

Dinatriumsalz des Altsalvarsans. Man gewinnt es durch Umsetzen dieses letzteren mit Natriumhydroxyd und isoliert es aus der Lösung durch geeignete Fällungsmittel. Es ist wie Salvarsan ein goldgelbes Pulver, gegen Luftsauerstoff ebenso empfindlich wie jenes. Zur Anwendung wird es in 0,4%iger Kochsalzlösung gelöst. Im übrigen gelten für Salvarsan-Natrium alle die Vorsichtsmaßregeln, die bei Salvarsan selbst zu beachten sind. Es ist hauptsächlich zur intravenösen Injektion bestimmt^{24).}

An neuen Darmadstringenzen ist zunächst zu nennen Eteleon (Bayer), Trigallacetol bzw. Gallussäuretriacytethyläthylester [D. R. P. 279958²⁵⁾], ein weißes, geschmackfreies Pulver, das vor dem Tannigen, Diacetyl-tannin, nicht nur den Vorzug der Tropfenfestigkeit besitzen, es vielmehr auch in der Stärke der Wirksamkeit übertreffen soll^{25a).}

Ferner Noventerol (Dr. W. Wolff, G. m. b. H., Elberfeld), das Aluminiumsalz einer Tannineiweißverbindung. Das Deutsche Arzneibuch verlangt von seinem Tanninalbuminat (Tannalbin), daß bei der künstlichen Magenverdauung nicht über 50% gelöst würden. Noventerol wird dem gegenüber nach Bachem vom Magensaft nur zu 20% angegriffen; im Darmsaft löst es sich völlig auf; die Aluminiumkomponente soll die adstringierende Wirkung des Tanninalbuminats noch unterstützen^{26).}

Die Behandlung von Darmaffektionen mit adsorbierenden Substanzen erfreut sich steigender Beliebtheit. Bolus, frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd, Tierkohle, amorphe Kieselsäure sind für sich oder in den verschiedensten Kombinationen miteinander empfohlen und als Spezialitäten in den Handel gebracht worden.

Bei der Tierkohle muß freilich besonders darauf geachtet werden, daß genügend gereinigte Präparate zur Anwendung kommen, da nur solche genügende Adsorptionskraft besitzen. Solche besonders gereinigte Präparate sind z. B. im Berichtsjahre als Carbo animalis Merck und Carbovent (Österr. Verein. f. chem. u. metallurg. Produkte, Wien) auf den Markt gekommen.

Über Pankrōfīrm Dr. Scheermesser (Münchener Pharm. Fabrik München), ein „an natürliches Milch-eiweiß gekuppeltes Pankreaspräparat, frei von Tannin und unerwünschten Nebenwirkungen“, fehlen einstweilen noch klinische Mitteilungen. Der Prospekt legt großen Wert auf die Abwesenheit des Tannins, das die Pankreatinwirkung beeinträchtige — das bedeutet also einen indirekten Angriff auf das bekannte tanninhaltige Pankreon der Rhenania.

Die Darreichung löslicher Kalksalze wird neuerdings zur Erzielung eines lebhafteren Stoffwechsels vielfach empfohlen. Diese Calciumtherapie führte zur Schaffung zahlreicher Präparate und Spezialitäten. Es seien hier genannt Glykalzium efferveszens Ritsert (Dr. Ritsert, Frankfurt a. M.), ein Brausesalz, in dem eine Chlorcalcium-lactoseverbindung enthalten ist²⁷⁾, und Kalzan (J. A. Wülfing, Berlin), 0,5 g schwere Tabletten aus Calcium-Natriumlactat^{28).}

Zu den bisher genannten Mitteln, die einen mehr oder minder großen Anspruch auf Originalität besitzen, kommen nun noch verschiedene, die als Ersatz von Präparaten und Arzneispezialitäten des feindlichen Auslands bestimmt sind. So bringt die Firma Heyden z. B. an Stelle der französischen Tiodine ein Jodathyl-Thiosinamin in den Handel und an Stelle des noch zu erwähnenden Enesols ein Hyrgasol; auch für Electrargol Clin und die Clinschen Kakodylate wurden verschiedene deutsche chemisch identische Präparate herausgebracht.

Mehr Interesse dürften die Compretten bzw. Amphiolen MBK verdienen, sie sind als Ersatz der von Burrough, Welcome & Co. in London hergestellten bekannten „Tabloids“ oder Ampullen gedacht, die sich ihrer praktischen und ansprechenden Form und Aufmachung halber bei uns

²⁴⁾ Münchn. Med. Wochenschr. **62**, 177 ff., 612, 1707 [1915]; D. Med. Wochenschr. **41**, 335, 1301 [1915]; Berl. Klin. Wochenschr. **52**, 400 [1915]; Apotheker-Ztg. **30**, 103 [1915].

²⁵⁾ Angew. Chem. **27**, II, 689 [1914].

^{25a)} Münchn. Med. Wochenschr. **62**, 1745 [1915].

²⁶⁾ Med. Klinik **11**, 808 [1915].

²⁷⁾ Therap. Monatsh. **29**, 293 [1915].

²⁸⁾ Ärztl. Rundschau **1915**, Nr. 35.

großer Beliebtheit erfreuten. Die Firmen Merck, Boehringer und Knoll, die diese Zubereitungen gemeinsam in den Handel bringen, haben sich indes nicht auf die gebräuchlichsten entsprechenden Präparate von Burrough, Welcome & Co. beschränkt, sondern haben fortbauend noch eine ganze Reihe anderer Präparate in jener bequemen Aufmachung herausgebracht. Als neu seien hier z. B. die zum Auflutschen bestimmten Chlormalicum kompretten genannt, die eine angenehme Darreichung dieses übelgeschmeckenden Arzneistoffs bei Heufieber ermöglichen^{29).}

Es mutet demgegenüber eigenartig an, zu sehen, wie sich das feindliche und zum Teil auch das neutrale, von der deutschen Zufuhr abgeschnittene Ausland bemüht, dem Mangel an deutschen Arzneipräparaten abzuhelpfen. In der Fachpresse und auch in den Tageszeitungen ist zur Genüge darüber berichtet worden, zu welchen Auswüchsen dieses Bestreben geführt hat, wie z. B. statt Acetylsalicylsäure doppeltkohlensaures Natrium, statt Salvarsan gefärbtes Kochsalz oder bestenfalls gefärbtes kakodylsaures Natrium untergeschoben wurde.

Bedenkt man freilich, daß ein recht hoher Prozentsatz „normaler“ ausländischer, namentlich französischer Arzneipräparate und Spezialitäten seit Jahr und Tag falsch deklariert unter bewußt falscher Flagge segelte³⁰⁾, so erscheinen solche Entgleisungen minder erstaunlich. Erst unlängst wurde z. B. wieder das bei uns früher ziemlich oft angewandte Enesol (Clin) entlarvt: der angebliche saure Salicylsäureester der Arsensäure erwies sich als ein Gemisch aus methylarsinsaurem Natrium mit Hydrargyrum salicylicum; der Quecksilbergehalt betrug noch nicht die Hälfte des angegebenen^{31).}

Es besteht aller Grund zu der Annahme, daß das Abhängigkeitsverhältnis des Auslands vom deutschen Arzneimittelmarkt auch nach dem Friedensschluß weiter bestehen bleiben wird. Selbst gesetzt den mehr als unwahrscheinlichen Fall, daß es dem Ausland gelingen sollte, sich während des Krieges durch Einrichtung eigener Fabrikation in chemisch-pharmazeutischen Präparaten von uns unabhängig zu machen, so bleibt doch kaum ein Zweifel, daß unsere überlegene Technik in kurzer Frist diese ausländischen Produktionsstätten überholen und aufs neue aus dem Felde schlagen wird.

