

Durch die Herstellung von Photokopien hat das Chemische Zentralblatt, das wohl in Deutschland die einzige Stelle ist, an der sich die chemische und chemisch-technische Literatur in so seltener Vollständigkeit befindet, die gegenwärtigen Schwierigkeiten bei der Beschaffung der Originalliteratur so weit wie möglich überwunden. Es ist für jeden Fachgenossen nur nötig, das Zentralblatt sorgfältig auf die ihm besonders interessierenden Arbeiten durchzusehen. Vor kurzem hat der Verein deutscher Chemiker mit der Deutschen Chemischen Gesellschaft ein neues Abkommen dahin getroffen, daß den Mitgliedern des Vereins deutscher Chemiker nicht nur wie bisher der sogenannte technische Teil des Zentralblattes, sondern auch der wissenschaftliche Teil zu den gleichen Voraussetzungen zur Verfügung steht wie bis dahin den Mitgliedern der Deutschen Chemischen Gesellschaft allein. Dadurch ist die Möglichkeit der Kenntnisnahme aller für irgendeinen Chemiker in Betracht kommenden Veröffentlichungen für einen weit größeren Kreis von Fachgenossen als bisher möglich gemacht worden. Denn es war natürlich ausgeschlossen, daß jeder Chemiker in einem Teile des Zentralblattes allein das für ihn Wichtige finden konnte. Beim Durchsehen des ganzen Zentralblattes aber, welches nicht nur eine Verbindung des in ihm früher enthaltenen Materials mit dem früheren Referateteil der Zeitschrift für angewandte Chemie darstellt, sondern weit über diese vereinigte Berichterstattung hinaus die gesamte chemische und chemisch-technische und für den Chemiker wichtige physikalische und physiologische Literatur bearbeitet, kann jeder Fachgenosse jede ihm interessierende Originalarbeit inhaltlich kennenlernen und dann, wenn ihn diese besonders interessiert, sich Photokopien davon bestellen. Vom Jahre 1921 ab wird das Zentralblatt auch über die wichtigsten Auslandspatente berichten.

[A. 210.]

## Über die Löslichkeit von Kupferhydroxyd in starker Natronlauge.

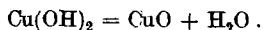
Von ERICH MÜLLER<sup>1)</sup>.

(Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Hannover 1920, in der Fachgruppe für anorganische Chemie.)

(Eingeg. 18./10. 1920.)

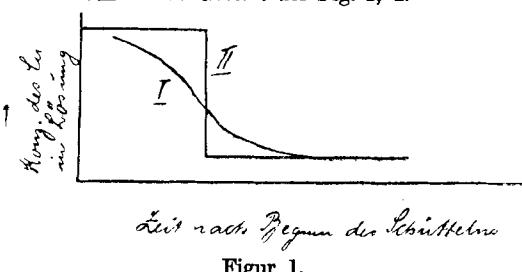
Die Tatsache, daß sich Kupferhydroxyd ziemlich beträchtlich in starker Natronlauge mit violettblauer Farbe löst, ist wenig bekannt. In 12-n. NaOH gelingt es z. B., Lösungen herzustellen, die etwa 30 g Cu im l enthalten. Derartige Lösungen sind aber nicht beständig, indem ihr Kupfergehalt mit der Zeit geringer wird, und sich braune Niederschläge ausscheiden. Auch überschüssig angewendetes Hydroxyd färbt sich mit der Zeit unter der Lauge braun. In der Literatur findet man die Ansicht vertreten, daß das Hydroxyd kolloid gelöst ist und mit der Zeit sich ausscheidet. Daß dies nicht zutreffend ist, zeigt schon die veränderte Farbe der Niederschläge.

Ich war zunächst der Ansicht, daß es sich um folgende Reaktion handele:



Das Hydroxyd hat eine größere Löslichkeit als das Oxyd, seine gesättigte Lösung ist also übersättigt an Oxyd und muß dieses ausscheiden.

