe geschieht hierbei in dünnen Schichten mit dem Federkiel oder ganz feinen Pinseln. Es ist eine Arbeit, die viel Geschicklichkeit erfordert und nur von wenig Spezialfirmen ausgeführt wird. Als Farbstoffe werden meistens natürliche Farbstoffe verwendet.

Für den Großbetrieb ist das Durchfärben von Wichtigkeit, ferner das Kombinieren von Durchfärben und Blenden. Den meisten Farbvorgängen muß das sog. Töten (Behandeln mit Alkali) vorausgehen. Durch das Töten soll das Pigment, das die Haarfarbe bedingt, verändert und dadurch das Haar erst für Farbstoffe aufnahmefähig gemacht werden. Nach einer anderen Ansicht soll das Töten nur ein Entfettungsprozeß sein. Wahrscheinlich tritt eine Strukturänderung ein, indem die Oberfläche des Haares geraut wird. Denn auch Wasserstoffperoxyd oder Chlorwasser wirken tödend auf das Haar, so daß ein bloßes Entfetten nicht angenommen werden kann. Man unterscheidet Streich- und Schwimmtötung. Bei der Streichtötung verwendet man: Ätznatron, Ätzkalk, Ammoniaklösungen, bei der Schwimmtötung meistens Soda-lösungen. Bei verdickten Tötungen dringt diese nicht so tief ins Haar, so daß die empfindliche Unterwolle nicht getroffen wird.

Die alten Färbemethoden sind nur Resultate der bloßen Empirie; sie wurden erfunden durch Vergleichung der Erfolge von zufällig gewählten Mischungen. Deshalb enthalten diese Rezepte eine Unmenge von Materialien, die sich in der Wirkung aufheben und wahrscheinlich mehr oder weniger überflüssig sind. Ich habe in einem Färbereibuche aus dem Jahre 1730 eine Menge Angaben über Pelzfärberei gefunden, von denen die meisten primitiven Rezepte sind. Jedoch findet man schon die Tötung mit Kalkwasser, Buchenasche und Urin erwähnt. Ferner Gallus, Sumach, Brasilien- und Campecheholz als Farbstoffe; auch Silberglätte, die früher viel verwendet wurde.

In der Mitte des 19. Jahrhunderts waren Rezepte in Gebrauch, von denen die folgenden zwei als Typen dienen können.

Verfahren für Schwarz auf Schuppen, Wölfen, Skunks.

Tötung: 350 g Buchenasche
200 g ungelöschter Kalk
150 g Kupfervitriol
100 g Silberglätte
60 g Salmiak
40 g kryst. Grünspan
3,5 l Regenwasser
Farbe: 1 kg stark geröstete Galläpfel
200 g Sumach
150 g Eisenbeize
100 g Kupfervitriol
80 g Silberglätte
60 g Alaun
50 g Salmiak
40 g kryst. Grünspan
30 g franz. Blauholzextrakt
7 l Regenwasser

1/2 Stunde kochen und den Sud 24 Stunden stehen lassen.

Die Felle mit Tötung bestreichen, eine Stunde liegen lassen, trocknen, bürsten. Dann die Farbe aufstreichen, die Felle Haar auf Haar legen und eintreten. 24 Stunden liegen lassen, trocknen, klopfen, bürsten, läutern.

Vorschrift für Rotbraun auf Katzen, Kaninchen, Marmel, Marder usw.

Tötung: 500 g Farbestaub oder Buchenasche
125 g ungelöschter Kalk
125 g Sumach
60 g Eisenvitriol
40 g Silberglätte
1,5 l Fluß- oder Regenwasser
Farbe: 500 g gemahlener Pernambuko
100 g franz. Blauholzextrakt
60 g Quercitronrinde
60 g geröstete Galläpfel
30 g Eisenvitriol
20 g Drachenblut
10 g Silberglätte
10 g Alaun
10 g Weinsäure

2,5 l Regenwasser 1 Stunde lang kochen, den Sud 24 Stunden stehen lassen.

Tötung: Felle $3\frac{1}{2}$ Stunden liegen lassen, dann trocknen, putzen.

Farbe: Felle 6 Stunden liegen lassen, dann trocknen, putzen.

Eine fabrikmäßige Anwendung derartiger Rezepte findet heute fast gar nicht mehr statt.