[A. 8.]

Beiträge zur Kenntnis militärischer Ausrüstungsgegenstände.

Von Dr. EUGEN SEEL und Dr. ALBERT SANDER in Stuttgart.

(Eingeg. 24./I. 1916.)

II. Chemische und physikalische Untersuchungen feldgrauer Sommerstoffe^{1).}

Im letzten Sommer sind von der Militärverwaltung neben den herkömmlichen feldgrauen Tuchen auch feldgraue Sommerstoffe aus Baumwolle für die Sommeruniformen zugelassen worden.

Später wurden diese baumwollenen Bekleidungsstücke ausschließlich als leichte Arbeitsanzüge an Stelle von Drill an die Bekleidungsdepots ins Feld ausgegeben. Die Lieferungsbedingungen für diese Stoffe seien zur rascheren Orientierung hier kurz angeführt.

Das Gewicht des laufenden Meters ist für die Breite von 70 cm auf 325 g beim Hosenstoff und auf 210 g beim Rockstoff festgesetzt. Bei doppelter Stoffbreite wird dementsprechend das doppelte Gewicht verlangt.

Bei beiden Stoffarten soll die gleiche Garnnummer (24/2) für die Kette verwendet werden. Für den Schuh ist beim Hosenstoff die Garnnummer 12, beim Rockstoff die Nummer 10 vorgeschrieben.

Beide Stoffarten sollen auf der linken Seite des angenehmeren Tragens wegen leicht angerauht sein, um sie etwas wärmer und

²⁹⁾ Münchn. Med. Wochenschr. **62**, 912 [1915].

³⁰⁾ Vgl. D. Med. Wochenschr. **41**, 501 [1915].

³¹⁾ Pharm. Ztg. **60**, 724 [1915].

¹⁾ I. Chemische und mikroskopische Untersuchungen feldgrauer Tuche. Angew. Chem. **28**, I, 1457—1463 [1915].

dicker zu machen. Der Rockstoff ist außerdem auf der rechten Seite noch zu scheren.

Die Reißfestigkeit soll für den Hosenstoff bei 5 cm Breite des Versuchsstreifens und 30 cm Einspannlänge in der Kettrichtung 115 kg und in der Schufrichtung 135 kg betragen. Für den Rockstoff wird unter den gleichen Versuchsbedingungen eine Zugkraft von 75 kg bzw. 85 kg für Kette und Schuß verlangt.

Die Garne, welche für die Stoffe verwendet werden, sollen aus guter, langstapeliger Baumwolle bestehen und gleichmäßig versponnen sein. Zusätze von Baumwollabfällen und anderer als langstapeliger Baumwolle sind verboten.

Für die Färbung sind Küpen- oder Schwefelfarbstoffe inländischer Herkunft zugelassen. Die Ware darf sowohl stückfärbig wie im Strang gefärbt sein. Bei Schwefelfärbungen ist zur Verbesserung der Lichtechnik eine Nachbehandlung mit Chromkali und Kupfervitriol vorzunehmen.

Das Wasserdichtmachen der Stoffe soll mit ameisensaurer oder essigsaurer Tonerde und Seife geschehen. Die Verwendung von schwefelsaurer Tonerde und Alaun ist unstatthaft, da darunter die Lagerechtheit der Stoffe leiden soll. Ebenso ist die künstliche Bebeschwerung mit Appreturmitteln verboten.

Als Norm für die Wasserdurchlässigkeit ist ein Widerstand gegen eine Wassersäule von 12 cm Höhe beim Hosenstoff und von 7,5 cm Höhe beim Rockstoff vorgesehen. In 24 Stunden darf das Wasser wohl durchschwitzen, aber nicht durchtropfen.

Die Echtheitsprüfungen hinsichtlich der Färbung erstrecken sich auf Wasch- und Schweißechtheit, erstere in der Kälte gegen Seifen- und Sodalösung bei 24 stündiger Einwirkungsdauer und in der Wärme gegen 5 Minuten langes Behandeln mit kochend heißer Schmierseifenlösung. Auf Schweißechtheit wird durch Behandeln mit Essigsäure-Kochsalzlösung in der Kälte und mit Seife-Ammoniaklösung bei 50° geprüft. Bei allen Prüfungen soll sich die Färbung nicht oder nur unwesentlich ändern.

Zur Unterscheidung von Schwefel- und Küpenfärbungen ist eine Anzahl von Reaktionen zusammengestellt, die ganz allgemeiner Natur sind und keine Schlüsse auf die Art der einzelnen Farbstoffe — wenigstens nicht bei den Schwefelfarben — gestatten.

Als Reaktion auf Schwefelfarbstoffe dient die Schwärzung von Bleipapier bei der Reduktion der Färbung mit Zinnchlorürösung. Schwefelfarbstoffe entwickeln hierbei Schwefelwasserstoff. Auch Anilin, das beim Kochen in erster Linie nur die Küpen- und Hydronfarben von der Faser löst, während Schwefelfarben ungelöst bleiben, ist als Reagens aufgeführt.

Als weitere Reaktion ist das Verhalten der Färbung gegen Chlorwasser und Wiederentwickeln mit alkalischer Hydrosulfitlösung erwähnt. Ersteres zerstört Schwefelfärbungen vollständig, und Hydrosulfit vermag sie nicht wieder hervorzurufen. Bei Küpenfärbungen schlägt die Farbe mit Chlorwasser nach Violett um und kehrt mit Hydrosulfit im ursprünglichen Ton wieder, wenn Thioindigo- und Thioindonfärbungen vorliegen. Indanthrenfärbungen sind dagegen ziemlich chlorecht und werden durch Umschlag nach Blau bis Violett mit Hydrosulfit erkannt, während andere Küpenfärbungen (z. B. mit Algolfarben) braunviolette Reduktionsstufen geben.

Zum Nachweis der Nachbehandlung mit Kupfersulfat oder Chromkali dient die Veraschungsprobe, in der das Chrom als Bleichromat und das Kupfer durch die blaue Farbe der ammoniakalischen Lösung nachgewiesen werden kann.

Endlich ist noch eine Prüfung auf Anwesenheit löslicher Kupfer- und Chromsalze, die höchstens in Spuren vorhanden sein dürfen, vorgesehen. Zu dem Zweck wird ein Stoffabschnitt von 15 qcm in Stücke zerschnitten und mit 150 ccm dest. Wasser bei etwa 50° ausgelaugt. In der eingedampften Lösung wird nach den bekannten Methoden auf Kupfer und Chrom geprüft.

Wir haben im Laufe des Sommers 1915 eine große Anzahl feldgrauer baumwollener Sommerstoffe, teilweise mit Unterstützung des Herrn Chemikers Hils, nach oben genannten Methoden untersucht. Zugleich seien unsere Beobachtungen und Erfahrungen, die wir bei der Untersuchung von Mustern und Proben aus Färbereien, Fabriken und Bekleidungsämtern sammeln konnten, an dieser Stelle mitgeteilt²⁾.

