

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 325—332

Aufsatzteil

22. August 1916

## Beiträge zur Kenntnis militärischer Ausrüstungsgegenstände\*).

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

Eingeg. 8./6. 1916.

### IV. Chemische und mikroskopische Untersuchungen von Kriegsleder.

Neben Ausrüstungsstücken aus feldgrauen Stoffen<sup>1)</sup> waren auch wiederholt solche aus Leder Gegenstand allgemeiner Prüfung und eingehender Untersuchung.

Da der eine von uns gezwungen ist, die Untersuchungen zu unterbrechen, sollen einige der bisherigen Ergebnisse jetzt schon veröffentlicht werden, da dieselben nicht nur für militärische Ämter, sondern auch für weitere Kreise der Lederhersteller von Interesse sein dürften, besonders mit Rücksicht auf die seit Ausbruch des Krieges mehr und mehr in Aufnahme gekommenen neuen Gerbstoffe und Gerbmethode.

Obgleich die Gerberei, wie u. a. Fahrion<sup>2)</sup> in anschaulicher Weise geschildert hat, zu den ältesten Gewerben gehört, ist sie nach jahrhundertelanger, rein empirischer Behandlung erst in jüngerer Zeit wissenschaftlich chemischer Forschung erschlossen worden. Dementsprechend sind auch die Fortschritte, und man darf mit Stiasny<sup>3)</sup> wohl annehmen, daß die Fortschritte in der Lederindustrie in den nächsten 50—100 Jahren größer sein werden, als in den letzten 1000 Jahren.

Dem Gerber fehlt es heute nicht mehr an Stoffen und Verfahren, um nahezu für jeden Spezialfall eine besondere Ware mit entsprechenden Eigenschaften herzustellen. Wenn auch die Gerbereichemie — eben wegen ihrer verhältnismäßig jungen Entwicklung — das Problem der Synthese natürlicher Gerbstoffe praktisch noch nicht lösen konnte, so bedeutet doch die Entdeckung des ersten brauchbaren künstlichen Gerbstoffs, der als Neradol heute in vielen größeren Gerbereien angewendet wird, einen erheblichen Fortschritt. Besonders durch den jetzigen Krieg gewann das Neradol eine ungeahnte wirtschaftliche Bedeutung. Ohne Neradol hätte der große Bedarf unseres Heeres an Leder wohl nicht in so glatter Weise gedeckt werden können. Neuerdings ist auch amtlich gestattet worden, einen Teil des Militärleders unter Verwendung von Neradol herzustellen.

Abgesehen von seinen guten gerberischen Eigenschaften soll das Neradol auch die wasserunlöslichen Anteile der Gerbmateriale (Phlobaphene usw.) löslich machen<sup>4)</sup>, so daß es an sich schon ein gutes Streckungsmittel für die durch den Krieg beschränkten natürlichen Gerbstoffvorräte bedeuten würde. Nach Grasser<sup>5)</sup> werden dadurch bis zu 26,6% Gerbstoff gewonnen. Eine eingehende Würdigung und ausführliche Beschreibung der Anwendungsweise des Neradols finden wir in einer neueren Arbeit von

Päßler<sup>6)</sup>, auf die hier besonders hingewiesen sei. Nach Päßler sind bei sachgemäßer Anwendung des Neradols nur gute Erfahrungen gemacht worden. Dieses eine Beispiel gewährt allein schon hoffnungsvolle Ausblicke auf die zukünftige Entwicklung der Lederindustrie.

Ferner sei hier kurz auf die Bedeutung der vervollkommenen Untersuchungsmethoden der Rohstoffe und des Leders hingewiesen. Während bis vor nicht zu langer Zeit kaum andere Verfahren als rohe Sinnesprüfungen in Frage kamen, die von reinen Empirikern vorgenommen wurden, verfügen viele größere Lederfabriken heute über modern eingerichtete Laboratorien, in denen wissenschaftlich geschulte Kräfte die analytischen Fortschritte und Erfahrungen erproben und anwenden. Durch die wissenschaftliche Kontrolle des Fabrikationsganges wird infolgedessen eine bessere Ausnutzung aller Rohstoffe erzielt und damit die Leistungsfähigkeit des Betriebes bedeutend erhöht.