Es wurde zunächst die Geschwindigkeit der Entkupferung studiert, indem Laugen verschiedener Konzentration mit überschüssigem Hydroxyd längere Zeit geschüttelt wurden, und von Zeit zu Zeit ihr Kupfergehalt bestimmt wurde. Die Kurven, welche die Abhängigkeit der Cu-Konzentration von der Schütteldauer darstellen, hatten zumeist die Gestalt der Fig. 1, I.

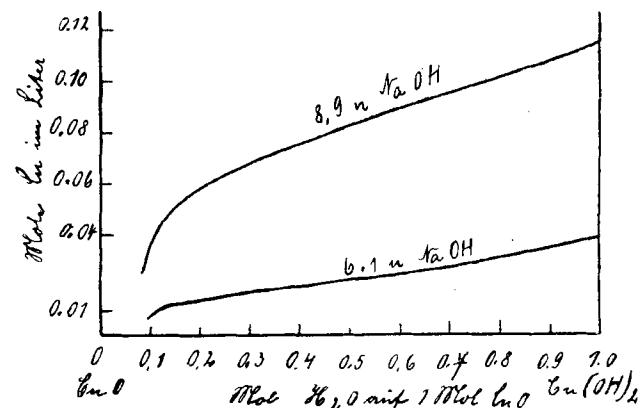


Figur 1.

Das schien zunächst mit meiner Auffassung nicht in Einklang zu bringen zu sein. Man hätte nach ihr vielmehr den Verlauf Fig. 1, II erwarten sollen. Wenn  $\text{Cu(OH)}_2$  und CuO gesonderte Phasen bilden, dann sollte, solange ersteres noch als Bodenkörper vorhanden ist, die Cu-Konzentration konstant sein, und wenn es verschwunden ist, die Cu-Konzentration auf den Wert absinken, welcher der Löslichkeit

des Oxydes entspricht. Freilich hätten die Verhältnisse so liegen können, daß die Lösung des Hydroxydes und seine Umwandlung zu Beginn so schnell erfolgte, daß das horizontale Stück nicht zur Beobachtung gelangt, und daß die letzten Anteile des CuO sich nur langsam ausscheiden. Dann aber hätte während der Zeit des langsamen Abfalls der Cu-Konzentration der Bodenkörper aus CuO bestehen müssen.

Es wurden deshalb die Versuche wiederholt nur mit dem Unterschied, daß gleichzeitig mit der Cu-Konzentration der Lösung der Wassergehalt der Bodenkörper, die mit ihr in Berührung standen, untersucht wurde. Die dabei erhaltenen Resultate sind in den beiden Kurven der Fig. 2 für 8,9-n. und 6,1-n. NaOH wiedergegeben.

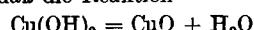


Figur 2.

Man sieht, daß der Bodenkörper nicht aus CuO besteht, sondern zu jeder Konzentration des Kupfers in Lösung ein Niederschlag bestimmten Wassergehaltes gehört. Die Kurven verlaufen ungezwungen nach rechts zu der Cu-Konzentration, welche der Löslichkeit des Hydroxydes, d. i. 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1 Mol. CuO, entspricht.

Um aus diesen Resultaten die Folgerungen zu ziehen, müssen wir die folgenden Überlegungen anstellen.