²⁾ Vgl. auch Lunge-Berl., Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. IV, S. 698 ff (1912). — Notnagel und Viee, Über Untersuchungen von Indigoblau, blauem Schwefelfarbstoff und Indanthren auf Baumwollfaser. Veröffentl. des Mil.-San.-Wesens 38, 20—34. Berlin 1908. — Seel, Über die Bekleidungsstoffe und Ausrüstungsstücke der Truppen. Veröff. d. Mil.-San.-Wesens 62, 118—119 und 137—139. Berlin 1914. — W. Reiff, Stoffkunde und Warenuntersuchung. Stuttgart 1914. — P. Heermann, Erläutg. zu d. neuen färbereitechn. Lieferungs- u. Prüfungs vorschriften d. Heeresverwaltung. Monatsschr. f. Text.-Ind. 30, 154 [1915]. — W. Bister, Feststellg. v. Farbstoffen auf pflanzl. Faser. Z. ges. Text.-Ind. 18, 43—44 u. 45 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 228 [1915].

Unter den etwa 100 Stoffproben aus süddeutschen Färbereien fanden wir nur eine Indanthrenfärbung. Die übrigen waren sämtlich mit Schwefelfarben gefärbt.

Hier sind wohl neben dem erheblich billigeren Preise der Schwefelfarben auch technische Fragen für die Wahl des Farbstoffes ausschlaggebend gewesen.

Ogleich die Militärverwaltung für Küpenfärbungen einen entsprechenden Mehrpreis bot, wäre doch eine Lieferung küpenfäriger Ware in der geforderten sehr kurzen Zeit nicht möglich gewesen ohne größere Änderungen der bestehenden maschinellen Anlagen in den bisher wohl hauptsächlich für Schwefelfärbungen eingerichteten Betrieben. Ein mustergetreues Färben auf der Küpe ist außerdem sehr schwierig und läßt sich wohl nur erreichen, wenn man in der losen Baumwolle färbt und das verlangte Farbmuster aus den einzelnen Partien zusammenstellt. Ein solches Arbeiten ist zudem nur in größeren färberischen Betrieben angängig.

Eine Algolfärbung lag uns leider nur als Musterkarte vor.

Bei der Untersuchung der Stoffe tritt die Schwefelwasserstoffreaktion mit Zinnchlorür häufig nur schwach und erst nach längerer Zeit ein, läßt sich aber bei sorgfältiger Ausführung nicht übersehen.

Statt der vorgeschriebenen Hydrosulfitlösung kann man auch ebenso bequem Hydrosulfitpulver anwenden, und zwar etwa eine Messerspitze voll für einen Reagensglasversuch.

Zur raschen Unterscheidung der Indanthrenfärbung von anderen Färbungen kann auch die Azinreaktion mit konz. Salpetersäure dienen, wie sie bei der Untersuchung feldgrauer Tuche von uns³⁾ angegeben ist. Man befeuchtet eine Stoffprobe gut mit konz. Salpetersäure (1,4). Es bildet sich ein gelber Fleck, der mit Fließpapier abgetupft wird. Beim Behandeln des Fließpapiers mit verdünnter Zinnchlorürösung färbt sich die Tupfstelle, wenn Indanthrenfärbung vorliegt, sofort intensiv blau. Als weitere Unterscheidungsreaktion können wir das Behandeln eines Stoffstreifens mit konz. Schwefelsäure empfehlen. Während die Schwefelfeldgrau durchwegs schmutzig olivbraune Lösungen geben — bis auf das Schwefelfeldgrau R. T. der A. G. F. A., das sich mit grüner Farbe löst — schlägt eine Färbung mit Algolfeldgrau in ein schönes sattes Braunrot um. Indanthrenfärbungen geben mit konzentrierter Schwefelsäure leicht rötlich braun gefärbte Lösungen; die Faser wird hierbei braun.

An dieser Stelle seien noch einige einfachere Reaktionen empfohlen, die uns neben der Anilinreaktion gute Dienste geleistet haben.

Phenol, das auch für Wollküpenfarben ein ausgezeichnetes Lösungsmittel darstellt⁴⁾, zieht Indanthrenfarben vollständig von der Faser ab. Man erhält eine satte braunviolette Lösung (in verdünntem Zustande dichroitsch), aus der sich der Farbstoff mit Wasser ausfällen läßt. Abfiltriert verküpt sich der Rückstand mit dunkelblauer Farbe. Die Faser ist fast farblos. Es genügt ein zweimaliges Ausziehen mit Phenol auf dem Wasserbad und Nachwaschen mit warmem Alkohol.

Algolfarben lösen sich schwerer in Phenol. Man erhält eine rotbraune Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser der Farbstoff in grünen Flocken ausfällt. Letztere geben eine braunrote Küpe. Die Faser bleibt hellgrün.

Schwefelfärbungen bleiben mit Phenol unverändert. Auch mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln waren keine charakteristischen und unterscheidbaren Lösungen zu erzielen. Ebenso wirken höher substituierte Halogenparaffine, wie Acetylentetrachlorid und Pentachloräthan, nicht auf Schwefelfärbungen ein. Dagegen geben Indanthrenfärbungen mit Acetylentetrachlorid schon bei Wasserbadtemperatur braungelbe Lösungen mit starker grüner Fluorescenz, mit Pentachloräthan grüne, in gleicher Farbe fluoreszierende Lösungen. Algolfeldgrau ist in beiden Lösungsmitteln viel weniger löslich, und zwar mit hellrotbrauner Farbe und ohne Fluorescenz.

Es sei bemerkt, daß die angeführten Identitätsreaktionen selbstverständlich nur für die Feldgraufarbstoffe gelten,

³⁾ Angew. Chem. 28, I, 461 [1915].

⁴⁾ Angew. Chem. 28, I, 461 [1915].

wie sie zurzeit für die Sommerstoffe gebraucht werden, keineswegs aber als generelle Farbstoffreaktionen für die jeweilige Farbstoffklasse angesehen werden können.

Für den Kupfernachweis ist die in den Prüfungsvorschriften angegebene Stoffmenge von 5 qcm nicht immer ausreichend. Es empfiehlt sich daher, ein doppelt so großes Stück zu untersuchen. Die Veraschung kann man durch Zufügen einiger Tropfen Salpetersäure unterstützen. Bei dieser Ausführungsform wird bei Anwesenheit von Kupfer die Asche stets deutlich die Kupferreaktion geben.

Noch schärfer ist der Nachweis des Kupfers mit Ferrocyanikalium, das bei Anwesenheit der geringsten Spuren Kupfers eine rotbraune Färbung liefert. Freie Salpetersäure stört die Reaktion etwas. Man nimmt daher zweckmäßig 2–3 mal mit Wasser auf und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Man erhält selbst dann noch eine deutliche Kupferreaktion, wenn die Ammoniakprobe versagt.

Von den untersuchten Proben gab nur ein kleiner Teil die Kupferreaktion nicht. In diesen wenigen Fällen dürfte das Nachkupfern nicht in der vorgeschriebenen Weise erfolgt sein.

Bei diesen Reaktionen erhält man stets einen flockigen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd, der von der Imprägnierung mit essigsaurer oder ameisensaurer Tonerde herrührt.

Chrom konnte nach der oben genannten Vorschrift stets als Bleichromat nachgewiesen werden.

Lösliche Kupfer- und Chromsalze verraten sich leicht nach der vorgeschriebenen Reaktion.

