

für Unterkleider hergestellt. Andererseits hat man dem Papiergarn einen mehr faserähnlichen Charakter dadurch gegeben, daß man auf die Papierbahn einen Flaum von Spinnfasern gebracht und dieses Gemisch dann versponnen hat. Das sind die *Textilosegarne*.

Auch in unserem Forschungsinstitut sind Versuche gemacht worden, um eine Streckfaser direkt aus Papier herzustellen, indem dieses in feine Fasern von etwa 6 cm Länge geschnitten wurde. Diese Fasern lassen sich z. B. mit Wolle verspinnen, und man kann etwa 30% der Wolle durch sie ersetzen.

Aus alledem ist zu sehen, daß man tatsächlich nichts unversucht läßt, um für die Fortführung unserer Textilindustrie zu sorgen, und daß alles geschieht, um unseren Soldaten, wenn sie sich jetzt wieder friedlicher Tätigkeit widmen können, Arbeitsgelegenheit und Verdienst zu sichern.

In diesem Sinne sind auch von Reichswegen große Vorräte an Textilrohmaterial aufgespeichert worden und dem Verbrauch entzogen geblieben, die jetzt freigegeben werden.

Um möglichst vollständig zu sein, muß ich auch noch eine Frage zu beantworten suchen, die man oft hört, und die auch in der Faserstoffausstellung oft gestellt wurde. Sie lautet etwa so: „Hier wird uns allerhand Schönes gesagt und gezeigt, es wird uns der Mund wässrig gemacht, wir hören Versprechungen, aber wenn wir etwas von all dem haben wollen, dann heißt es entweder: nur ansehen, nicht anfassen, oder es werden so hohe Preise genannt, daß wir lieber verzichten.“ Das kommt daher, daß einerseits alles irgend Brauchbares für Heereszwecke und für die allerdringendsten Zivilbedürfnisse behördlich erfaßt wurde, und weil andererseits die wenigen der Beschlagnahme entzählenden Waren konkurrenzlos sind und daher jeden Preis fordern können. Wir dürfen uns aber mit aller Sicherheit voraussagen, daß dies jetzt bald besser werden wird.

Wenn wir versuchen wollten, zusammenzustellen, was die Ersatzstoffe in summa ergeben, und wie weit sie nicht nur den Inlandsbedarf im Frieden zu decken, sondern uns auch noch die Möglichkeit einer Ausführbarkeit darbieten können, so müssen wir dabei zwei Dinge scheiden:

1. die Faserstoffe und Rohstoffe zur Fasererzeugung, die wir tatsächlich im Inland erzeugen und gewinnen können, und

2. die Rohstoffe, die wir aus dem nahen Ausland beziehen können.

Im zweiten Fall handelt es sich ausschließlich um den Holzstoff. Darüber fehlt uns jeder sichere Anhalt, es bleibt also wohl nichts übrig, als anzunehmen, daß wir ein gleiches Quantum Zellstoff wie jetzt ungefähr auch in Zukunft für Faserstoffzwecke verfügbar haben werden. Wir können dabei annehmen, daß der im Krieg für Sprengstoffherstellung verwendete Zellstoff, und das ist eine gewaltige Menge, der Papierfabrikation wieder zugute gebraucht wird.

Wenn man versucht, sich ein Bild davon zu machen, wie sich zahlenmäßig und lediglich dem Gewicht nach etwa unsere Textilbilanz für das Jahr 1919 im Vergleich zu 1913 stellen wird, findet man, daß es kaum möglich ist, etwas Faßbares zusammenzubekommen, weil die Zahlen für die Wiedergewinnung von Wolle und Baumwolle fehlen. Wir haben 1913 im ganzen 1 300 000 t Textilmaterial eingeführt, 480 000 t ausgeführt, also 820 000 t im Inland verbraucht. Dagegen haben wir für 1919 eine Erzeugung, die ich auf rund 85 000 t schätze, wenn ich Papiergarn, Faserstoffe und Streckmittel zusammennehme, alles reichlich gerechnet. Nehme ich dazu eine ebenso hohe Wiedergewinnung von Wolle und Pflanzenfasern, so komme ich auf höchstens 150 000 t, also vorläufig nur etwa ein Sechstel unseres Friedensverbrauchs. Sie sehen daraus, daß es unbedingt notwendig ist, daß wir erstens unsere eigene Produktion noch stark vermehren, und zweitens, daß wir alles tun, um sobald wie möglich wieder ausländische Rohstoffe und Halbfabrikate hereinzubekommen. Wir werden alles beides bitter nötig haben.