Wir denken uns, daß die Reaktion

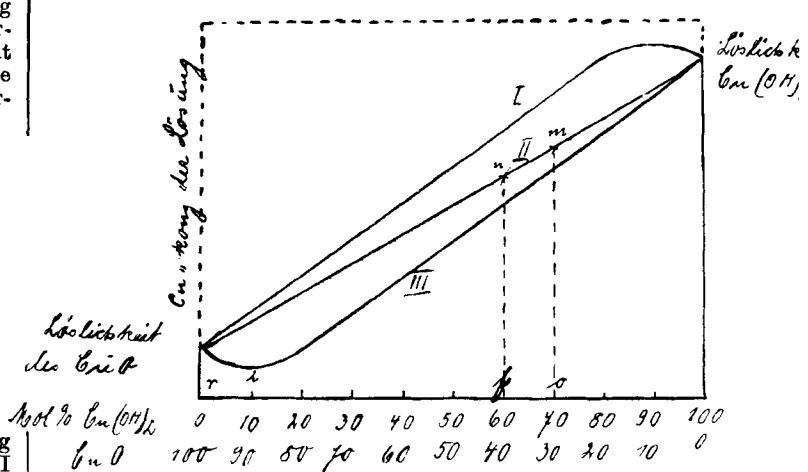


nicht stattfindet, daß aber das Hydroxyd sowohl wie das Oxyd denselben Stoff, nämlich Kupfer in irgend einer Form in Lösung sendet, dessen Konzentration ihrer Löslichkeit proportional ist. Wir denken uns dann weiter Gemische von Hydroxyd und Oxyd in allen denkbaren Molverhältnissen hergestellt und die Kupferkonzentration über denselben in einer gegebenen Lauge bestimmt und graphisch dargestellt, die Cu-Konzentration als Ordinaten, das Molmischungsverhältnis als Abszissen.

1. Bilden Hydroxyd und Oxyd zwei gesonderte Phasen, so werden wir das Bild der punktierten Kurve in Fig. 3 bekommen.

2. Bilden beide feste Lösungen in allen Verhältnissen, dann sind die in den 3 Kurven Fig. 3, I, II und III dargestellten Fälle möglich.

3. Erfolgt die feste Lösung in begrenzten Verhältnissen, bilden sich etwa zwei gesättigte Lösungen wie beim Äther-Wasser zwei flüssige, so werden die letzteren Kurven durch horizontale Zwischenstücke unterbrochen.

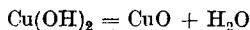


Figur 3.

Die tatsächlich obwaltenden, durch Fig. 2 wiedergegebenen Verhältnisse lassen erkennen, daß wir es mit dem Fall 2 zu tun haben, daß also das Hydroxyd und Oxyd in allen Verhältnissen sich fest lösen und daß sich diese festen Lösungen mit ihren flüssigen Lösungen ins Gleichgewicht setzen.

<sup>1)</sup> Zum Teil nach Versuchen von Kahler und Wiegand in ihren Dissertationen. Dresden 1918 und 1919.

Diese Gleichgewichte können aber keine stabilen sein; denn entgegen der Annahme findet eben die Umwandlung



statt. Sie erfolgt, wie wir sehen, nicht direkt, sondern es treten als Zwischenprodukte jene festen Lösungen auf. Die Reaktion kann nun nur in der Richtung erfolgen, daß Produkte geringerer Löslichkeit entstehen. Lage Fig. 3 I kann deshalb nicht vorliegen, denn dann könnte  $\text{Cu(OH)}_2$  nicht entwässert werden, weil dabei sofort feste Lösungen höherer Löslichkeit entstehen würden. Es kann sich mithin nur um Lage II oder III handeln. In beiden Fällen kann eine Entwässerung des Hydroxydes, wie sie beobachtet wird, stattfinden. Bei II ist das schließlich stabile Endprodukt CuO bei III eine feste Lösung der Zusammensetzung i des Minimums der Löslichkeit.

In beiden Fällen müßte beim Schütteln einer Lauge gegebener Konzentration mit  $\text{Cu(OH)}_2$  einer- und CuO andererseits dieselbe Cu-Konzentration erlangt werden. Dahingehende Versuche zeigten, daß trotz sehr langen Schüttelns stets die mit CuO geschüttelte Lauge geringer konzentriert an Cu blieb, was wohl dem Umstand zuzuschreiben ist, daß die Ausscheidung der Bodenkörper aus den  $\text{Cu(OH)}_2$ -Lösungen in den letzten Stadien so langsam erfolgte, daß in meßbaren Zeiten das stabile Gleichgewicht nicht erreicht wird.

Die Frage, ob Lage I oder II vorliegt, muß als noch unentschieden gelten. Dagegen kann man sich über den Verlauf der Entwässerung des  $\text{Cu(OH)}_2$  oder der Entkupferung der Lösung Rechenschaft geben.

Hierzu muß folgendes vorausgeschickt werden.