Wegen der großen Bedeutung, welche die Militärverwaltung auf wasserdichtes Imprägnieren legt, sei hier kurz auf die wichtigsten Methoden und ihre Bewertung eingegangen⁵⁾.

Während Wolle durch Verfilzen leicht wasserabstoßend gemacht werden kann, ist dies bei baumwollenen Stoffen nicht immer möglich. Genügende Wasserdichtigkeit kann bei diesen nur durch Imprägnieren erreicht werden. Gleichzeitig erhält die Ware dadurch einen volleren und weicheren Griff und ist angenehmer zu tragen.

Das Imprägnieren geschieht heute nach verschiedenen Methoden. Entweder wird die wasserdichte Appretur als solche fertig oder in Lösungsmitteln auf die Faser gebracht oder aber durch chemische Umsetzung erst auf der Faser erzeugt, meist in verschiedenen Bädern.

Im ersten Fall verwendet man Emulsionen oder Lösungen von Fetten, Wachsen, Paraffin, Kautschuk, Gutta-percha, Nitro- und Acetylcellulose und ähnlichen geeigneten Körpern, die in Form einer dünnen, wasserundurchlässigen Schicht den Stoff überziehen.

Verwickelter sind die Vorgänge beim Imprägnieren durch chemische Umsetzung. Ein Teil dieser Verfahren geht von der Eigenschaft der Gelatine aus, bei Gegenwart von Chromsäure durch Belichten wasserunlöslich zu werden. Dieselbe Wirkung üben auch Formaldehyd, Gerbsäure und die basischen Metalloxyde der Eisengruppe aus. Bei anderen Verfahren werden basische Aluminiumsalze schwacher Säuren kolloidal auf der Faser fixiert; ein ähnlicher Vorgang ist das „Beizen“ mit Tonerde, Chromsäure usw. Auf diese Weise wird das wasserunlösliche Appret auch in die Poren der Gewebsfasern eingelagert.

Ein neues Verfahren von Barrows⁶⁾ geht vom Isopren und verwandten Kohlenwasserstoffen aus, die auf der Faser zu Kautschuk polymerisiert werden. Letzteres Verfahren kommt jedoch vorerst wohl kaum wegen der hohen Materialkosten praktisch in Frage.

Für die militärischen Sommerstoffe schreibt die Militärbehörde ein Wasserdichtmachen mit Tonerdesäifen vor. Bei dieser Imprägnierungsform werden die Stoffe zunächst mit basisch essigsaurer oder ameisensaurer Tonerde kalt geklotzt und darauf scharf getrocknet. Dann folgt eine Passage durch ein 40–45° warmes Seifenbad, dem zur Erhöhung der wasserabstoßenden Kraft noch etwas Paraffin zugesetzt ist, wobei sich die auf der Faser fixierte Tonerdeverbindung in die unlösliche Seife umwandelt. Zur sicheren Imprägnierung wird nach dem Seifenbade ein nochmaliges Behandeln mit essig- oder ameisensaurer Tonerde empfohlen. Der in

⁵⁾ Vgl. auch Massot, Appretur- u. Schlichteanalyse. Berlin 1911. — Walland, Wasch-, Bleich- u. Appreturmittel. Berlin 1913. — Max Becker, Das Färben u. Imprägnieren baumwollener Garne zu Militärlieferungen. Z. ges. Text.-Ind. 18, 189 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 400 [1915]. — H. Mayer, Über das Wasserdichtmachen v. Geweben, Seifensiederzg. 42, 242–243 u. 263–264 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 402 [1915].

⁶⁾ D. R. P. 285 138; Angew. Chem. 28, II, 402 [1915].

der Vorschrift empfohlene Zusatz von Paraffin dürfte, wie wir vonseiten der Praxis erfahren, auf nicht unerhebliche Schwierigkeiten stoßen. Paraffin lässt sich danach höchstens so anwenden, daß man es im Benzol löst und dann dem Seifenbade zugibt, vorausgesetzt, daß Spezialmaschinen mit heizbaren Walzen zur Verfügung stehen.

Günstig soll auch nach Pomeranz⁷⁾ ein Zusatz von Seifenpräparaten zum ersten Tonerdebade wirken. Diese emulgierenden Mittel sollen ein vorzeitiges Ausfallen der Tonerdehydrate verhindern.

Neuerdings sind auch vereinfachte Imprägnierverfahren ausgearbeitet, die als Einbadverfahren zu bezeichnen sind, wie z. B. das Blumer sche⁸⁾, das nur eine Imprägnierflotte vorschreibt und deshalb einfach und billig arbeiten soll. Es ist jedoch nicht außer acht zu lassen, daß Einbadverfahren leicht unzuverlässig arbeiten.

Gegen die Abnahmeverordnungen der Militärverwaltung sind von manchen Seiten der Praxis Bedenken laut geworden⁹⁾. So soll die Prüfung auf Wasserdichtigkeit nicht ausreichend sein. Häufig verlieren die Stoffe nach der ersten Wasserprobe vollständig ihre Undurchlässigkeit, denn die Appreturen sind nicht immer im Wasser unlöslich, sondern oft quellbar und werden zuweilen gänzlich in ihren Eigenschaften verändert. Je häufiger das Wasser einwirkt, um so mehr geht an wasserabstoßender Kraft verloren. Äußerlich verrät sich diese Umwandlung nicht an den Stoffen, so daß nur wiederholte Prüfungen auf Wasserfestigkeit eine sichere Gewähr für wirkliche brauchbare Imprägnierung geben können.

C. Boccher¹⁰⁾ empfiehlt deshalb die sog. „Knitterprobe“. Danach wird der Stoff nach der Wasserprobe feucht zusammengeknittert und in diesem Zustande getrocknet. Nach 24 Stunden wird dann die Wasserprobe wiederholt. Brauchbare Imprägnierungen sollen diese Prüfung gut erhalten.

Über die Notwendigkeit des Verbotes von schwefelsaurer Tonerde und Alaun, die billiger zu beschaffen sind als die vorgeschriebene essig- oder ameisensaure Tonerde, sind die Ansichten der Fachleute geteilt. So soll nach Pomeranz¹¹⁾ und Schmidt¹²⁾ die Verwendung von Aluminiumsulfaten unbedenklich sein, da die niedrige Imprägnier temperatur einerseits und der Überschuß an säurebindender Seife andererseits die Entstehung schädlich wirkender freier Säure auf der Faser verhindern sollen.

Es ist aber unseres Erachtens fraglich, ob durch diese wohl nur unerhebliche Verbilligung nicht doch eine bedenkliche Gefahr für die Haltbarkeit der Ware heraufbeschworen wird. Jedenfalls tat die Militärverwaltung gut daran, so strenge Vorschriften für das Imprägnieren zu geben, solange diese Frage durch die Praxis noch nicht völlig geklärt ist.

Bei allen diesen Methoden bleiben die Stoffe noch hinreichend porös, was für Sommerstoffe vom hygienischen Standpunkt aus notwendig erscheint. Die vollständige Wasserdichtigkeit wird ohnehin von Fachleuten als unvorteilhaft und unzweckmäßig bezeichnet. Ist sie zudem nur so hergestellt, daß sie nach einmaliger gründlicher Durchnässe wieder verloren geht, so ist die ganze Arbeit überflüssig.

Die von uns untersuchten Proben entsprachen in ihren Imprägnierungen den Abnahmeverordnungen. Mit Ausnahme vereinzelter Muster, die noch mit Äther extrahierbares Paraffin in der Appretur enthielten, waren alle anderen nur mit Tonerdesäifen imprägniert.