Ich komme damit zum zweiten Teil meiner Ausführungen, indem ich versuche, ein Bild davon zu geben, wie sich unsere Textilindustrie nach dem Krieg voraussichtlich gestalten wird. Naturgemäß kann und muß ich mich da viel kürzer fassen. Meine persönliche Ansicht, die von vielen Industriellen geteilt wird, ist, daß wir nach dem Friedensschluß bald die nötigsten textilen Rohstoffe und Halbfabrikate wieder hereinbekommen werden. Erleichtert wird es sich zuerst darum handeln, nicht die sperrigen Textilfasern zu importieren, sondern Dinge, die uns noch mehr fehlen, und die weniger Raum einnehmen, also z. B. außer Nahrungsmitteln gewisse Erze und Mineralien, Kautschuk und hauptsächlich technische Öle und Fette. Aber wenn dann der erste Hunger gestillt ist, werden, zugleich mit den Edelhölzern, den Drogen und Gerbstoffen, den Harzen und hoffentlich dem Tabak, Kaffee, Tee und Kakao, auch die Textilstoffe wiederkommen. Und warum? Weil diese Rohstoffe zwingen-

mäßig dahingehen, wo sie die beste, höchstwertige und vielseitigste Verwertung finden. Und das wird sicher bei dem Volk der Arbeit der Fall sein, und das Volk der Arbeit, das sind wir. Es ist wichtig, stich klar zu machen, daß wir in Friedenszeiten durchaus keine Vormachtstellung auf dem textilen Gebiet besessen haben, ja, daß die Textilindustrie anderer Länder sich relativ rascher aufwärts entwickelt hat, als die unsere¹⁾. Nur auf dem Gebiet der Wirkwaren waren wir obenan. Wir dürfen auch nicht vergessen, daß unsere Gegner nicht untätig gewesen sein werden; man hört schon jetzt, daß in Amerika die Spinnereibetriebe außerordentlich angewachsen sind; auch sonst wird uns vielleicht noch manche Überraschung bevorstehen. Aber wir wollen uns zwei Zahlen vor Augen halten, die auch für die Zukunft einen Maßstab abgeben dürften. Im Frieden hat aus einem 1000 M kostenden Quantum Baumwolle England Waren im Wert von 4220 M erzeugt, Deutschland aber solche im Werte von 6720 M. Sie sehen daraus, daß wir verhältnismäßig mehr Fertigwaren erzeugt haben, während in England sehr viel Rohstoff nur bis zum Garn versponnen und dann weiterverkauft wurde. Dieses Bild wird sich in der Zukunft vielleicht noch verschärfen, indem auch Amerika, vielleicht auch Japan, als Halbfabrikate liefernde Länder mit auftreten, so daß es nötig wird, daß wir uns immer mehr auf die eigentliche Veredelung, also auf Weberei, Wirkerei, Färberei und Appretur werfen, während unsere Spinnerei sich mehr und mehr auf die Verarbeitung einheimischer Faserstoffe einstellen muß.

Eins aber ist sicher: je vielseitiger und vollkommener wir die einheimische Fasererzeugung und -erzeugung ausarbeiten, um so besser wird unsere Lage dem rohstoffliefernden Ausland gegenüber sein, sowohl was die Mengen als was die Preise betrifft.

Um das Schicksal unserer Ersatzprodukte, sowohl der textilen als wie anderer, brauchen wir in keiner Weise besorgt zu sein, sie werden alle von Dauer sein, soweit sie einem oder mehreren technischen oder wirtschaftlichen Zwecken ganz genügen können. Das Ausland wird auch unsere Fertigwaren wieder aufnehmen und brauchen wie zuvor. Dabei müssen wir aber bedacht sein, auch aus den Ersatzstoffen das Beste herauszuholen, was sie nur irgend bieten an Qualität, Vielseitigkeit und Billigkeit. Es ist wohl denkbar, daß die ausländische Konkurrenz eines Feldzugs des Spottes und der Verächtlichmachung gegen unsere Waren versuchen wird; es ist aber auch möglich, daß sie sich noch der Erfahrungen erinnert, die sie mit dem Stempel „Made in Germany“ seinerzeit gemacht hat! Hauptsache ist, daß wir so gute, schöne, vielseitige und preiswerte Waren hinausgeben, daß für Spott und Herabsetzung kein Grund vorhanden ist. Ich bin fest überzeugt, daß die deutsche Textilindustrie sich dieser Notwendigkeiten klar bewußt ist, und es wäre nur wünschenswert, daß sie sich zu dem kommenden Wettbewerb nach außen auch innerlich noch fester und einheitlicher zusammenschließen wollte, als dies früher der Fall war. Nun, auch dafür sind gute Anzeichen vorhanden; die gemeinsame Not, das gemeinsame Streben und das Zusammenarbeiten für das Wohl und die Erhaltung des Vaterlandes haben so manche früheren Gegensätze und Neiderrien ausgeschaltet oder doch vermindert, und es ist zu hoffen und jedenfalls ernstlich zu wünschen, daß es zu vorwiegend harmonischer Arbeit kommt. Dadurch würden die Interessen der Arbeitgeber wie der Arbeiter am besten gefördert. [A. 173.]

Über Untersuchung und Beurteilung militärischer Ausrüstungsgegenstände aus Leder.

Von E. SEEL, K. HILS und K. REIHLING, Stuttgart.

(Eingeg. 16./10. 1918.)