1. Weder  $\text{Cu(OH)}_2$ , noch eine der festen, isolierten Lösungen geben Wasser ab, wenn man sie getrennt von der Natronlauge, in der sie entstanden sind und mit der in direkter Berührung sie es tun, in einen Exsiccator bringt.

2. Die blauen Lösungen scheiden, wenn man sie vom Bodenkörper trennt, braune Körper ab, deren Wassergehalt denselben Zusammenhang mit der Cu-Konzentration der Lösungen zeigen, aus denen sie entstanden sind, der in der Fig. 2 zum Ausdruck kommt. Daraus muß man schließen, daß auch unter der Natronlauge die Entwässerung und Bildung fester Lösungen nicht an den Bodenkörpern selbst erfolgt, sondern erst nachdem sie sich zuvor gelöst haben, aus der Lösung heraus.

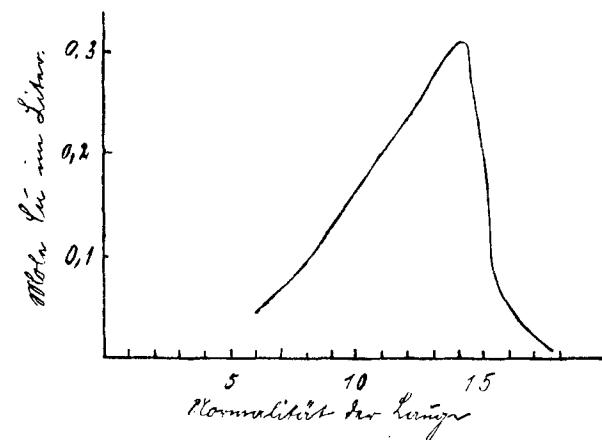
Denken wir uns, der Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Zusammensetzung der Bodenkörper sei durch die Fig. 3 II gegeben. Eine Lösung der Zusammensetzung m kann Niederschläge der Zusammensetzung o bis r bilden, weil sie bezüglich aller dieser übersättigt ist. Zur Ausscheidung derselben wird Zeit benötigt und zwar um so mehr — wie die Untersuchung der Entkupferungsgeschwindigkeit lehrt —, je geringer die Konzentration des Kupfers der Lösung, je mehr die Entwässerung des Bodenkörpers fortgeschritten ist. Von den möglichen Niederschlägen o bis r wird also am schnellsten der unter diesen Umständen wasserreichste o fallen. Fällt nun nach einiger Zeit ein Niederschlag f, wobei die Konzentration der Lösung auf n absinkt, so ist diese ungesättigt am vorher ausgeschiedenen o. Dieses wird sich infolgedessen wieder lösen; die Konzentration erhebt sich auf m, wodurch die Lösung übersättigt wird an f. Dieses wird sich deshalb ausscheiden, nunmehr aber mit größerer Geschwindigkeit, da es schon vorhanden ist und als Keim wirkt.

In dieser Weise bewegt sich das Gleichgewicht mit immer kleiner werdender Geschwindigkeit dem stabilen Endzustand zu. Bei einer übersättigten Salzlösung veranlaßt die erste Ausscheidung eines einzigen Kräckelchens als Keim diejenige der gesamten in übersättigter Lösung befindliche Salzmasse, weil diese eine einheitliche Zusammensetzung besitzt. Hier dagegen kann die erste Ausscheidung die folgenden nicht veranlassen, weil sie in Bezug auf diese metastabil ist. Hier wirken vielmehr die späteren Niederschläge auf Lösungen der früheren auslösend. Die zeitlich nacheinander erfolgenden Ausscheidungen sind eben hier verschiedener Zusammensetzung.

Bei der Entwässerung des Hydroxydes zum Oxyd haben wir also eine Stufenreaktion vor uns, bei der wir in der Lage sind, die auf dem Wege zum stabilen Endzustand sich intermediär einstellenden metastabilen Gleichgewichte zu beobachten, weil die Lösungsgleichgewichte sich schnell herstellen, während die Entwässerung langsam verläuft.