Unsere Untersuchungen richteten sich vorerst nach zwei Hauptgesichtspunkten, die für das Militärbekleidungswesen in erster Linie in Frage kommen.

Die Bekl. D.<sup>7)</sup> verlangt von den Lederlieferungen in erster Linie eine tadellose Durchgerbung und macht bei der Abnahme den zu zahlenden Preis von der Güte und dem Grade der Durchgerbung abhängig. Ebenso wird die Abwesenheit freier Schwefelsäure verlangt, da diese die Haltbarkeit des Leders stark beeinträchtigt. Dann ist für das Sohlen- und Oberleder der Fußbekleidung, sowie für die Fahlder Grubengerbung mit vorwiegend Eichenlohe vorgeschrieben.

Die letztere Forderung ist natürlich durch die inzwischen eingetretenen Kriegsverhältnisse mehr oder weniger unhaltbar geworden, und so werden heute auch Waren, die mit Gerbextrakten verschiedener Herkunft oder unter Zusatz von künstlichen Gerbstoffen gegerbt sind, abgenommen.

Es lag nun nahe, diese verschiedenen Lederproben einmal auf ihre Brauchbarkeit hin zu vergleichen und insbesondere festzustellen, ob und wie weit die Mitverwendung von Neradol die Eigenschaft des Leders zu beeinflussen vermag. Zu diesem Zwecke mußte zum Teil nach neuen Untersuchungsmethoden gefahndet werden; denn bisher war der Nachweis von künstlichen Gerbstoffen in Mischung mit natürlichen Gerbstoffen, zumal im Leder selbst, außerordentlich schwierig, wenn nicht ganz unmöglich<sup>8)</sup>.

An der Hand von Mustern, die uns von Kriegsbekleidungsämtern, Ersatztruppenteilen, Lederfabriken und auch als Kriegsbeutestücke zuzingen, konnten wir einige neue Reaktionen erproben, die wir für den Nachweis von Neradol mit diesem selbst ausgearbeitet hatten. Über diese Reaktionen soll im folgenden berichtet werden, während die Ergebnisse der mit diesen Reaktionen an den oben erwähnten Kriegslederproben angestellten Versuche nach Abschluß der diesbezüglichen Untersuchungen mit anderen Prüfungen des Leders mitgeteilt werden sollen.

#### 1. Der Nachweis künstlicher Gerbstoffe im Leder.

Von künstlichen Gerbstoffen kommt hauptsächlich das Neradol in Betracht, das ein Kondensationsprodukt sulfierter Phenole mit Formaldehyd darstellt. Am gebräuchlichsten sind wohl die beiden Marken Neradol D und Neradol ND. Während das erstere in seinen Reaktionen noch aus-

<sup>6)</sup> Päßler, Über die Anwendung und Bedeutung künstlicher Gerbstoffe. Chem. Industrie 39, 15—20 [1916]; Angew. Chem. 29, II, 219 [1916].

<sup>7)</sup> Vgl. Beilage 6 IV, 204ff. der Dienstanzweisung für die Bekleidungsämter. Berlin 1904.

<sup>8)</sup> Vgl. Lauffmann, Kunststoffe 5, 205—207 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 156 [1916].

\*). Veröffentlichung genehmigt vom Stellvert. Generalkommando des XIII. A.-K.

<sup>1)</sup> Seel, Über die Bekleidungsstoffe und Ausrüstungsstücke der Truppen. Veröffentl. d. Mil.-San.-Wesens 1914, Heft 62, 103ff.; Angew. Chem. 28, I, 412 u. 428ff.; 28, I, 457ff [1915]; 29, I, 92ff. 29, I, 125ff. [1916].

<sup>2)</sup> Fahrion, Neuere Gerbmethode und Gerbetheorien. Braunschweig 1915. Vgl. Angew. Chem. 27, I, 457ff. [1914]; 28, I, 257ff., 268ff., 279ff. [1915].

<sup>3)</sup> Zitiert nach Fahrion.

<sup>4)</sup> Patentanmeldung B. 69 168, Kl. 28a vom 11./10. 1912; Angew. Chem. 27, II, 103 [1914].