Als Abschluß früherer Veröffentlichungen¹⁾ mögen noch die Ergebnisse einiger praktischer Lederuntersuchungen mitgeteilt werden, wie sie an Ledern aus Depots und Gefangenenlagern sowie aus einer Lederfabrik ausgeführt worden sind. Gleichzeitig seien an Hand der beigelegten Tafeln die angewandten Methoden auf Grund der dabei gemachten Erfahrungen einer kritischen Betrachtung unterzogen.

Wie aus Tafel I ersichtlich ist, war die Durchgerbung der Ledermuster zum größten Teil gut bis auf einzelne Proben; merkwürdigerweise zeigten die russischen Leder die mangelhafteste Durchgerbung, dagegen erwiesen sich die Proben von Ledern französischer und serbi-

¹⁾ Vgl. A. Kertes z., Die Textilindustrie sämtlicher Staaten. Braunschweig 1917.

²⁾ Seel und Sander, Angew. Chem. 29, I, 325, 323 [1916].

Tafel I.

Bezeichnung	Prüfung auf						
	Durchgerbung	Neradol D	Neradol ND	Neradol D u. Sulfatzeile mit Cinchonin	H ₂ SO ₄ bezw. Sulfate	freie Schwefelsäure	Ordnung
1. Blankleder (Neradolgerbung)	gut	schwach positiv	schwach positiv	negativ	schwach positiv	—	⊖
2. Sohlleder (Gruben- u. Neradolgerbung)	gut	positiv	negativ	negativ	schwach positiv	0,17%	⊖
3. Patronentasche	gut	negativ	negativ	negativ	schwach positiv	0,42%	⊖
4. Leder von K. in B.	gut	positiv	positiv	negativ	schwach positiv	2,16%	⊖
5. Leder von H. in B.	gut	schwach positiv	negativ	negativ	positiv	—	⊖
6. Leder von D. in A.	gut	sehr schwach positiv	negativ	negativ	positiv	0,78%	⊖
7. Leder von M. in A.	gut	sehr schwach positiv	negativ	negativ	positiv	1,35%	⊖
8. Leder v. d. Kriegerleder-Akt. Gesellsch. (Bauchseite)	gut	negativ	negativ	negativ	positiv	—	⊖
9. Leder von M. in F.	gut	sehr schwach positiv	negativ	negativ	positiv	0,5%	⊖
10. Leder von Z. in T.	gut	sehr schwach positiv	negativ	negativ	positiv	0,6%	⊖
11. Leder von K. in N.	gut	sehr schwach positiv	negativ	negativ	positiv	—	⊖
12. Leder von L. in U.	gut	sehr schwach positiv	negativ	negativ	positiv	—	⊖
13. Pickeltasche Deutsch (neu)	gut	positiv	schwach positiv (blau-grün)	kalt: positiv heiß: negativ	positiv	—	⊖
14. Spaten-tasche Deutsch (neu)	gut	positiv	negativ	kalt: positiv heiß: negativ	positiv	—	⊖
15. Sattel-tasche Deutsch, v. Felde	gut	positiv	negativ	negativ	positiv	0,68%	⊖
16. Hauptgestell Deutsch (neu)	gut	positiv	negativ	kalt: positiv heiß: negativ	positiv	0,37%	⊖
17. Serbisches Ledergerat	gut	sehr schwach positiv	negativ	kalt: positiv heiß: negativ	positiv	0,30%	⊖
18. Deutsches Leder	gut	negativ	negativ	negativ	positiv	0,21%	⊖
19. Russisches Leder	nicht bes. gut	negativ	negativ	negativ	positiv	—	⊖
20. Französ. Leder	gut	negativ	negativ	negativ	positiv	0,84%	⊖

seher Herkunft vollkommen durchgerberbt. Es möge hier vorweg genommen sein, daß schon in Friedenszeiten die meisten französischen Chemiker²⁾ sich gegen die Verwendung künstlicher Gerbstoffe ausgesprochen haben, und insbesondere für Leder zu Heereszwecken ausschließlich Lohgerbung zugelassen haben wollten. Mit „Lohn und Zeit“ glaubten sie, die beste Garantie für eine in jeder Beziehung einwandfreie Ware zu haben.

Außer durch die Essigsäureprobe³⁾ wurde auf mikroskopischem Wege der Grad der Durchgerbung festgestellt. Die Kombinationsfärbemethode, über deren Chemismus Hundeshagen⁴⁾ wertvolle Aufschlüsse gegeben hat, erweist sich für den Chemiker wohl als sicherstes Prüfungsverfahren. Doch läßt sich meistens nach der Essigsäureprobe, die einfach und rasch ausführbar ist, auch vom Nichtfachmann hinreichend genau arbeiten und urteilen.

Weiterhin wurden die in Tafel II aufgeführten Proben auf Beschwerungsmittel geprüft. Aus dem gefundenen Gehalt an Mineralstoffen, der sich zwischen 0,5% und 1,5% bewegt, ergibt sich ohne weiteres, daß bei allen Lederproben keine mineralische Beschwerung stattgefunden haben kann. So konnte also beispielsweise Chlorbarium auch in keiner Probe nachgewiesen werden.