Von den älteren Verfahren, die im vorigen Jahrhundert in Aufnahme kamen und aus der Textilfärberei stammen, spielen die folgenden noch eine Rolle:

1. Das Schwarzfärben mit Blauholz.

a) Färben von Schafwaren. Hauptsächlich handelt es sich hier um Persier und Astrachan. Diese Art der Färberei ist kein Geheimnis mehr; trotzdem beschränkt sich die Ausführung dieses Verfahrens nur auf wenige Fabriken, weil die Anforderungen, die gestellt werden, außerordentlich groß sind, und nur eine qualitativ vorzügliche Ausführung konkurrenzfähig ist. Es existieren in Leipzig und Umgebung sechs Persierfärbereien und drei Astrachanfärbereien.

Das Prinzip dieser Färberei besteht darin, daß die Felle meistens erst mit Kalkmilch getötet werden. Sie kommen dann in eine Farbe, die Blauholz, Galläpfel, Eisenvitriol, Kupfervitriol usw. enthält, also eine richtige Tinte, und bleiben drei Tage darin. Sie werden verhängt, gewaschen, mit Salzwasser bestrichen, getrocknet, geläutert. Astrachans werden gewöhnlich nochmals drei Tage gefärbt. Tibet und chinesische Schafwaren werden wie Wildware behandelt. Das Blauholzschwarz auf Schafware ist von den Ursolfarben noch nicht verdrängt.

b) Färben von Wildwaren (Opossum, Schuppen, Marmel, Füchse usw.).

Die Wildwaren werden nicht mit Kalk, sondern mit Soda, Ammoniak oder Ätznatron getötet. Die Felle kommen dann auf ein Blauholz-Curcuma-Bad, dem am zweiten Tage holzessigsaures Eisen und Kupfervitriol zugesetzt wird. In 5–8 Tagen sind die Felle schwarz, nachdem sie täglich einige Stunden der Luft ausgesetzt worden sind.

2. Grau- und Blaufärben mit Gallus (Galläpfel oder Gallusextrakt).

Gallus, namentlich gebrannter und Sumachextrakt geben mit Eisenbeizen zwar nicht hervorragend lichtechte, aber sehr effektvolle und natürliche Farbtöne. Die Felle bekommen mit diesen Farben einen sehr schönen Glanz. Man tötet meistens mit Soda oder Ätznatron. Dann kommen die Felle auf eine Eisenbeize oder gleich auf die Farbe aus Gallus, Sumach und Eisenvitriol. Die Methode wird noch viel verwendet, namentlich zur Erzielung schöner Alaskafuchs- und Silberfuchsimitationen, sowie blauer und grauer Töne.

3. Das Schwefelbleiverfahren.

Um Felle mit dunklem Grund und weißen Spitzen zu versehen, kann man sich nur des Schwefelbleiverfahrens bedienen. Dieses ist schon öfters beschrieben worden (vgl. D. R. P. 6095, Kl. 8). Die Felle werden stark getötet, dann abwechselnd auf Bäder von Bleizucker und Schwefelammonium genommen, bis genügend PbS auf dem Haar niedergeschlagen ist, wodurch das Fell dunkelbraun bis schwarz wird. Durch Behandeln der Spitzen mit Salzsäure oder Wasserstoffperoxyd entsteht Chlorblei resp. Bleisulfat, und die Spitze wird weiß. Man kann sogar drei Farbeneffekte erzielen, wenn man die weißen Spitzen leicht mit Schwefelammon behandelt. Man hat dann einen dunklen Grund, eine weiße Zone und schwarze Spitzen.

In den letzten 20 Jahren hat das Anilinschwarz eine enorme Bedeutung für die Pelzfärberei erlangt, und zwar als Grundlage der sog. französischen Sealfarbe. Die Engländer haben vor ungefähr 70–80 Jahren die Sealfärberei erfunden und gewissermaßen monopolisiert. Vor ca. 40 Jahren wurde das Verfahren auch in Deutschland eingeführt. Es war außerordentlich langwierig. Die Deckfarbe verlangte oft mehr als 20 Aufstriche. Die Grundlage war eine Gallusfarbe als Deckfarbe. Die Grundfarbe wurde mit den Füßen eingetreten.

Die französischen Färbereien haben das Anilinschwarzverfahren zuerst angewendet und nach und nach so vervollkommen, daß sie heute in der Sealfarbe den Markt beherrschen, und das alte Verfahren fast nicht mehr angewendet wird.