<sup>5)</sup> G. Grasser, Die Phlobaphene lösende Eigenschaft des Neradol D. Collegium 1913, 478ff.; Angew. Chem. 27, II, 343 [1914].

gesprochenen Phenolcharakter zeigt, verhält sich das letztere in dieser Hinsicht völlig abweichend. Es handelt sich hier um ein Kondensationsprodukt der Naphtalin- $\beta$ -sulfosäure mit Formaldehyd, bei dem natürlich die phenolischen Hydroxylgruppen fehlen. Dagegen fanden wir, daß beim Behandeln solcher Lösungen mit Oxydationsmitteln ein dem Neradol D ähnlicher Phenolcharakter auftritt, vermutlich durch Einführung von Hydroxylgruppen.

Für das Neradol D ist bereits eine Anzahl Reaktionen bekannt, die zum Teil auf dessen phenolartigen Eigenschaften beruhen. Hierzu gehört die Blaufärbung mit Eisensalzlösungen, welche in ähnlicher Weise auch die Pyrogallolgerbstoffe geben. Diese Färbung, am besten mit 10%igen Lösungen von Eisenammoniakalaun, ist jedoch nicht sehr empfindlich und bei Anwesenheit anderer Gerbstoffe auch nicht eindeutig.

W. Appellius und R. Schmidt<sup>9)</sup> fanden im Cinchoninsulfat ein brauchbares Reagens zur Unterscheidung von Pflanzengerbstoffen und Neradol D. Letzteres gibt bei Gegenwart von Salzsäure im Gegensatz zu den meisten pflanzlichen Gerbstoffen unlösliche Niederschläge mit Cinchoninsulfat. Die Fällung tritt jedoch auch mit Sulficelluloseextrakt ein. Das gleiche ist auch von der Procter-Hirstschen Reaktion mit salzsaurem Anilin zu sagen. Außerdem sind diese Reaktionen bei so geringen Konzentrationen, in welchen das zum Angerben oder zum Bleichen verwendete Neradol in Lederextrakten neben anderen Gerbstoffen vorliegt, nicht empfindlich genug.

Ein biologischer Nachweis von Neradol D ist von K. Robert<sup>10)</sup> angegeben, dürfte für praktische Zwecke aber kaum in Frage kommen, so interessant und originell diese Methode auch ist. Derselbe Autor gibt noch eine empfindliche Reaktion mit Ferricyankalium an, das nicht zu verdünnte Neradol D-Lösungen grün färbt. Versetzt man die grüne Lösung jedoch mit Alkali, so schlägt die Farbe nach Kirschrot um. Diese Reaktion tritt noch bei 0,2%igen Neradol-Lösungen auf. Bei Spuren von Neradol D sowie bei Neradol ND überhaupt versagt jedoch die Reaktion, desgleichen tritt bei Gerbstoffgemischen die Farbe nie charakteristisch auf.

Ebenso verhält es sich mit der p-Nitranilinreaktion, die auch R. Lauffmann<sup>11)</sup> zum Nachweis von Neradol D empfiehlt.

Kuppelt man alkalische Neradol-Lösungen mit diazotiertem p-Nitranilin, so entsteht selbst bei ganz geringen Konzentrationen ein intensiv roter Azofarbstoff. Da manche Pflanzengerbstoffe ähnliche rote Farbstoffe geben, ist diese Reaktion bei Lederextrakten, die vorwiegend andere Gerbstoffe enthalten, nicht mehr eindeutig.

Noch empfindlicher ist nach unseren Beobachtungen diazotiertes Benzidin, das mit Neradol D alkalisch gekuppelt einen scharlachroten Farbstoff liefert, der sich in konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure mit blavioletter Farbe löst. Aber auch hier sind die durch Kuppelung mit pflanzlichen Gerbstoffen erhaltenen Farbstoffe einander ähnlich. So gibt z. B. Mangrove damit ebenfalls einen roten Farbstoff, der sich aber in konzentrierten Säuren karminrot löst. Mit Mimosa erhält man einen rotbraunen Farbstoff, der mit Säuren braunrote Lösungen bildet. Wegen des ähnlichen Tones sind diese Azofarbstoffe wenig geeignet, um in Gerbstoffmischungen das Neradol einwandfrei nachzuweisen.