Tafel II.

Verschied. Lederproben v. X. in Y. Nr.	Durchgerbung	% Zucker		Asche %	Sulfate (Bittersalz)	Chlorbarium
		vor	nach der Inversion			
1	schlecht	0,435	0,857	1,011	Spuren	⊖
2	gut	0,206	0,384	0,8265	"	⊖
3	"	0,237	0,451	0,746	"	⊖
4	schlecht	0,360	0,684	1,132	"	⊖
5	gut	0,431	0,846	1,120	"	⊖
6	schlecht	0,549	1,421	1,180	"	⊖
7	gut	0,235	0,436	0,532	"	⊖
8	"	0,261	0,451	0,439	"	⊖
9	"	0,183	0,190	0,488	"	⊖
10	"	0,1527	0,195	0,512	"	⊖
11	"	0,160	0,545	0,548	"	⊖
12	"	0,018	0,082	0,546	"	⊖
13	schlecht	0,431	0,827	1,147	"	⊖
14	"	0,219	0,676	0,936	"	⊖
15	mittel	0,498	0,7895	1,444	"	⊖
16	schlecht	0,187	0,5639	0,854	"	⊖
17	"	0,262	0,458	0,908	"	⊖
18	mittel	0,581	0,635	1,009	"	⊖
19	sehr gut	0,1331	0,3759	0,8963	"	⊖
20	gut	0,183	0,334	0,745	"	⊖
21	"	0,765	0,877	0,546	"	⊖

Sulfate waren nur in so geringer Menge vorhanden, daß deren Anwesenheit die Beschaffenheit des Leders keinesfalls zu beeinträchtigen vermochte. Allgemein gültige Grenzwerte für den Gehalt des Leders an auslaugbaren Stoffen lassen sich nach den Anschauungen von Paeßler nicht vorschreiben.

Die quantitativen Zuckerbestimmungen wurden nach den Angaben von Schröder⁵⁾ vorgenommen. Die erhaltenen Resultate waren derartig niedrig, daß eine nachträgliche Beschwerung des Leders mit Fehling'sche Lösung reduzierenden Substanzen nicht stattgefunden haben kann. Die festgestellten Zahlen bewegten sich durchweg innerhalb der zugelassenen Grenzwerte und entsprechen demnach dem natürlichen Zuckergehalt der angewandten Gerbmateriale. Bei Ledern, in denen ein Zuckergehalt von über 3% festgestellt werden kann, mag es immerhin fraglich sein, ob die zugesetzten Beschwerungsmittel auf diese Weise quantitativ gefüllt werden können, dagegen müssen wir dieses Verfahren als brauchbar anerkennen für alle diejenigen Untersuchungsergebnisse, bei denen

²⁾ Lederind. Nr. 128, 57. 30./5. 1914.

³⁾ Dienstanweisung f. d. Bekleid.-Ämter, S. 206. Ziffer 3 [1904]; vgl. Anmerkung 1.

⁴⁾ Dr. F. Hundeshagen, Z. öff. Chem. 8, 221 ff., 241 ff., 261 ff. [1902]; Chem. Zentralbl. 1902, II, 752—757. Zum Chemismus der Kombinationsfärbungen. Beiträge zur Kenntnis der Elweißstoffe.

⁵⁾ Schröder, Gerbereichemie, S. 589: Untersuchungen über den Gehalt der Gerbmateriale an Zucker. Vgl. auch Handbuch t. gerbereichemische Laboratorien von Georg Grasser, S. 338 [1914] und H. Strunk, Veröffentlichungen aus dem Gebiete des Militär-Sanitätswesens, Heft 62, S. 5—7.

der Reduktionswert ein ebenso niedriger ist wie in den vorliegenden Fällen⁶⁾.