Die Sealfarbe wird gefärbt auf echten Seal, Otter, Nutria, Bisam, Kanin und Hasen. Die Felle erhalten einen mehrmaligen Aufstrich von Anilinschwarz, kommen dann auf ein Bad von Kaliumbichromat und dann auf eine rote bis rotviolette Grundfarbe (meistens Rotholz, Blauholz und Ursol), um den Grünstich des Anilinschwarz zu verdecken.

Auf ganz anderer Grundlage beruht das Färben mit den Ursol- und Nakofarben. Das erste Patent von E. Erdmann fällt in das Jahr 1888. Es brachte eine vollkommene Umwälzung auf dem Gebiete der Rauchwarenfärberei hervor. In der nächsten Zeit werden diese Methoden voraussichtlich noch viele ältere Methoden verdrängen. Vor allem ist ihre außerordentliche Einfachheit bestechend. Auch kann man jetzt viele Nuancen herstellen, die mit den alten Mitteln nicht zu erzielen waren.

Die Schwierigkeiten, die in der ersten Zeit zu überwinden waren, waren nicht geringe.

Es stellte sich bald heraus, daß das Arbeiten mit Ursolen in gesundheitlicher Beziehung nicht ungefährlich ist, ferner waren die mit den früheren Marken erzielten Nuancen ziemlich lichteucht. Auch die Beschaffenheit des Leders ließ viel zu wünschen übrig.

Die ersten Farbstoffe waren: Paraphenylendiamin (Nakobraun D, Ursol D), p-Amidophenol (Nakobraun P, Ursol P) und Pyrogallussäure. In Amerika, wo man rasche Färbemethoden brauchen konnte, fanden diese Verfahren schnell Aufnahme. Die europäischen Färbereien waren im Anfang skeptischer, müssen aber heute alle mit Zuhilfenahme von Ursol arbeiten.

1903 brachten die Höchster Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning das p-Oxydiphenylamin in den Handel, das aber trotz guter Echtheit wegen seiner Schwerlöslichkeit keinen großen Absatz fand, etwas später ein Methylderivat davon. Diese Produkte geben gute lichtechte Töne, und die Schwierigkeit ihrer Anwendbarkeit ist heute überwunden. Über die Nuancen der einzelnen Marken, sowie über die Wirkungen der verschiedenen Metallbeizen auf die Farbwaren geben die vorliegenden Musterkarten, die mir in zuvorkommender Weise von den Höchster Farbwerken und der A.-G. für Anilinfabrikation zur Verfügung gestellt wurden, Auskunft. Die Basen färben nicht für sich allein, sondern sind nur Oxydationsfarbstoffe. Als Oxydationsmittel wird fast ausschließlich Wasserstoffperoxyd verwendet.

Man hatte frühzeitig beobachtet, daß die Färbungen, die mit p-Phenylendiamin hergestellt waren, bald nach Rot umschlugen. Ferner zeigten die Färbungen, die unangenehme Eigenschaft des Sublimierens, und da das p-Phenylendiamin die Ligninreaktion gibt, wurde das Papier, in das die gefärbte Ware eingewickelt war, rot. Man suchte aber nach Mitteln, diese Fehler aufzuheben.

Das beliebteste war Nachbehandeln mit Kupferlösungen oder mit Formaldehyd. Beide Methoden sind nicht sehr zu empfehlen.

Ferner beobachtete man, daß die Kombinationen von Paraphenylendiamin mit anderen Basen bei der Oxydation reinere Töne gaben und scheinbar echter waren. Man suchte daher nach geeigneten Zusatzmitteln. Zuerst verwendete man m-Phenylendiamin, das aber zu rasch verharzte, und m-Toluyldiamin. Man erhält bei der Oxydation von p-Phenylendiamin und m-Toluyldiamin tiefblaue bis schwarze Töne. Nun glaubte man schon, das lang gesuchte Idealschwarzverfahren in Händen zu haben. Aber leider hatte man nach einiger Zeit nur noch rote statt schwarze Felle, und die Fabrikanten, die zu optimistisch an das neue Verfahren herangegangen waren, mußten ein sehr teures Lehrgeld zahlen.

Ein richtiges blumiges Schwarz erhält man auch jetzt noch nicht mit den Ursolfarben. Dagegen ausgezeichnete braune und graue Nuancen.