Eine brauchbare Farbstoffreaktion, die selbst kleinste Mengen von Neradol D erkennen und eindeutig von den anderen Gerbstoffen unterscheiden läßt, fanden wir in der Oxyazoreaktion. Kombiniert man nämlich statt der bisher erwähnten Diazokörper diazotiertes p-Aminophenol mit Phenolen oder mit Neradol in alkalischer Lösung, so erhält man blaue Oxyazofarbstoffe, während mehrwertige Phenole, von denen sich auch die anderen pflanzlichen Gerbstoffe ableiten, sowie  $\beta$ -Naphthol hierbei rote Farbstoffe liefern. Die blauen Oxyazofarbstoffe schlagen mit Säuren

nach Rot um. Über die Art der Ausführung dieser Reaktion siehe weiter unten.

Das neuerdings neben Neradol D im Handel befindliche Neradol ND läßt sich mittels der oben genannten Reaktionen nicht nachweisen, da der Phenolcharakter bei diesem Körper natürlich fehlt. Behandelt man aber Neradol ND-Lösungen mit Oxydationsmitteln — wie wir fanden am besten mit Chlorlauge —, so nehmen sie ähnliche Phenoleigenschaften an, wie sie für das Neradol D typisch sind. Gleichzeitig tritt eine intensive Gelbfärbung auf, die beim Erwärmen noch zunimmt. Selbst stark verdünnte Lösungen geben noch eine deutliche Gelbfärbung, so daß diese Reaktion zum Nachweis von Neradol ND schon recht brauchbar ist.

Als beste Reaktion zum Nachweis selbst der kleinsten Mengen Neradol D und in Verbindung mit der Chlorreaktion auch für Neradol ND charakteristisch fanden wir die Indophenolreaktion. Nach dieser Methode kann man auch in Lederextrakten Spuren von Neradol, das zum Angerben oder zum Bleichen nach anderen Farbgängen gedient hatte, deutlich nachweisen. Nach unseren Erfahrungen versagten in solchen Fällen die bisher in der Literatur empfohlenen Identitätsreaktionen ohne Ausnahme.

Während der Nachweis von Neradol in Gerbbrühen auch in Mischung mit anderen Gerbstoffen verhältnismäßig leicht gelingt, hält dies bei fertigem Leder um so schwerer. Es ist deshalb notwendig, die Auszüge an Neradol anzureichern und die störenden Beimengungen nach Möglichkeit zu entfernen.

Hierfür gibt es verschiedene Wege. Am einfachsten erwies sich die Stiasnysche Formaldehydreaktion, bei welcher die meisten Pflanzengerbstoffe (ausgenommen z. B. Eichen- und Kastanienholzextrakt) ausgefällt werden. Wir stellten die Lederauszüge auf folgende Weise her.

20 g in kleine Würfel zerschnittenes Leder werden  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde mit 250 ccm Wasser gekocht. Von der heiß filtrierten Lösung werden 100 ccm mit etwa 20 ccm Formaldehyd-Salzsäure (aus gleichen Teilen 40%igem Formaldehyd, konzentrierter Salzsäure und destilliertem Wasser gemischt) unter Rückfluß etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht. Nach dem Erkalten filtriert man vom Niederschlag ab.

Das Filtrat wird entweder auf dem Wasserbad eingeeengt und nötigenfalls filtriert oder gegen destilliertes Wasser, das öfters gewechselt wird, dialysiert. Die Dialysate werden auf ein kleines Volumen eingedampft. Bei Anwesenheit von Neradol erhält man in beiden Fällen deutlich positive Reaktionen.

Auch mit Kalkwasser oder durch Versetzen des mit Ammoniak neutralisierten Extraktes mit Kalksalzen kann man eine Ausfällung der neben Neradol vorhandenen Gerbstoffe bewirken. Von dem dunkel gefärbten, gallertartigen Niederschlag wird abfiltriert und das meist dunkelbraune Filtrat auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen eingeeengt. Auch hier erhielten wir, wenn Gerbung mit Neradol vorlag, kräftige Neradolreaktionen.

(Schluß folgt.)

## Die Aufschließung von Feldspat zum Zwecke der technischen Kaligewinnung.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN u. Dipl.-Ing. FRITZ DRAISBACH.

(Mitteilung aus den Chemisch-technischen Instituten der Technischen Hochschulen zu Breslau und Darmstadt.)

(Schluß von S. 319.)

c) Versuche mit Salzsäure allein und mit Kalk und Salzsäure.

Tabelle 8.