Merkwürdigerweise verhält sich nun das Hydroxyd in sehr starker Natronlauge ganz anders. Hier bleibt es blau und wird nicht entwässert. Die Ansicht, daß es sich hier etwa um metastabil übersättigte Lösungen handelt, ließ sich nicht aufrecht erhalten, da sich durch keinen Keim von CuO oder einer festen Lösung die Entwässerung herbeiführen ließ. Auch war hier nicht etwa CuO löslicher als  $\text{Cu(OH)}_2$ , denn dann hätte sich ersteres in letzteres umwandeln müssen, was nicht der Fall war. Die Erscheinung erklärt sich vielmehr aus der abnorm geringen Löslichkeit des  $\text{Cu(OH)}_2$  in diesen starken Laugen.

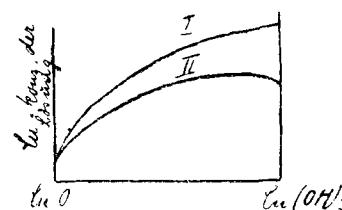
Die Kurve in Fig. 4 gibt ein Bild von der Abhängigkeit der Löslichkeit des  $\text{Cu(OH)}_2$  von der Konzentration der Lauge.



Figur 4.

Die Bestimmung dieser Löslichkeit ist wenigstens bei den verdünnten Laugen wegen der hier schnell erfolgenden Entwässerung nicht leicht. Man muß kurze Zeit schütteln und durch Zentrifugieren ein beschleunigtes Absitzen des Bodenkörpers bewirken. Ein Kriterium dafür, daß die ermittelte Kupferkonzentration der Löslichkeit des Hydroxydes und nicht einer bei seiner Entwässerung gebildeten festen Lösung entspricht, hat man darin, daß das Hydroxyd seine blaue Farbe unverändert erhalten hat,

Eine bestimmte Erklärung für diese plötzliche, bei hohen Laugen beobachtete Abnahme der Löslichkeit vermag ich zur Zeit nicht zu geben. Sie erklärt aber jedenfalls die Tatsache, daß das Hydroxyd in solchen Laugen beständig ist. In verdünnten Laugen ist die Differenz in den Löslichkeiten von CuO und  $\text{Cu(OH)}_2$  sehr groß. Aus den durch Fig. 2 wiedergegebenen Resultaten über die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Zusammensetzung der festen Lösungen können wir annehmen, daß die Löslichkeitskurve eine nach oben ausgebogene Form besitzt. Fig. 5 I.

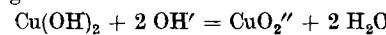


Figur 5.

Eine Verfolgung der Abhängigkeit der Löslichkeit des CuO von der Konzentration der Lauge zeigt, daß sie auch bei stärksten Konzentrationen weiter wächst, während die des  $\text{Cu(OH)}_2$  ein Maximum zeigt, um dann rasche abzunehmen. Die Differenz in den Löslichkeiten des CuO und  $\text{Cu(OH)}_2$ , die in den verdünnten Laugen groß ist, ist in den stark konzentrierten kleiner. Unter solchen Umständen ist es möglich, daß die Kurve aus der Form I in die Form II übergeht, wobei die Löslichkeit ein Maximum bekommt. In der Tat ist dann eine Entwässerung des Hydroxydes nicht mehr möglich, weil feste Lösungen mit höherer Löslichkeit gebildet werden müssen. Auch das Oxyd kann sich dann nicht in Hydroxyd umwandeln, und kein Keim ist imstande, die Entwässerung herbeizuführen. Eine analoge Verschiebung der Kurvenlage ist bezüglich der Dampfspannung bei Lösungen von Essigsäure und Benzol einer- und Toluol andererseits beobachtet worden.

Aus der Abhängigkeit der Löslichkeit des Hydroxydes von der Konzentration der Lauge lassen sich weitere Schlüsse auf die Natur des in Lösung befindlichen Kupfers ziehen. Es stehen sich hier zwei Ansichten gegenüber.