Auch bei der Ursolfärberei unterscheidet man Blend- und Tunkverfahren. Man erhält mit wenigen Aufstrichen so schöne Decken, wie sie nach den älteren Methoden gar nicht zu erzielen sind. Mit den wenigen Marken, die Rotbraun, Violett, Gelb, Blau, Orange, Grau geben, lassen sich so viele Variationen erzielen wie man nur will. Man muß aber die Einwirkung der Komponenten im Farbbade genau

studieren, da die Farbstoffe nebeneinander gefärbt ganz andere Resultate ergeben wie übereinander.

Die entstehenden Oxydationsprodukte sind noch wenig untersucht. Erdmann nimmt an, daß zunächst Chinoxidiimin entsteht, das sich mit 2 Mol. Paraphenyldiamin zur Brandowskischen Base kondensiert. Auch dieser Körper kann sich noch weiter kondensieren. Es liegen ähnliche komplizierte Vorgänge wie beim Anilinschwarz vor.

Die Erklärung für die Bildung einiger weniger Oxydationsprodukte ist ziemlich einfach. Wir begegnen da recht alten Bekannten, von denen die meisten für die Woll- und Baumwollfärberei nur noch geringe Bedeutung haben, Indophenolen, Indaminen resp. Azinen.

So entsteht aus

Dieser Körper geht beim Erwärmen der wässrigen Lösung in einen roten Farbstoff über, ein vollkommen analoger Vorgang, wie bei der Umwandlung des Toluylenblaus in Toluylenrot. Auf der Faser geht die Umwandlung nur allmählich vor sich. Das dürfte die Erklärung sein, warum das Ursol DB, aufgefärbt, nach einiger Zeit rot wird. Trotzdem wird der Farbstoff noch immer zu Nuancierungszwecken verwendet.

Merkwürdigerweise erhält man sehr echte Färbungen, sobald die CH_3 -Gruppe durch die OCH_3 -Gruppe ersetzt wird.

Darauf beruht das D. R. P. Nr. 226 790 aus dem Jahre 1910. Es wäre interessant, die Konstitution der Oxydationskörper zu untersuchen, weil man hierbei Aufklärung erlangen könnte, worauf das Echterwerden durch Einführung der Methoxylgruppe beruht. Es kommen Gemische in den Handel, die Paraphenyldiamin und 2,4-Diamino-1-anisol und 2,4-Diamino-1-phenetol enthalten.

Von anderen Basen finden noch Verwendung:

p-Amidodiphenylamin

o-Amidophenol

o-Amidoparanitranilin

und noch verschiedene andere Amine, Phenole und Nitrokörper.

Über die Krankheitserscheinungen beim Arbeiten mit Ursolfarbstoffen ist jetzt schon etwas mehr Kenntnis vorhanden wie früher. Sie äußern sich

1. in Reizung der Schleimhäute, Atembeschwerden, Asthma,

2. in Hautausschlägen.

Die ersteren treten auf beim Einatmen des nicht oder wenig oxydierten Farbstaubes, hauptsächlich bei Verwendung unreinen Paraphenyldiamins und gewisser Marken, z. B. Ursol D F. Man muß deshalb möglichst die Bildung von Staub zu verhindern suchen.

Bei manchen Oxydationsvorgängen entwickelt sich Carbylamin, das bekanntlich sehr schädlich wirkt, und zwar bildet es sich, wenn Spuren von Anilin in der Farbflotte sind, das vermutlich katalytisch wirkt. Man hat früher das p-Phenyldiamin durch Reduktion aus Amidoazobenzol gewonnen. Dabei blieb immer etwas Anilin zurück, das die Ursache der Carbylaminentwicklung war. Das reine Paraphenyldiamin ist zwar nicht ganz unschädlich, aber viel harmloser als die früheren Präparate, seitdem man es durch Reduktion von p-Nitranilin gewinnt. Man schützt die Arbeiter durch Abwägen der Farbstoffe unter dem Abzug, Entstäubungsvorrichtungen und Respiratoren.

Hervorragend reine Präparate sind die meisten Präparate der Höchster Farbwerke und der A.-G. für Anilinfabrikation.