Nr.	Angew. Substanz g	CaO g	trockne HCl	Zeit Std.	Temp. ° C.	KClO <sub>4</sub> gefunden g	K <sub>2</sub> O wasser- lös. %
1	5,000	—	„	3	650	0,485	20,0
2	2,2212	2,0	„	3	650	1,156	70,0

Der Versuch 1 zeigt, daß trockenes Salzsäuregas kein sehr wirksames Mittel zur Zerlegung des Feldspates ist, dagegen ist der Erfolg bei der Einwirkung von trockenem Salzsäure-

<sup>9)</sup> Collegium 1914, 597, 706; Angew. Chem. 27, II, 691 [1914] und 28, II, 315 [1915].

<sup>10)</sup> Ber. d. Pharm. Ges. 24, 470—495 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 156 [1915].

<sup>11)</sup> Kunststoffe 5, 205—207 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 156 [1916].

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 333—336

Aufsatzteil

29. August 1916

## Beiträge zur Kenntnis militärischer Ausrüstungsgegenstände.

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

(Schluß von S. 326.)

### Der Neradolnachweis.

Da die nachstehenden Reaktionen eine gewisse Übung erfordern, ist es zweckmäßig, sie zunächst mit verdünnten Neradollösungen und künstlichen Gemischen aus Neradol mit anderen Gerbstoffen anzustellen. Es empfiehlt sich auch, um eine gewisse Sicherheit zu erlangen, Vergleichsreaktionen mit Lederproben vorzunehmen, die nachweislich unter Mitwirkung von Neradol gegerbt sind.

Bei Lederextrakten, in denen das Neradol meist in äußerst geringen Konzentrationen vorhanden ist, ist die Reaktion oft erst nach einigen Stunden deutlich zu erkennen. Man halte sich daher genau an die nachstehenden Vorschriften.

### Oxyazoreaktion.

Die zum Kuppeln notwendige Diazolösung muß sehr vorsichtig hergestellt werden. Zu diesem Zwecke wird das p-Aminophenol bzw. dessen salzsaures Salz in etwas verdünnter Salzsäure gelöst, mit Eis versetzt und vorsichtig in der Kälte diazotiert, bis ein geringer Überschuß von salpetriger Säure nachzuweisen ist. Die Diazolösung muß stets in der Kälte unter Kühlung mit Eis aufbewahrt werden, da sie sich sehr leicht zersetzt.

Zum Neradol-D-Nachweis wird der zu untersuchende Lederauszug (etwa 5 ccm) mit überschüssigem Alkali und nach guter Abkühlung noch mit einigen Eisstückchen versetzt. Da die Kupplung leichter in alkoholisch-alkalischer Lösung erfolgt, wird zu dem alkalischen Auszug noch etwa die Hälfte des Volumens an Alkohol zugefügt. Nun werden 3—4 Tropfen Diazolösung hinzugegeben. Meist tritt hierbei schon die Blaufärbung deutlich ein. Anderenfalls wird mit Salzsäure angesäuert und mit Äther überschichtet. Nach kräftigem Durchschütteln wird die Ätherschicht abgehoben und mit Wasser unterschichtet. Wird nun zur Ätherprobe etwas Natronlauge zugefügt, so löst sich das gebildete Farbstoffsalz bei Anwesenheit von Neradol D mit schön grüner bis blaugrüner Farbe im Wasser. An der Berührungszone entsteht dabei ein dunkelblaugrüner Ring. Die anderen Gerbstoffe geben hierbei gelbe bis gelbgrüne Farbstofflösungen.

Die Diazolösung ist vor Ausführung obiger Reaktionen auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen. Wird mit alkalischer Phenollösung gekuppelt, so muß ein dunkelblauer Oxyazofarbstoff entstehen. Andernfalls ist nicht richtig diazotiert.

Neradol ND gibt die Oxyazoreaktion erst nach der Behandlung mit Chlorlauge. Der Lederauszug oder die Gerbstofflösung werden zu diesem Zwecke kurz mit einigen Tropfen Chlorlauge aufgekocht, rasch abgekühlt und mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Die Oxyazoreaktion wird dann in der oben beschriebenen Weise ausgeführt. Sie ist in dieser Form für Neradol ND ebenfalls äußerst empfindlich.