Die in Tafel I angeführten Ledersorten hatten bei der Prüfung auf den Durchgerbungsgrad fast durchweg ein gutes Ergebnis; nur bei einem russischen Leder war noch ungegerbte Blöße deutlich wahrnehmbar. Bei dieser Untersuchungsreihe kam es nun hauptsächlich darauf an, die Verwendung künstlicher Gerbstoffe nachzuweisen auf Grund der früher mitgeteilten Reaktionen⁷⁾. Außer der speziellen Prüfung auf Neradol D und Neradol ND wurde auch eine qualitative Untersuchung der Gerbstoffe nach Stiasny⁸⁾ versucht, unter Berücksichtigung der neueren Reagenzien von Nierenstein⁹⁾, Philipp¹⁰⁾, Brissmockett¹¹⁾, Pinerua-Alvarez¹²⁾, Cavazza¹³⁾. Während die Prüfung auf Neradol D wiederholt positiv ausfiel, konnte Neradol ND nur zweimal nachgewiesen werden. Leider konnten wir bei unseren damaligen Prüfungen die von Lauffmann¹⁴⁾ inzwischen mitgeteilten Verbesserungen der Indophenolreaktion auf Neradol ND nicht anwenden, da uns diese damals noch nicht bekannt waren. Bei neueren Untersuchungen zeigte sich jedoch, daß diese Reaktion deutlicher wird als die erstmals von uns festgestellte und somit einen erfreulichen Fortschritt auf diesem Gebiet bedeutet. Aber wir dürfen nie vergessen, daß wir es bei Neradol D und Neradol ND niemals mit einem chemischen Individuum¹⁵⁾ mit ganz bestimmten und immer gleichen Konstanten zu tun haben. Diese Tatsache mag wohl mit die Hauptursache sein für das mehr oder weniger charakteristische Auftreten der erwähnten Farbenreaktionen. Auch umgekehrt fanden wir bei verschiedenen hier nicht mitgeteilten neueren Untersuchungen, daß die Zusammensetzung von Neradol D und Neradol ND nicht immer die gleiche ist, eben auf Grund des Eintretens oder Ausbleibens dieser Reaktionen. Daß die Empfindlichkeit von allen diesen Nachweisen keine allzu große ist, können wir ebenfalls wiederholt bestätigen, so daß uns das Stiasnysche Anreicherungsverfahren unerlässlich erscheint. Die Unterscheidung von Neradol D und Sulfitecellulose auch in Gemischen beider, die uns Stiasny¹⁶⁾ gelehrt hat, wird auch in Zukunft immer mehr an Bedeutung gewinnen, obgleich wir in den mitgeteilten Untersuchungsergebnissen diesen letzteren künstlichen Gerbstoff, der heute in großen Mengen gewonnen wird, nicht nachweisen konnten. Welche Wichtigkeit dieser Art von künstlichem Gerbmaterialeitzumessen ist, geht am besten hervor aus der Entstehung zahlreicher Industrien¹⁷⁾, in welchen dieser Stoff zweckmäßig verarbeitet wird. Hierher zählen beispielsweise auch die sog. Deka-Extrakte, die nachzuweisen wir verschiedentlich Gelegenheit hatten. Daß Neradol ND in unseren Fällen so wenig angetroffen worden ist, scheint uns so bemerkenswerter, als heute die Gerbung mit Neradol D wohl kaum noch in bedeutendem Umfange in Betracht kommen dürfte, da wir deren Ausgangsmaterialien zu anderen kriegstechnischen Produkten benötigen, während uns dagegen die zur Herstellung von Neradol ND benötigten Rohstoffe in unbeschränktem Maße zur Verfügung stehen.

Nur in 3 Proben deutschen Leders konnten überhaupt keine künstlichen Gerbstoffe nachgewiesen werden. Zum Vergleich mit der Oxazo- und der Indophenolreaktion wurde auch die in der früheren Arbeit erwähnte Prüfung nach W. Appellius und R. Schmidt¹⁸⁾ mit Cinchoninsulfat angewandt. Der bei den meisten Proben negative Ausfall dieser Prüfung zeigte auch hier wieder, daß bei der geringen Konzentration der zum Gerben bzw. Angerben angewandten Neradolösungen die Empfindlichkeit der Reaktion zu gering ist, ganz abgesehen davon, daß dieser Körper auch mit Sulfitecellulose reagiert.

Außer dieser eingehenden Prüfung auf Neradol D und Neradol ND untersuchten wir die genannten Lederproben nachträglich noch auf einen inzwischen in den Handel gebrachten künstlichen Gerbstoff, Ordoval G. Dieser Stoff war jedoch in keinem Falle nachzuweisen. Der uns von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, mitgeteilte Nachweis von Ordoval G wurde von uns nachgeprüft, und zwar sowohl mit dem Präparat selbst als auch in einem mit Ordoval G vorbehandelten Leder. Solche Lederproben zu untersuchen, hatten wir in letzter Zeit wiederholt Gelegenheit und wir konnten die Brauchbarkeit des uns mitgeteilten Untersuchungsverfahrens bestätigen.

Zunächst wird die ganze organische Substanz mit Chromsäure, welche in essigsaurer Lösung im Überschuß zugesetzt wird, oxydiert. Das mit Natronlauge alkalisch gemachte Filtrat wird hierauf mit Hydrosulfit reduziert und auf diese Weise eine deutliche Rotfärbung erhalten, welche auf der Bildung von Oxanthranolsulfosäure beruhen soll. Schon nach kurzem Stehen an der Luft verschwindet dieser Farbstoff allerdings wieder, um nach erneutem Zusatz geringer Hydrosulfitmengen jedoch wieder deutlich in Erscheinung zu treten.

Welche Bedeutung diese künstlichen Gerbstoffe besonders in der Kriegszeit erlangt haben, ist ohne weiteres klar. Soviel aus der Literatur ersichtlich ist, scheint man mit diesen sulfurierten Formaldehydkondensationsprodukten bei sachgemäßer Anwendung gute Erfahrungen gemacht zu haben. Wir möchten hier nur auf die von Paebler¹⁹⁾ mitgeteilten Eigenschaften der Neradolpräparate aufmerksam machen. Daß es bei uns an Gegnern²⁰⁾ dieser künstlichen Gerbstoffe nicht gefehlt hat, ist allgemein bekannt; immerhin muß aber gesagt werden, daß dieselben meist recht sachlich zugunsten dieser Kunstprodukte widerlegt worden sind²¹⁾.