Die Hautausschläge stellen sich bei Leuten ein, die eine empfindliche Haut besitzen. Sie sind leicht mit Resorcinspiritus zu kurieren. Es empfiehlt sich, Leute, die zu Ausschlägen neigen, in den Ursolfärbereien nicht zu beschäftigen (Nähere Angaben hierüber finden sich im Bericht des Herrn Gewerberat Reichardt in der Sozial-Technik,

XIII. Jahrgang, 13. Heft). Zum Waschen der Hände empfiehlt es sich, eine 1–2%ige Formaldehydlösung anzuwenden.

Von den vorliegenden Mustern erwähne ich als gangbare Imitationen, die mit Ursol gefärbt sind:

Nerz-, Zobel-, Skunksmurmel, Skunksschuppen, Skunks-Opossum, Alaskafüchse, Nerz- und Otterbisain, Zobelhasen, Zobel- und Alaskakanin, Chinchillakanin, Zobelgeh usw.

Zum Schluß möchte ich noch erwähnen, daß der Pelzfärber die Natur nicht sklavisch nachahmt, sondern mehr impressionistisch arbeitet; d. h. er greift nur ihm besonders markant erscheinende Eigenschaften des Naturfelles heraus und bringt diese bei der Imitation zum Ausdruck: z. B. imitiert der eine Färber den Gesamteindruck des zu imitierenden Felles, der andere die Farbe der Granenhaare, der dritte die Farbe des Grundes usw. So ist der Phantasie ein weiter Spielraum gesetzt, und auf diese Weise ist es auch möglich, die verschiedenen Geschmacksrichtungen des Publikums zu befriedigen.

Den Aufschwung der Pelzzurichterei und -färberei sollen nur einige Daten erläutern.

Im Jahre 1886 zählte man in Leipzig 28 Betriebe mit 1644 Arbeitern, 1903 32 mit 2196, im Jahre 1913 71 mit 2835 Arbeitern.

Hierbei sind einige Ortschaften außerhalb Leipzigs nicht mitgezählt. In Leipzig und Umgebung befinden sich jetzt ca. 130 Betriebe mit rund 5000 Arbeitern, in ganz Deutschland 155 Betriebe.

Der Wert der im Jahre 1913 in Leipzig bearbeiteten Felle wird auf ca. 150 Mill. Mark geschätzt. Der Wert der Zuricht- und Farblöhne auf ca. 15 Mill. Mark.

Es sind in der Rauchwarenzurichterei und -färberei noch viele Probleme zu lösen. Seitdem aber nicht mehr reine Empirie geübt wird, sondern das Gebiet von Chemikern bearbeitet wird, sind große Fortschritte zu verzeichnen. Wenn es auch manchem praktisch und nicht wissenschaftlich ausgebildeten Pelzfärber gelingt, durch geschickte Anordnung der Farb- und Beizprozesse, durch geeignete Mischungen usw. neue Effekte zu erzielen, so sind doch die Grundlagen der Verfahren und die neueren Farbstoffe nur der wissenschaftlichen Arbeit zu verdanken, die auch in Zukunft zu weiteren Erfolgen führen wird. [A. 148.]

Kritische Prüfung der wichtigsten Methoden zur quantitativen Bestimmung von Berlinerblau in Cyanschlamme aus dem Buebschen Cyanwäscher und in der Gasreinigungsmasse.

Von Dr. Ing. G. ANDERSON.

Die Arbeit wurde ausgeführt an der Kgl. Technischen Hochschule zu Hannover im Institut für anorganische Chemie auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. W. Eschweiler im Sommer 1911.

(Eingeg. 2./7. 1914.)

Die Bestimmung des Cyans im Cyanschlamme aus dem Buebschen Cyanwäscher ergab bei Anwendung verschiedener und derselben Methoden häufig Differenzen, so daß es wünschenswert erschien, die gebräuchlichsten Bestimmungsmethoden auf ihre Brauchbarkeit hin zu untersuchen.

Mit Einführung der Buebschen Cyanwäscher in die Gasindustrie wurde auch eine neue Cyanbestimmungsmethode von Bueb ausgearbeitet, deren Vorschrift mir von der Chemischen Fabrik Residua folgendermaßen angegeben wurde:

50 g gut durchgerührter Cyanschlamme wird mit 100 ccm Kalilauge von 30° Bé. unter Zusatz von ca. 200 ccm Wasser bis zur Entfernung des Ammoniaks gekocht und nach dem Erkalten auf 1010 ccm aufgefüllt. (10 ccm zur Korrektur für unlösliche Substanz). Der gut durchgeschüttelte Kolbeninhalt wird durch ein trockenes Faltenfilter filtriert, und von dem Filtrat werden 25 ccm unter Zugabe von 50 ccm dest. Wasser und 10 ccm verd. Schwefelsäure