Die Prüfung einer Anzahl Stoffproben nach den Angaben der Prüfungsvorschrift auf dem Bekleidungsamt der Stadt

⁷⁾ Pomeranz, Das Wasserdichtmachen der Militärstoffe. Färber-Ztg. (Lehne) 26, 171, 247 [1915].

⁸⁾ Pomeranz, D. Blumer sche Verf. z. Wasserdichtmachen v. Geweben. Z. ges. Text.-Ind. 18, 213 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 402 [1915].

⁹⁾ Vgl. Pomeranz, Färber-Ztg. (Lehne) 26, 171 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 568 [1915].

¹⁰⁾ Färber-Ztg. (Lehne) 26, 214 [1915].

¹¹⁾ Färber-Ztg. (Lehne) 26, 171 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 568 [1915].

¹²⁾ Färber-Ztg. (Lehne) 26, 260 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 568 [1915].

Stuttgart mit der Schopferschen Zerreißmaschine ergab ein unerwartetes Resultat. Wir fanden folgende Werte:

Lfd. Nr.	Stoffart und Färbung	Kette		Schuß		Bemerkung
		Zugkraft kg	Dehnung cm	Zugkraft kg	Dehnung cm	
1	Rockstoff (C) . . .	83,5	4,95	90	4,4	plötzlich gerissen
2	Hosenstoff (C) . . .	137,5	5,6	139,5	6,2	" "
3	Hosenstoff (Bekl.-Amt)	92	3,3	117,5	6,95	" "
4	Rockstoff (Bekl.-Amt)	87	5,4	90,5	4,05	" "
5	Rockstoff (B) . . .	77	4,55	—	—	" "
6	Hosenstoff (B) . . .	116,5	5,85	132	5,4	" "
7	Hosenstoff (Jäger) . . .	117,5	3,3	113,5	5,5	" "
8	Rockstoff (Jäger) . . .	65,5	2,65	66	4,5	" "
9	Hosenstoff (L) . . .	108	4,95	95	5,0	" "
10	Rockstoff (L) . . .	73	6,4	75,5	5,26	" "
11	Rockstoff (Gr. El.) . . .	66	5,05	86	4,65	" "
12	Hosenstoff (Gr. El.) . . .	99	5,5	122	3,25	" "
13	Rockstoff (K) . . .	70,5	2,65	—	—	" "
14	Hosenstoff (K) . . .	—	—	131	7,25	" "
15	Hosenstoff (A) . . .	114	4,8	137,5	5,55	" "
16	Rockstoff (A) . . .	88,5	4,45	91,5	5,2	" "
17	Rockstoff (t. M.) . . .	88	4,85	92	5,2	" "
18	Hosenstoff (t. M.) . . .	138	4,7	146	4,9	" "
19	Rockstoff (By) . . .	86,5	4,5	—	—	" "
20	Hosenstoff (By) . . .	101,5	6,15	132,5	4,95	" "
21	Rockstoff (By) . . .	87,5	2,95	88,5	5,55	" "
22	Hosenstoff (By) . . .	124	2,8	91	5,4	" "
23	Rockstoff (M. L. B.) . . .	87,5	3,25	89	5,2	" "
24	Hosenstoff (M. L. B.) . . .	139	3,8	99,5	5,35	" "
25	Futterstoff (Bekl.-Amt)	82	3,3	30,5	2,9	allmähl.
	Stuttgart) . . .					" "

Nach dieser Prüfung wäre fast die Hälfte der Proben wegen ungenügender Festigkeit zu beanstanden gewesen. Auf eine diesbezügliche Anfrage bei einem Kriegsbekleidungsamt erfuhren wir, daß mit Rücksicht auf die Dringlichkeit der Lieferungen bei der Annahmeprüfungen keine Beanstandungen vorkamen, zumal die Festigkeitsforderungen nachträglich eine wesentliche Milderung erfuhren, da die anfangs gestellten Bedingungen anscheinend nicht erfüllt werden konnten.

Mikroskopisch konnte in den untersuchten Soffen nichts Auffallendes gefunden werden. Alle Stoffe enthielten nur Baumwollfasern.

Das Färben selbst kann die Stoffe nicht geschädigt haben; denn Baumwolle ist als Cellulose gegen verdünnte Alkalien, wie sie die für derartige Stoffe in Frage kommenden Färbebadere ja darstellen, besonders bei den verhältnismäßig niederen Temperaturen vollkommen beständig. Bekanntlich greifen Alkalien erst bei höherer Temperatur und Luftzutritt die Cellulose unter Bildung von Oxycellulose merklich an.

Es ist ferner unwahrscheinlich, daß die Schwankungen in der Festigkeit durch fehlerhafte Berechnung beim Spinnen und Weben entstanden sein könnten, zumal das Bekleidungsbeschaffungsamt ja die geeignete Garnnummer vorschreibt.

Die überraschend geringe Haltbarkeit der Mehrzahl der untersuchten Stoffproben ist daher wohl nur auf Fehler bei der Nachbehandlung und vor allem beim Imprägnieren zurückzuführen. In der Fachpresse ist die Frage, ob durch die Nachbehandlung der Schwefelfärbungen mit Metallsalzen eine Schwächung der Faser eintreten könne, schon wiederholt erörtert worden und wird von bekannten Textilchemikern bejaht.

So weist Ependahl¹³⁾ in einer größeren Untersuchung, in der sich auch ausführliche Literaturhinweise finden, nach, daß vor allem die Nachbehandlung der Schwefelfärbungen mit Kupfer- und Eisensalzen die Festigkeit der Baumwollfaser herabsetzt. Auch nicht nachbehandelte Färbungen nehmen an Festigkeit ab. Nachchromieren erweist sich dagegen im allgemeinen als unschädlich.

¹³⁾ Ependahl, Über die Schwächung der Baumwollgarne beim Färben mit Schwefelfarben, Färber-Ztg. (Lehne) 22, 44, 64, 100, 126, 145, 166 ff [1911]; Angew. Chem. 24, 1294 [1911].

Als Ursache der Faserschwächung wird die Bildung von freier Schwefelsäure auf der Faser angesehen, sei es aus dem Schwefelfarbstoff selbst oder aus molekularem Schwefel, der sich beim Färbevorgang bildete und beim Nachwaschen nicht entfernt wurde. Die Schwefelsäurebildung soll auch durch katalytische Wirkung der zur Nachbehandlung gebrauchten Metallsalze erheblich begünstigt werden. Ependahl empfiehlt daher zur Vermeidung dieser Schädigungen eine alkalische Avivage oder die Nachbehandlung mit essigsaurer Natron.

Ein wesentlich anderer Standpunkt ist in dem D. R. P. 206 567 der Höchster Farbwerke^{13a)} begründet, nach dem gerade die Nachbehandlung mit Kupfer- oder Eisensalzen die oft nachträglich eintretende Faserschwächung bei Färbungen mit Dithioalkylthioindigo aufheben soll. Die Faserschwächung beruht hier auf Entstehung von Schwefelsäure auf der Faser infolge von Abspaltung und Oxydation der Thioalkylgruppen des Farbstoffs.

Die Ansicht, daß auf Anwesenheit freier Schwefelsäure die Faserschwächung bei Schwefelfärbungen zurückzuführen sei, wird auch von Léon Monin¹⁴⁾ vertreten.