### Indophenolreaktion.

Diese Reaktion beruht auf der gemeinsamen Oxydation von p-Phenylendiaminen mit Phenolen in alkalischer Lösung. Auf diese Weise gelingt es, Phenole selbst in der geringsten Konzentration nachzuweisen. Geht man vom einfachen p-Phenylendiamin aus, so erhält man einen violetten Farbstoff. Noch schärfer ist die Reaktion bei Anwendung von Dimethyl-p-phenylendiamin, das einen intensiv blauen Farbstoff liefert. (Dimethyl-p-phenylendiamin

erhält man durch Reduzieren von Orange III [Methylorange, Helianthin, Tropäolin D] und Ausäthern des alkalisch gemachten Reduktionsproduktes. Beim Einleiten von trockener Salzsäure in die ätherische Lösung scheidet sich das „Dimethylsalz“ in farblosen Krystallen aus. Für die Neradolreaktionen genügt eine ganz verdünnte wässrige Lösung des Dimethylsalzes.) Um Neradol D in Lederproben nachzuweisen, stellt man zunächst in der oben beschriebenen Weise einen wässrigen Auszug aus der betreffenden Probe her. 5 ccm dieses Extraktes werden mit einem Tropfen Dimethylsalzlösung versetzt, die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und 1—2 Tropfen einer 5%igen Ferricyanalkiumlösung hinzugefügt. Bei Anwesenheit von Neradol tritt sogleich oder nach einiger Zeit Blaufärbung auf. Noch schärfer wird die Reaktion, wenn man nach dem Alkalisieren mit Alkohol überschichtet und dann mit Ferricyanalkium versetzt. Es bildet sich nach längerem Stehen eine blaue Zone, die bei weiterem Stehenlassen in den Alkohol übergeht. Selbst bei geringen Spuren von Neradol tritt, wenn die anderen Reaktionen versagen würden, die Indophenolreaktion noch deutlich ein.

Liegt Neradol ND vor, so ist der Lederauszug zunächst mit 3—4 Tropfen Chlorlauge (NaOCl) zu versetzen und kurze Zeit zu erwärmen, oder man läßt die Lösung mit 5—6 Tropfen Chlorlauge einige Zeit ohne zu erwärmen stehen. Dann wird die Lösung deutlich ammoniakalisch gemacht, mit 1—2 Tropfen Dimethylsalzlösung versetzt und mit Alkohol überschichtet. Meist tritt dann von selbst Blaufärbung ein, sicher aber nach Zusatz von 1—2 Tropfen Ferricyanalkiumlösung.

### 2. Der Nachweis der Durchgerbung auf mikroskopischem Wege.

Die Prüfung auf Durchgerbung geschieht in der Praxis meist durch makroskopische Beurteilung eines Lederschnittes.

Bei sehr schlechter Durchgerbung wird häufig schon ohne weiteres die unveränderte Blöße als heller gefärbter Streifen in der Mitte des Schnittes erkannt.

Zur genaueren Untersuchung dient die sogenannte Essigsäureprobe, die auch in der Bkl. D.<sup>12)</sup> vorgeschrieben ist. Bei dieser Prüfung mit 30%iger Essigsäure quillt die ungenügend gegerbte Hautzone auf und wird durchscheinend.

Fahrion<sup>13)</sup> empfiehlt die sog. Heißwasserprobe und führt als zahlenmäßigen Ausdruck für die Durchgerbung die Wasserbeständigkeit (W. B.) ein. Als Betriebskontrolle dürfte diese Methode besonders wertvoll sein.

Zur raschen Beurteilung der Durchgerbung werden auch Färbungen von Lederschnitten empfohlen. So erwähnt Grasser<sup>14)</sup> eine Färbung mit dem sauren Farbstoff Indigotine (Indigosulfosäure), wodurch nur die Blöße-partien blau gefärbt werden. Bei Neradol D-garem Leder führt er Eisenammoniakalaunlösung als Indicator an. Hiervon wird nur der durchgegerbte Teil intensiv blau gefärbt.

Auch bei G. Abt<sup>15)</sup> finden wir Hinweise auf das Färben von Haut- und Lederschnitten.

<sup>12)</sup> Dienstanw. f. d. Bekleidungsämter S. 206, Ziffer 3 [1904]. Vgl. auch G. Grasser, Handb. f. gerberei-chem. Laboratorien S. 357ff. Leipzig 1914.