In nicht seltenen Fällen dürften allerdings beide Ansichten zu Recht bestehen, indem nämlich einerseits diese künstlichen Gerbstoffe, in chemisch reiner Form angewandt, die Haltbarkeit des Leders bei sachgemäßer Aufbewahrung und Behandlung nicht ungünstig beeinflussen dürften, während andererseits z. B. die Neradolpräparate mindestens früher keineswegs Lösungen chemisch reiner Phenolsulfonsäuren darstellten, sondern als technische Präparate offenbar auch noch gewisse Mengen der Ausgangsstoffe enthielten. Von diesen noch beigemengten Ausgangsstoffen ist für uns besonders wichtig die freie Schwefelsäure, die wir nach den in Tafel III zusammengestellten Untersuchungsergebnissen in dem von uns untersuchten Präparat Neradol D als bestimmt vorhanden annehmen müssen, während sie in unserem Präparat Neradol ND trotz dessen starker saurer Reaktion offenbar nur in geringer Menge vorhanden war.

Tafel III.

	Lack- mus	Congorot	BaCl ₂	HCl + BaCl ₂	Filtrat der vor- hergehenden Fällung 2 Stun- den am Rück- flußkühler gekocht
Neradol D	rot	violett- blau	Fällung	schr. deutl. Fällung	Fällung
Neradol ND	rot	rein blau	Fällung	äußerst schwache Fällung	keine Fällung
Ordoval G	rot	violett- blau	Fällung	nur sehr schwache Fällung	keine Fällung

Für Ordoval G wurden die gleichen Versuchsbedingungen gewählt. Dabei zeigte sich neben verhältnismäßig schwach saurer Reaktion, daß zweifellos nur geringe Mengen freier Schwefelsäure vorhanden waren.

Nun sind wir der Ansicht, daß zwar freie Schwefelsäure vielleicht stärker zerstörende Wirkungen auf Leder ausüben kann als andere Säuren, daß aber diese ungünstigeren, dem Schwefelsäuremoleküleigenen Wirkungen je nach der Konzentration der freien Schwefelsäure zurücktreten können hinter den zerstörenden Wirkungen freier Wasserstoffionen, sofern diese nur in einigermaßen erheblicher Konzentration vorliegen.

Demzufolge muß das oben untersuchte Neradol ND wegen seines geringeren Gehaltes an freier Schwefelsäure günstiger, wegen seines

⁶⁾ R. Lauffmann, Ledertechn. Rundschau 6, 193 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 648 [1914].

⁷⁾ Seel und Sander, Angew. Chem. 29, I, 325 [1916].

⁸⁾ Stiasny, Der Gerber, 1915, 186.

⁹⁾ Collegium 1906, 230.

¹⁰⁾ Collegium 1909, 249.

¹¹⁾ Bull. Soc. Chim. I, 474 [1907].

¹²⁾ Annal. Chim. anal. appl. 12, 9 [1908].

¹³⁾ Z. wissenschaftl. Mikroskopie 26, 59 [1909].

¹⁴⁾ Lauffmann, Ledertechn. Rundschau 9, 109—111 [1917].

¹⁵⁾ R. Robert, Rostock, Berichte der Deutsch. pharm. Gesellschaft 24, 488 [1914].

¹⁶⁾ Collegium 1913, 144.

¹⁷⁾ H. B. Landmark, Chem. techn. Repertorium 1914, 109, Herstellung eines Gerboxtraktes aus Sulfitecellulose. — Max Höning, Brum. ebenda 1910, 251, Herstellung von Gerbstoffextrakt aus Sulfitecelluloseabläugen usw.

¹⁸⁾ Collegium 1914, Nr. 532 S. 597, Nr. 535 S. 706, Nr. 538 S. 80; Angew. Chem. 27, II, 691 [1914]; 28, I, 315 [1915].

¹⁹⁾ Joh. Paebler, Chem. Industr., 1916, Nr. 1, 2.

²⁰⁾ W. Moeller, Collegium 1913, 487, 593.

²¹⁾ Stiasny und Fahrion, Angew. Chem. 27, I, 461 [1914].

höheren Gehaltes an freien Wasserstoffionen dagegen ungünstiger beurteilt werden als das von uns untersuchte Neradol D.

Die höhere Beständigkeit der im Neradol ND und im Ordoval G vorliegenden Sulfonsäuren gegen Wasserstoffionen bedeutet unter allen Umständen einen günstigen Fortschritt. Liegt es doch auf der Hand, daß bei einer in technischen Präparaten kaum vermeidbaren Schwankung der Konzentration freier Wasserstoffionen unter deren Einfluß nachträglich eine desto weitergehende Zersetzung der gebildeten Sulfonsäure stattfinden muß, je höher die Wasserstoffionenkonzentration des Präparates einerseits, und je unbeständiger die vorliegende Sulfonsäure gegen Wasserstoffionen andererseits ist.