Zänker und Weyrich¹⁵⁾ haben diese Frage besonders für Schwefelschwarz näher untersucht und kommen zum gleichen Ergebnis.

Es wäre unseres Erachtens wünschenswert, wenn diese Untersuchungen auch auf die feldgrauen Schwefelfärbungen und auf fertige Gewebe ausgedehnt würden, die nach der Vorschrift des Bekl.-Beschaffungsamtes mit Chromkali und Kupfersulfat nachbehandelt werden müssen. Allerdings dürfte bei diesen Sommerstoffen durch das nachherige Klotzen mit basischem Tonerdeformiat oder -acetat die angeblich schädigende Wirkung des Kupfersalzes wohl in gewissem Grade aufgehoben werden.

Über das Imprägnieren als Ursache von Faserschwächungen liegt eine neuere Arbeit von C. Bochtein¹⁶⁾ vor, welche die Diskussion über die Notwendigkeit des Verbotes von schwefelsaurer Tonerde oder von Alaun auf Grund eines gehender Untersuchungen zuungunsten der Tonerdesulfate entscheidet.

Bochtein findet, daß beim Klotzen von ungefärbten Baumwollgarnen mit Lösungen von basischem Tonerdesulfat von $\frac{1}{2}$ Bé. und nachherigem Trocknen bei 30° die Festigkeit schon um 9,6% herabgesetzt wird, bei 3° Bé. um 18% und bei 6 grädigen Lösungen um die Hälfte; ebenso wird die Dehnbarkeit erheblich verringert. Bei einer gleichen Behandlung mit 13° starker basischer ameisensaurer Tonerde-Lösung bleiben dagegen Festigkeit und Dehnbarkeit unverändert, obgleich diese Konzentration das Dreifache der vorschriftsmäßigen Imprägnierflotte beträgt. Schwefelfärbige Garne verloren beim Behandeln mit $\frac{1}{2}$ grädiger basischer Tonerdesulfatlösung 16%, bei 6° Bé. sogar die Hälfte der Festigkeit, während auch hier Formiatlösungen von 13° Bé. irgendwelche Faserschwächung nicht hervorriefen.

Nach Bochtein ist auch eine Faserschwächung in Baumwolle zu erwarten. Ebenso soll die Anwesenheit von neutralem Natriumsulfat im Appret die Wasserdichtigkeit herabsetzen, da das leicht lösliche Sulfat durch die Appreturschicht hindurch als Feuchtigkeitsmittler wirkt. Mit Zugabe von Glaubersalz hergestellte Imprägnierungen waren nach Angabe des Verfassers stets viel durchlässiger für Wasser als die mit reinem basischen Aluminiumformiat wasserdicht gemachten Stoffe.

Das ungünstige Ergebnis der oben von uns mitgeteilten Zerreißversuche legte uns die Vermutung nahe, daß die großen Schwankungen in der Festigkeit der Stoffe wohl in erster Linie auf unvorsichtiges oder fehlerhaftes Imprägnieren zurückzuführen seien; Aufschluß hierüber konnte uns die Analyse der betreffenden Stoffproben geben, welche daher ausgeführt wurden.

^{13a)} Angew. Chem. 22, 609 [1909].

¹⁴⁾ Léon Monin, Über das Vorkommen freier Schwefelsäure in mit Schwefelfarben gefärbten Textilwaren, Rev. gén. mat. col. 65 [1911]; Färber-Ztg. (Lehne) 23, 362 [1912].

¹⁵⁾ Dr. W. Zänker und Weyrich, Beiträge z. Beurteil. d. Haltbar. u. Lagerechtheit v. Schwefelschwarzfärbungen, Färber-Ztg. (Lehne) 24, 479 [1913].

¹⁶⁾ C. Bochtein, Wasserdichte Baumwollstoffe, Färber-Ztg. (Lehne) 26, 306 [1915].

Es ist klar, daß, wenn die Umsetzung des Alauns oder der schwefelsauren Tonerde mit ameisen- oder essigsaurer Kalk nicht im stöchiometrischen Verhältnis erfolgt, also wenn beispielsweise mit einem Überschuß von Tonerdesalz gearbeitet wird, Tonerdesulfat gelöst zurück bleibt. Letzteres kann dann beim Imprägnieren, besonders wenn heiß getrocknet wird, wie es z. B. die Vorschrift der Militärverwaltung empfiehlt, und wenn nicht genügend Seife zum Neutralisieren der Schwefelsäure vorhanden ist, schwächend auf die Haltbarkeit des Stoffes wirken, ja die hydrolytisch abgespaltene Schwefelsäure kann unter gewissen Umständen die Faser direkt carbonisieren.

In der Tat lieferten die Stoffe mit geringen Festigkeitszahlen höhere Sulfatprozente als diejenigen, welche die vorgeschriebene Festigkeit erreichten.

Für die Analyse der Stoffe wurde nach verschiedenen Versuchen am zweckmäßigsten der folgende Weg gefunden.

10 g Baumwollstoff werden in einer Quarzschale gut verascht und die Asche zur vollständigen Oxydation des Schwefels zweimal mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft. Die Nitrate werden durch zweimaliges Abdampfen mit konzentrierter Salzsäure in Chloride übergeführt und das Chromat mit Salzsäure und Alkohol zu Chromchlorid reduziert. Nach dem Eindampfen nimmt man den Rückstand mit Wasser auf, säuert schwach mit Salzsäure an und filtriert vom ungelösten Rückstand. In der Lösung werden Cr, Al und Fe mit Ammoniak gefällt und durch Filtrieren getrennt. Im Filtrat fällt man die Schwefelsäure mit Bariumchlorid.

Die Hydroxyde der dreiwertigen Metalle werden dann auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale mit 5 ccm 10%iger Kalilauge erwärmt und nach und nach mit Bromwasser versetzt, bis die Oxydation des Chroms vollzogen ist, wozu etwa 25—30 ccm Bromwasser erforderlich sind. Eisen und Kupfer fallen als Oxyde aus und werden filtriert.

Im Filtrat werden Chrom und Aluminium durch Fällen mit Ammoniak getrennt. Chrom wird nochmals reduziert und ebenfalls als Oxyd bestimmt.

Der Niederschlag, der Kupfer und Eisen enthält, wird in Salzsäure aufgenommen und das Eisen mit überschüssigem Ammoniak gefällt, während Kupferoxyd wieder in Lösung geht. Zur Bestimmung des Kupfers vereinigt man die Filtrate vom Eisenoxyd und Bariumsulfat und fällt nach dem Ansäuern mit Salzsäure das Kupfer als Sulfid.

Die Ergebnisse der Analyse seien in folgender Tabelle wiedergegeben.

Gefundene Werte	1. Rockstoff (Tab. S. 95, Nr. 17)	2. Rockstoff (Tab. S. 95, Nr. 7)	3. Hosenstoff (Tab. S. 95, Nr. 2)	4. Hosenstoff (Tab. S. 95, Nr. 9)
Zugfestigkeit in kg Kette Schuß	88 92	65,5 66	137,5 139	108 95
BaSO ₄ in g	I: 0,0585 II: 0,0593	0,0708	I: 0,0584 II: 0,0595	I: 0,0774 II: 0,0753
Al ₂ O ₃ in g	II: 0,0581	0,0735	I: 0,0385 II: 0,0353	II: 0,1459
Cr ₂ O ₃ in g	II: 0,0124	0,0292	Spuren	II: 0,0077
Fe ₂ O ₃ in g	II: 0,0047	0,0072	II: 0,0036	II: 0,0136
CuO in g	Spuren, nicht quant. bestimmt	wie 1	II: 0,0093	II: 0,0030
unlös. Rückstand	II: 0,0082	nicht quant. bestimmt	II: 0,0092	II: 0,0060

Zur Bestimmung der auswaschbaren freien Schwefelsäure sowie der löslichen Sulfate wurden je 10 g Stoff der Proben 1 und 2 viermal mit etwa 500 ccm destilliertem Wasser bei Siedetemperatur ausgelaugt und die filtrierte Lösung auf 10—20 ccm eingedampft.