<sup>13)</sup> Collegium 1908, 495; Chem.-Ztg. 32, 888—889 [1908]; Angew. Chem. 22, 697 [1909]; Grasser, Handbuch S. 359.

<sup>14)</sup> Grasser, ebenda S. 360.

<sup>15)</sup> Bll. soc. d'encour. 119, 646—666 [1913]; Angew. Chem. 27, II, 104 [1914]; Collegium 1914, 65, 130, 277; Angew. Chem. 27, II, 296, 736 [1914].

Der Chemismus solcher Färbungen, insbesondere von Kombinationsfärbungen wird in einer ausführlichen Arbeit von Dr. F. H u n d e s h a g e n<sup>16)</sup> erklärt. Nach H u n d e s h a g e n besitzen die verschiedenen Eiweißstoffe verschiedene Affinität zu Farbstoffen. Man kann daher mit Hilfe von Kombinationsfärbungen und durch besondere Behandlung der Färbungen die verschiedenen Eiweißstoffe farbenanalytisch differenzieren, was besonders für histologische Untersuchungen von Bedeutung ist. Wie uns Herr Dr. H u n d e s h a g e n mitteilt, hat er schon seit Jahren solche Kombinationsfärbungen mit sog. Triazidgemischen nach Ehrlich-Biondi, Heidenhain und Pappenheim bei Haut- und Lederschnitten mit bestem Erfolg angewandt.

Von der Erwägung ausgehend, daß zum Färben des gerbstoffhaltigen Leders basische Farbstoffe die meiste Aussicht auf Erfolg gewähren müßten, haben wir eine Reihe von Farbstoffen auf ihre Verwertbarkeit zum Färben von Lederschnitten näher untersucht und fanden diese Annahme bestätigt.

Basische Farbstoffe haben infolge des sauren Charakters der Gerbstoffe eine gesteigerte Affinität zur gegerbten Haut. Bei Schnitten von mangelhaft durchgegerbten Häuten wird daher nur der gegerbte Teil der Haut von basischen Farbstoffen echt angefärbt; dieser verhält sich also basophil. Die ungegerbte Blöße wird dagegen wegen ihres mehr

Resultate. Die Gerbung verhält sich zwar auch hier basophil, aber mit Alkohol wird der Farbstoff leicht wieder entzogen. Andere Farbstoffe wie z. B. Methylenblau färben Blöße und Gerbung in ähnlichem Ton an und sind daher zu selektiven Färbungen wenig geeignet.

Das Färben der Schnitte ist auch in der Praxis leicht und bequem auszuführen. Solche Präparate eignen sich in hervorragender Weise für demonstrative Zwecke. Ganz besonders prächtig erscheinen die gefärbten Schnitte bei mikroskopischer Betrachtung, wobei sich der Grad der Durchgerbung sehr anschaulich verfolgen läßt.

Durch die Essigsäureprobe werden die Fasern der Blöße, wie oben erwähnt, in ihrer Form verändert und geben unter dem Mikroskop deshalb abweichende Bilder. Die Färbemethode ist daher für mikroskopische Lederuntersuchungen entschieden vorzuziehen, da der Schnitt hierbei in seiner Form besser erhalten bleibt. Auch in der Gerberei dürfte das Mikroskop berufen sein, manche praktische und theoretische Frage über die Lederbildung der Lösung näher zu bringen, und es ist nur zu begrüßen, daß mikroskopische Untersuchungsmethoden in neuerer Zeit auch in der Gerberei mehr und mehr Eingang finden.

So kann man nach Jablonski<sup>17)</sup> durch mikroskopische Untersuchung der Lederoberfläche die einzelnen Teile eines Leders und auch Ledersorten voneinander unterscheiden.