Trotzdem sich die Wissenschaft über die Theorie des Gerbereiprozesses²²⁾ noch nicht ganz im klaren ist, so muß selbst vom rein chemischen Standpunkte aus gesagt werden, daß uns künstliche Gerbstoffe, wie auch Stiasny²³⁾ gezeigt hat, nachgerade unentbehrlich sind. Der Weg aber, den E. Fischer²⁴⁾ bei seinem Aufbau künstlicher Gerbstoffe, von ihm Depside genannt, auch auf diesem Gebiet mit großem Erfolg betreten hat, wird uns zweifelsohne Produkte liefern, die mit den pflanzlichen Naturprodukten bezüglich gerbender und einiger anderer weniger bemerkenswerter Eigenschaften nicht nur Ähnlichkeit haben, sondern die mit den vegetabilischen Gerbstoffen wesensgleich sein werden. Mit solchen synthetischen Kunststoffen werden wir allerdings eine der Loh- bzw. Extraktgerbung am nächsten stehende Lederbildung erreichen.

Die Wichtigkeit der Abwesenheit freier Schwefelsäure, besonders in solchen Ledern, die wie Militärschuhzeug sehr lange lagern müssen, bevor sie in Gebrauch genommen werden, ist allgemein bekannt.

Die von uns bei früheren Untersuchungen ausgeführten quantitativen Bestimmungen der freien Schwefelsäure nach den Angaben und Verbesserungen der Methode von Balland und Maljean²⁵⁾ führten stets zu übereinstimmenden Ergebnissen. Inzwischen wurde nun eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der freien Schwefelsäure von Strunk und Matthes²⁶⁾ veröffentlicht, nach der wir neuerdings arbeiten. Die Unzulänglichkeit der übrigen zahlreichen Methoden²⁷⁾ ist hinreichend bekannt.

Da alle schwefelhaltigen Gerbstoffe bei der Oxydation Schwefelsäure liefern, aber nicht alle schwefelhaltigen Gerbstoffe einwandfrei nachgewiesen werden können, ist den in Tafel I aufgeführten Werten für freie Schwefelsäure nur bedingter Wert beizumessen²⁸⁾.

Es möge nun aber auch noch die Frage aufgeworfen werden, ob die bisher üblichen Methoden der Bestimmung der freien Schwefelsäure auch nur grundsätzlich richtig sind. Von den Bedenken, betreffend den einwandfreien Nachweis künstlicher schwefelhaltiger Verbindungen ganz abgesehen, glauben wir dies verneinen zu müssen, solange nicht durch umfassende Versuche das Gegenteil bewiesen wird. So sind uns z. B. keine Angaben oder gar experimentelle Grundlagen darüber bekannt, in welcher Form die aus einer wässrigen Lösung freier Schwefelsäure in Leder übergegangene Schwefelsäure sich dort vorfindet. Zweifellos kann die aufgenommene Schwefelsäure ebensowohl eine chemische Bindung mit organischen Substanzen eingehen, wie es denkbar ist, daß sie durch einfache Adsorption von den Molekülen gewisser Lederbestandteile festge-

halten wird und so den allgemeinen, bei Kolloiden beobachteten Gesetzmäßigkeiten folgt. Dabei muß es als durchaus möglich erscheinen, daß die neu entstandenen schwefelsäurehaltigen Kolloide reversiblen oder irreversiblen Charakter haben, so daß beim Auslaugen mit Wasser im ersten Fall Solbildung der schwefelsäurehaltigen Kolloidkomplexe eintreten, im zweiten Fall dies nicht erfolgen würde. Schließlich bleibt noch dahingestellt, inwieweit diese reversiblen Kolloide durch das Wasser bis zur Abspaltung freier Schwefelsäure hydrolysiert werden. Tatsache ist z. B., daß es uns bei einem mit Neradol gegerbten Leder nicht gelungen ist, durch Dialyse gegen wässrige Kongoldlösung nach der Vorschrift von Paebler²⁹⁾ Wasserstoffionen nachzuweisen.

Hiernach halten wir die Prüfung von Leder auf solche Stoffe, welche seine Haltbarkeit bei langem Lagern zu beeinträchtigen geeignet sind, für weit komplizierter, als im allgemeinen angenommen wird. Nur sehr eingehende Forschungen dürften hier zum Ziele führen. [A. 157.]

Aus dem Briefwechsel Liebig's an Heinrich Rose¹⁾.

Mitgeteilt von Prof. R. HENNEBERG, Berlin.

(Eingeg. 19./11. 1918.)

Die beiden folgenden Briefe Liebig's an den Berliner Chemiker Heinrich Rose dürften als besonders charakteristisch für die impulsive Mitteilungsart Liebig's und zugleich für seine vornehme Gesinnung in den Kreisen der deutscher Chemiker auch heute noch ein besonderes Interesse erwecken.