Es ergaben:

Nr. 1: 0,0147 g BaSO₄
Nr. 2: 0,0590 g BaSO₄

Die Lösung von 1 reagierte schwach lackmussauer, freie Mineralsäure war nicht nachweisbar. Dagegen reagierte Lösung 2 deutlich sauer gegen Kongopapier. Hier war also auch freie Schwefelsäure auf der Faser vorhanden gewesen.

Aus den Analysenzahlen geht also hervor, daß die geringe Festigkeit der untersuchten Proben wohl auf den Gehalt an Schwefelsäure oder an hydrolysierbaren Sulfaten zurückzuführen ist. Bei den Sulfatzahlen der Tabelle ist außerdem natürlich zu berücksichtigen, daß hierin auch die aus dem Schwefelfarbstoff durch Oxydation entstandene Schwefelsäure enthalten ist, und daß ein Teil der Schwefelsäure, falls sie als Sulfat eines der 3wertigen Metalle vorliegt, beim Erhitzen abgespalten wird und verdampft.

Betrachtet man die gefundenen Werte für Al₂O₃, so deutet ein auffallend hoher Gehalt an Tonerde und Schwefelsäure jedenfalls auf die Anwesenheit von Tonerdesulfat, also auf unvorschriftsmäßiges Imprägnieren hin. Das dürfte bei Stoff Nr. 4 der Tabelle zutreffend sein, der im Vergleich zu den anderen Proben besonders hohe Zahlen für Tonerde und Sulfat aufweist. Damit ist bewiesen, daß das Verbot der Militärverwaltung für Tonerdesulfat und Alaun zum Wasserdicht machen zu vollem Recht besteht.

Wir sind somit zu demselben Ergebnis gekommen, welches Bochler¹⁷⁾ auf einem anderen experimentellen Weg erreichte.

Dass die Nachbehandlung mit Kupfersalzen besonders schädigend sein soll, wie Eppendorf¹⁸⁾ fand, ist nach unseren Analysenzahlen nicht ohne weiteres anzunehmen; denn gerade der widerstandsfähigste Stoff hatte den höchsten Kupfergehalt. Das würde auch mit dem weiter oben erwähnten Patent der Höchster Farbwerke gut übereinstimmen. Es handelt sich auch nur um äußerst geringe Mengen Kupfersalz, und es ist fraglich, ob sich dessen angeblich katalytische Wirkung in diesem Falle in so verhängnisvoller Weise für die Festigkeit an Stoffe äußern würde. Auch der Gehalt an Chromsalzen ist wohl nicht allein für die Faserschwächung verantwortlich zu machen, wenn auch die Stoffprobe, welche die geringste Festigkeit aufwies, den höchsten Chromgehalt zeigte.

Der geringe Gehalt an Eisen, von dem die schwächeren Stoffe merkwürdigerweise die höchsten Zahlen geben, ist wohl aus den Färbe- und Imprägnierapparaten herausgelöst und so dem Gewebe als Verunreinigung einverlebt.

Erschöpfenden Aufschluß über den Einfluß der Nachbehandlung auf die Haltbarkeit der Faser dürften weitere praktische Versuche mit Geweben ergeben, wie sie Eppendorf schon früher mit Garnen angestellt hat.

Wasch- und Schweißechtheit wurden im allgemeinen in dem verlangten Grade von den Schwefelfärbungen erreicht. So bestanden die untersuchten Sommerstoffe die vorgeschriebenen, allerdings verhältnismäßig schwachen Proben auf Wasch- und Schweißechtheit recht gut. Bei schärferen Proben treten jedoch erhebliche Echtheitsunterschiede zugunsten der Indanthrenfärbungen hervor. Ganz besonders zeigt sich die Überlegenheit der Indanthrenfärbungen bei Wetter- und Trageechtheitsversuchen.

So lag uns ein sehr interessanter Trageechtheitsversuch von Schwefelfärbung und Indanthrenfärbung vor. Es waren feldgraue Stoffe, die mit Schwefelfarben und Indanthrenfarben ausgefärbt waren, gemeinsam zu einer Hose verarbeitet und längere Zeit von einem Arbeiter im Freien getragen. Nach dreimaliger Wäsche war die Hälfte der Hose, die mit Schwefelfarben gefärbt war, gänzlich verschossen sowohl im Ton wie in der Farbtiefe. Die andere indanthrenfarbige Hälfte unterschied sich nur unwesentlich von der ursprünglichen Färbung. Der originelle und doch praktische Trageechtheitsversuch stellte gleichzeitig eine gute Probe für Licht-, Wetter-, Schweiß- und Waschechtheit dar.

Als ein nicht zu gering zu veranschlagender Vorzug der Küpenfärbung darf auch das Wegfallen der Nachbehand-

¹⁷⁾ Färber-Ztg. (Lehne) 26, 306 [1915].

¹⁸⁾ Färber-Ztg. (Lehne) 22, 44, 64, 100, 126, 145, 166 ff. [1911]; Angew. Chem. 24, 1294 [1911].

lung mit Metallsalzen angesehen werden, die bei Schwefelfärbungen zum Erreichen einer einigermaßen brauchbaren Lichtechntheit unerlässlich ist.

Die überlegene Echtheit der Indanthren- und der echten Küpenfarben gegenüber den Schwefelfarben ist erwiesen. Ihre Färbung ist durch die mitgeteilten Reaktionen, besonders durch die Lösung in Phenol, unter sich und von den Schwefelfarben leicht zu unterscheiden. Wenn sich auch unter den verschiedenen Schwefelfärbungen nach längerem Aushang keine erheblichen Unterschiede im Grade der Lichtechntheit ergaben, worüber später berichtet wird, so versuchten wir dennoch, auch für diese Farbstoffe charakteristische Reaktionen aufzufinden, wie wir es schon früher bei unseren Untersuchungen feldgrauer Tuche¹⁹⁾ mit Erfolg getan hatten.

Leider führten hier die Untersuchungen nicht immer zum gewünschten Ziel. Die Schwefelfeldgrau, von denen uns eine große Anzahl Substanz- und Färbungsproben von den Fabriken überlassen wurden, erwiesen sich sämtlich als Gemische verschiedener Schwefelfarbstoffe, was eine Unterscheidung sehr erschwerte.

Die Farbe ihrer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure, in Substanz oder auf der Faser ausgefärbt, zeigte ein kaum unterscheidbares Olivbraun. Nur ein Schwefelgrau („Schwefelfeldgrau R T“) gab eine ausgesprochen grün gefärbte Lösung, die stets deutlich von den übrigen zu unterscheiden war. Die große Ähnlichkeit in den Lösungsfarben ist leicht verständlich, da die Schwefelfarbstoffe im Gegensatz zu den Chromierfarbstoffen sich chemisch ja nur geringfügig unterscheiden. Außerdem sind die einzelnen Schwefelfarbstoffe fast nie chemisch einheitliche Körper, und selbst ihre Konstitution ist zum Teil noch völlig ungeklärt.