Das Kupferhydroxyd ist kolloid gelöst oder das Kupfer hat komplexe Ionen gebildet. Daß die erste Ansicht unwahrscheinlich ist, wurde schon oben ausgesprochen. Nimmt man an, daß eine Komplexbildung nach



stattfindet, dann gilt nach dem Massenwirkungsgesetz bei Gegenwart von festem Hydroxyd

$$\frac{\text{c}^2 \text{OH}'}{\text{c CuO}_2''} = k.$$

Da man  $\text{c}_{\text{CuO}_2''}$  gleich der Gesamtkonzentration des gelösten Kupfers =  $\text{c}_{\text{Cu}}$  setzen kann, indem das gelöste Hydroxyd zur Kupferkonzentration praktisch nichts beiträgt, so gilt weiter

$$\frac{\text{c}^2 \text{OH}'}{\text{c Cu}} = k.$$

In der Tabelle 1 ist statt dieses Verhältnisses



ausgerechnet, da die Ermittlung der OH<sup>-</sup>-Konzentration in so konzentrierten Laugen recht unsicher ist. Wenn man dieses in Rückicht zieht und die Schwierigkeit der Bestimmung überhaupt, ferner bedenkt, daß von einer Konstanthaltung der Temperatur bei demselben abgesehen werden mußte, so ist die Konstanz des Quotienten eine hinreichende, daß man auf eine solche Komplexbildung zu schließen berechtigt ist. Freilich in den konzentriertesten Lösungen kann von einer Konstanz nicht mehr die Rede sein. Hier liegen aber, wie aus dem plötzlichen Abfall in der Löslichkeitskurve zu ersehen ist, abnorme Verhältnisse vor, die, soviel bis jetzt zu ersehen ist, in einer Veränderung des Hydroxydes selbst durch die starke Lauge begründet sind, wodurch sich sein Löslichkeitsprodukt verändert. Denn nur wenn dieses konstant ist, gelten die aus dem Massenwirkungsgesetz entwickelten Beziehungen

Tabelle 1.

Konz. d. NaOH Mole i. Liter	Konz. d. Cu Mole i. Liter	<sup>c<sup>2</sup></sup> NaOH <sup>c</sup> Cu
6,09	0,041	904
6,96	0,061	794
7,60	0,076	760
8,86	0,127	648
10,30	0,197	549
10,80	0,216	540
12,20	0,248	600
13,90	0,302	640
15,50	0,087	2 761
18,10	0,013	25 201

Die mitgeteilten Resultate wurden mit einem Hydroxyd einer und derselben Herkunft angestellt; sie sind abhängig von der Art seiner Herstellung. So gelang es z. B., ein Produkt zu erhalten, welches in 16 n. NaOH eine beträchtlich größere Löslichkeit zeigte als das, mit dem die Resultate der Tabelle 1 erhalten wurden. Dieses Präparat war nicht wie jenes in der Lauge beständig, sondern wurde unter Braunkärbung entwässert. Im Sinne der oben gegebenen Erklärung ist das verständlich. Indem nämlich bei ihm die Differenz in der Löslichkeit von Cu(OH)<sub>2</sub> und CuO wieder sehr groß ist, geht die Lage der Kurve aus der Form II in die Form I (Fig. 5) über, das Maximum in der Löslichkeit verschwindet, und die Entwässerung kann vor sich gehen.

Welche Faktoren es sind, die bei der Herstellung des Hydroxydes dessen Verhalten bestimmen, ist noch nicht mit Sicherheit zu sagen. Alterungerscheinungen scheinen eine Rolle zu spielen. Die diesbezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Dresden, Oktober 1920.

[A. 201.]

## Über Kriegersatzstoffe und ihre Beurteilung.

Von Dr. PAUL GALEWSKY, Dresden.

(Vortrag gehalten im Sächsisch-Thüringischen Bezirksvereine am 14./9. 1920.)

(Eingeg. am 6./11. 1920.)