Über die in dem ersten Briefe behandelten analytischen Fragen ist in der Liebigbiographie von Jacob Volhard (Leipzig 1909, Joh. A. Barth, zweiter Band, S. 276—280) im Abschnitt Cyanverbindungen alles Nähere mitgeteilt worden. Der Hinweis auf diese Stelle dürfte somit hier genügen.

Von weit allgemeinerem Interesse erscheint der zweite Brief, in dem sich Liebig gegen den Vorwurf der Geldmacherei verteidigt, als habe er mit seinem in Wasser unlöslichen „Patentdünger“, den er aus löslichen, an sich bereits als Düngemittel wirkenden Stoffen auf Grund einer irrigen Theorie hergestellt hatte, in erster Linie sich große Einkünfte verschaffen wollen. In dem Kapitel „Der Patentdünger“ hat Volhard (Bd. 1, S. 32—47) diese für Liebig an wissenschaftlichen Enttäuschungen wie an persönlichen erheblichen Ausgaben reiche Zeit geschildert. Liebig hat jedenfalls mit seinem Patentdünger auf einem Grundstück bei Gießen, der jetzigen Liebigshöhe, keine sehr glänzenden Erträge erzielen können, und die Mißerfolge anderer Landwirte haben zeitweise sogar den Liebig'schen Lehren starker Abbruch bei den Praktikern getan.

Gießen, 6. Dec. 1841.

Meinen herzlichsten Dank für Deinen gut gemeinten Brief, worin Du mich ja schrecklich zurückweist, ich bin gar nicht so heftig, als Ihr alle glaubt, und denke nicht daran, irgend etwas außerordentliches persönlich zu nehmen und die Leute herunterzumachen, die nicht meiner Meinung sind. Wer Euch nur dieses Zeug in den Kopf setzt?

Der Zweck meines heutigen ist hauptsächlich, um Dich zu fragen, ob ein Zeugnis von mir an Dr. Hagen gegeben (er wünscht es) ihm in Deiner Bewerbung nicht eher schadet als nützt, ich bin so verrufen in der großen Stadt Berlin, daß ich wirklich fürchten muß, einen Freund zu verlieren, wenn ich ihn lobe. Sage mir also umgehend, was ich tun soll, damit ich nicht noch länger verschiebe, Dr. Hagen zu antworten.

Du erhältst im Laufe dieser Woche einen und in der nächsten einen zweiten Aufsatz über Tierphysiologie, in welchen ich das Gebiet derselben, soweit es chemisch ist, umzukippen hoffe.

Von Herzen

Dein

Just. Liebig.

²⁹⁾ Collegium Nr. 572 S. 404.

¹⁾ Die Briefe verdanke ich der Enkelin Rose's, Baronin v. d. Bussche, geb. Karsten; für Literaturnachweise bin ich Herrn Prof. H. Großmann zu Dank verpflichtet.

²²⁾ H. R. Procter, Collegium 1916, 421—423, Chrom- und Aldehydgerbung.

²³⁾ B. Kohnstein, Chem.-Ztg. 38, 518 [1914]. — W. Faktion, Chem. techn. Repertorium, 1916, Nr. 111, 463. Über das Wesen der Gerbung. Angew. Chem. 31, I, 102 [1918]. — Joh. v. Schröder, Zur Kenntnis d. Gerbeproz., Dresden 1909, Sonderausgabe aus den Kolloidchem. Beiheften.

²⁴⁾ E. Fischer, Ber. 45, 915, 2709 [1912]. Über das Tannin und die Synthese ähnlicher Stoffe; Ber. 41, 2875 [1908]; 42, 215 [1915] [1909]; Liebigs Ann. 372, 32 [1910]; Chem.-Ztg. Repert. 1908, 563; 1909, 102, 234.

²⁵⁾ Compt. rend. 119, 913. Grasser, Handbuch für gerberei-chemische Laboratorien 1914, 338. — Paebler-Sluyter, Collegium 1901, 132, vgl. auch Veröffentlich., Heft 62, H. Strunk, S. 13—14; Jalade, S. 18.

²⁶⁾ Angew. Chem. 31, I, 61—62 [1918].

²⁷⁾ Meunier, Collegium 1906, 15, 296. — Rehbein, Ledertechn. Rundschau 5, 97 [1913]; Collegium 1913, 300. — Jean, Chem.-Ztg. 1893 S. 317 u. 1895 S. 26. — Kohnstein, Collegium 1911, 314.

²⁸⁾ Vgl. Strunk, Veröffentlichungen des Militär-Sanitäts-Wesens 1914, Heft 62, 1; 1918, Heft 72, 1. Die erstere Arbeit Strunk's in Heft 62 war bei Abfassung der vorstehenden Abhandlung leider übersehen worden, worauf uns Herr Dr. Strunk auf die Einsendung unseres Manuskriptes hin vor Erscheinen von Heft 72 aufmerksam gemacht hat.