Im allgemeinen darf man wohl sagen, daß für militärische Zwecke zum Färben der baumwollenen Oberkleidung das Indanthren und andere echte Küpenfarbstoffe zu empfehlen sind, die auf dem Gebiete der Baumwollenechtfärberei wohl die gleiche Stellung einzunehmen berufen erscheinen, wie in der Wollechtfärberei die indigoide Farbstoffe. Jedenfalls erweisen sich bis jetzt diese Färbungen an Trageechtheit allen anderen überlegen, ja sie sind — besonders das Indanthren — praktisch unverwüstlich.

Trotz des viel höheren Preises, der zurzeit den der Schwefelfarben ganz erheblich übersteigt, und trotz der etwas teureren Färbemethode dürfte für die Zwecke einer feldgrauen Sommerbekleidung die Verwendung der Küpenfarben wirtschaftlicher sein. Dagegen kommen die billigen Schwefelfarben, die sich im allgemeinen durch sehr gute Wasch- und Säureechtheit auszeichnen, für solche billigeren baumwollenen Stoffe in Frage, die dem Licht weniger ausgesetzt sind, also in erster Linie für Futterstoffe.

Nach vorstehenden Untersuchungen kann man die Art der Färbung der feldgrauen Sommerstoffe insoweit auf chemischem Wege unterscheiden, als die Indanthrenfarben leicht neben den anderen Küpenfarben und Schwefelfarben zu erkennen sind, letztere sind mit wenigen Ausnahmen nicht näher hinsichtlich ihrer Herkunft festzustellen.

Auf mikroskopischem Wege konnten keine bemerkenswerten Ergebnisse wie bei den feldgrauen Tuchen erzielt werden²⁰⁾. Dagegen hat die physikalische Methode der Prüfung auf Zugfestigkeit und Dehnbarkeit der Stoffe ein unerwartetes Resultat ergeben.

Die infolgedessen vorgenommene eingehende chemische Untersuchung bestätigte unsere Vermutung, daß die Mängel in der Festigkeit der Stoffe auf fehlerhaftes Imprägnieren zurückzuführen sind. Beim Wasserdichten der Stoffe ist daher nur sulfatfreie essigsäure oder ameisensaure Tonerde zulässig; denn die Anwesenheit von Schwefelsäure oder von Sulfaten, selbst in geringen Mengen, schwächt unter den Bedingungen, wie sie

beim Imprägnieren herrschen, die Faser beträchtlich.

Allen Fabriken, die uns das für unsere Untersuchungen notwendige Material in Form von Substanzproben und Mustern zur Verfügung stellten, sei an dieser Stelle unser verbindlichster Dank ausgesprochen, desgleichen Herrn Verwalter Moser vom Bekleidungsamt der Stadt Stuttgart für die Überlassung des Schopferschen Festigkeitsprüfers und die dabei gegebene sachkundige Anleitung.

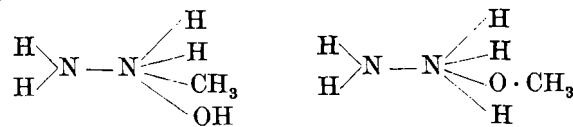
[A. 12.]

Experimentelle anorganische Chemie und Elektrochemie im Jahre 1915.

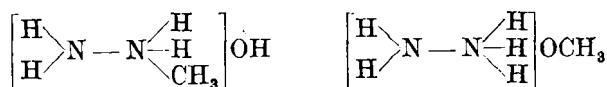
Von A. GUTBIER.

(Fortsetzung von S. 76.)

Aus den Untersuchungen, welche W. Schlenk in Gemeinschaft mit Th. Weichselfelder⁸⁵⁾ über das Hydrazin ausgeführt hat, sind folgende Ergebnisse hervorzuheben. Das nach dem Verfahren von F. Raschig⁸⁶⁾ dargestellte freie Hydrazin ist zwar für fast alle Zwecke hinreichend rein, aber nicht absolut frei von Hydrazinhydrat. Um es hydratfrei zu bekommen, läßt man es unter volkommenem sauerstoff- und kohlendioxydfreiem Stickstoff mit Natrium in Berührung kommen, wobei die Spur von vorhandenem Wasser vollständig gebunden wird, und destilliert es hierauf unter Anwendung einer geeigneten Apparatur in der Luftleere ab. Trägt man in dieses absolut wasserfreie Hydrazin unter Stickstoff Natrium ein, so überzieht sich das Metall mit einer dünnen, tiefblauen Schicht, vermutlich aus Natriumhydrazonium bestehend; beim Umschütteln verschwindet diese blaue Substanz, und die Flüssigkeit nimmt eine hellgelbe Farbe an. Die blaue Farbe tritt dann wieder von neuem auf, und das Metall verschwindet nach und nach unter Bildung einer klaren, gelben Lösung, wobei sich Ammoniak bildet, während eine Entwicklung von Wasserstoff nur in geringem Maße eintritt. Wird schließlich unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln das überschüssige Hydrazin abdestilliert, so hinterbleibt eine blättrig krystallinische, glänzende Masse, welche Mononatriumhydrazid, $\text{NH}_2 \cdot \text{NHNa}$, darstellt und bei der Einwirkung von Luftsauerstoff, von Feuchtigkeit, sowie von Alkohol mit äußerster Heftigkeit explodiert, sich aber gefahrlos dadurch zersetzen läßt, daß man die feste Substanz unter Stickstoff mit viel Benzol übergießt und ganz allmählich alkoholhaltiges Benzol hinzufügt. — Beim Vermischen von Hydrazin mit Methylalkohol tritt, vermutlich infolge Bildung eines dem Hydrazinhydrat entsprechenden Alkoholats eine ziemlich starke Erwärmung ein. Die Bindung zwischen dem Alkohol und dem Hydrazin ist weniger fest als die zwischen Hydrazin und Wasser im Hydrazinhydrat, weshalb auch bei der Destillation des Alkoholates keine einheitliche Flüssigkeit übergeht, sondern ein konstantes Ansteigen des Siedepunktes erfolgt. Daß wenigstens bei tiefen Temperaturen ein chemisches Individuum vorliegt, ergibt sich daraus, daß man beim Abkühlen eines in ein Rohr eingeschlossenen Gemisches von Hydrazin und Methylalkohol mittels fester Kohlensäure einheitliche Nadeln erhält, die bei Zimmertemperatur wieder schmelzen. Das so erhaltene Hydrazinalkoholat ist isomer mit dem Hydrat des Methylhydrazins, wie es die folgenden Formeln zum Ausdruck bringen:



oder bei der Formulierung nach Werner:



⁸⁵⁾ Ber. 48, 669 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 1150.

⁸⁶⁾ Ber. 43, 1927 [1910].

¹⁹⁾ Angew. Chem. 28, I, 460—463 [1915].

²⁰⁾ Vgl. Seel, Über die Haltbarkeit feldgrauer Tuche, Angew. Chem. 28, I, 412—416 u. 428—431 [1915]. — Seel u. Sander, Chemische u. mikroskop. Untersuchungen feldgrauer Tuche, Angew. Chem. 28, I, 457—463 [1915].