Lfd. Nr.	Farbstoff	Farbstoffklasse	Färbung		Bemerkungen
			der Blöße	der Gerbung	
1	Malachitgrün . . . . .	basisch	—	grün	sehr deutlicher Unterschied
2	Brillantgrün . . . . .	"	—	"	" " "
3	Methylgrün . . . . .	"	—	"	" " "
4	Bismarckbraun . . . . .	"	—	braun	" " "
5	Rhodamin . . . . .	"	—	purpur	" " "
6	Eosin . . . . .	sauer	fuchsinrot	braunorange	deutlicher Unterschied
7	Patentblau . . . . .	"	blau	grün	" "
8	Alkaliblau . . . . .	"	"	olivbraun	" "
9	Brillantgrün + Eosin . . . . .	bas. + sauer (Doppelfärbung)	rot	dunkelgrün	sehr deutlicher Unterschied
10	Rhodamin + Patentblau . . . . .	"	hellblau	dunkelviolet	" " "

oxyphilen Charakters von vielen basischen Farbstoffen nicht echt gefärbt; der Farbstoff läßt sich in diesem Falle durch Auswaschen mit Wasser und Alkohol wieder vollständig entfernen.

Auch mit sauren Farbstoffen lassen sich gute Differenzierungen erhalten. Sie färben die Blöße echt gegen Alkohol an, und zwar in dem Ton, der dem betreffenden Farbstoff eigen ist, während die Gerbung meist in einem anderen Ton hervortritt und sich so deutlich von der unveränderten Haut unterscheidet.

Besonders schöne Resultate wurden mit Doppelfärbungen erhalten. Hierzu wird der Schnitt zweckmäßig zuerst mit basischen Farbstoffen angefärbt, gut mit Wasser und etwas Alkohol nachgewaschen und dann mit dem sauren Farbstoff überfärbt. Zum Schluß wird wieder gründlich mit Wasser und Alkohol nachgewaschen. Bei der Darstellung von Dauerpräparaten müssen die gefärbten Schnitte sorgfältig ausgewaschen werden, da manche Farbstoffe, besonders Eosin, beim Einbetten der Schnitte oft ein lästiges Nachbluten zeigen.

In vorstehender Tabelle sei eine kurze Übersicht über die besten Ergebnisse einer Anzahl von Färbeversuchen mit den verschiedenen Farbstoffen gegeben.

Weniger charakteristische Färbungen wurden mit Naphtholgelb S und Azosäureblau erhalten. Diese Farbstoffe haben zwar deutliche Affinität zur Blöße, die Färbung ist jedoch wenig echt. Auch manche basischen Farbstoffe wie z. B. Safranin und Methylviolet ergaben weniger gute

Zur Herstellung der feinen Schnitte, wie sie besonders für Färbereiversuche in Frage kommen, empfiehlt es sich, statt des Rasiermessers ein kräftiges Mikrotom zu benutzen, wie es bei histologischen Untersuchungen im Gebrauch ist. Auch der Freiburger Lederschneideapparat von Schröder-Päßler dürfte sich gut für diesen Zweck eignen. Unsere Präparate wurden entweder mit dem Rasiermesser aus angefeuchtetem Leder oder mittels Mikrotoms hergestellt.

Wie wir früher gezeigt haben<sup>18)</sup>, liegt es im Interesse der zweckmäßigsten und vollkommensten Ausrüstung unseres Heeres, daß sich die Prüfungs- und Abnahmevorschriften der militärischen Ämter den Fortschritten der Industrie anpassen, damit nur das Beste zur Verwendung gelangt. Für die feldgrauen Uniformstoffe steht eine große Anzahl von Prüfungsmethoden zur Verfügung, die diese Forderung verwirklichen können.

Anders bei den ledernen Ausrüstungsstücken. Hier werden u. E. die bestehenden Vorschriften nach dem Kriege einer weiteren Ausbildung und Ergänzung bedürfen. Aber auch für die Lederindustrie dürfte es von Vorteil sein, einwandfreie Methoden zu besitzen, welche es gestatten, jede Art von Gerbmateriale mit Sicherheit zu identifizieren. Einen Beitrag zur Lösung dieser Fragen sollen die vorstehenden Ausführungen darstellen.

Allen Ämtern und Fabriken, die uns das Material zu diesen Studien und Untersuchungen in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt haben, sei auch an dieser Stelle unser Dank ausgesprochen.

[A. 94.]

<sup>16)</sup> H u n d e s h a g e n, Zum Chemismus der Kombinationsfärbungen. Beiträge zur Kenntnis der Eiweißstoffe. Z. öf. Chem. 8, 221ff., 241ff. u. 261ff. [1902]; Chem. Zentralbl. 73, II, 751—754 [1902].

<sup>17)</sup> Nach Grassner, Handbuch S. 357.

<sup>18)</sup> Angew. Chem. 29, I, 126 [1916].