Jedem, der unbefangen die wissenschaftlichen und politischen Zeitungen aufmerksam verfolgt, muß es auffallen, wie ungerecht und scharf meistens von berufener und unberufener Seite über viele der durch die Materialnot entstandenen Ersatzstoffe geurteilt wird. Meistens geschieht es, ohne sich zu überlegen, daß durch solche bedingungslose Verurteilung oft die größte Beunruhigung ins Publikum gebracht, die Ausfuhr der betreffenden Gegenstände gänzlich abgeschnitten, die heimische Fertigung unterbunden und viele Arbeiter mit ihren Familien brotlos gemacht werden. Dies muß im Interesse der Gesundung unseres Handels und Hebung unserer Ausfuhr tunlichst vermieden werden, da es sich meistens nur um Kinderkrankheiten handelt, die bei jeder Neufertigung eintreten und meistens sehr schnell behoben werden können, ohne daß es nötig ist, nach der Obrigkeit zu rufen, und unter Bezugnahme irgendeiner der meistens zwar sehr dehnbaren, aber doch für den angezogenen Fall kaum passenden Gesetzesparagraphen stürmisch ein Verbot der meistens sehr aussichtsreichen Fertigung zu fordern. Im Gegenteile muß es unser aller Bestreben sein, die Industrie in der Ersetzung bisher aus dem Auslande bezogener Materialien durch heimische Produkte auf das werkstädtische zu unterstützen. Zeigt sich bei der Erprobung im großen wirklich ein vorher nicht bemerkter Übelstand, so läßt sich derselbe meistens sehr schnell und ohne großes Aufsehen durch gemeinsame Arbeit aus der Welt schaffen.

Zwei in dieser Hinsicht besonders ansprechende Fälle veranlassen mich, diesen Gegenstand vor Ihnen, als dem maßgebenden Forum von Industrie, Wissenschaft und Handel, zu besprechen.

Wie ich schon in Mellands Textilberichten<sup>1)</sup> und der Chemikerzeitung<sup>2)</sup> berichtet, war man durch die Kriegsnot und die Unmöglichkeit, Leder für diesen Zweck zu beschaffen, genötigt gewesen, für Schweißleder für Hüte einen geeigneten Ersatz zu schaffen. Nach langer praktischer Erprobung brachte man einen äußerlich sehr gut aussehenden Schweißlederersatz heraus, der aus natürlichen oder künstlichen Textilfasern, also aus Baumwolle- oder Jutegewebe oder solchen aus Papierstoffen bestand, die mit Nitrocelluloselösungen imprägniert und mit natürlichen oder künstlichen Farbstoffen meistens braun gefärbt waren. Um diesen Kunstledern die nötige Geschmeidigkeit zu geben, mußte man den Celluloselösungen ziemlich viel Weichmachmittel zusetzen und zwar, da die sonst üblichen, Ricinusöl, Campheröl, oder billige ätherische Öle nicht zu beschaffen waren, sogenannten Campherersatz, Phenol-, Kresol- oder Naphthaläther. Von diesen hatten nun einige die bei der ausgedehnten Erprobung im kleinen nicht bemerkte unangenehme Eigentümlichkeit, sich unter der Einwirkung von Schweiß, besonders in der Sommerhitze bei stark transpirierenden Personen, zu verseifen, und freies Phenol, Kresol usw. wieder abzuscheiden. Durch diese Körper sind höchst wahrscheinlich die plötzlich geradezu explosionsartig auftretenden Hauterkrankungen beim Tragen von Mützen, Hüten usw. mit solchen Ersatzschweißledern entstanden, die zu Beginn des Sommers aus allen möglichen Gegenden Deutschlands gemeldet wurden. Durch radikales Eingreifen und sofortige Erkennung und Abstellung der Ursache wurden die Epidemieherde beseitigt und man hört nur noch von vereinzelt auftretenden Fällen, die meistens sehr rasch abheilen. Da genügend stabile Weichmachmittel zur Hand waren, lag nicht die geringste Veranlassung vor, aus dieser Sache eine große Staatsaktion zu machen und mit Steinen nach der Industrie zu werfen. Hier die vielen, nicht zutreffenden Ansichten mitzuteilen, die veröffentlicht wurden, führt zu weit, es wurden Kondensationsprodukte von Phenolen usw. mit Formaldehyd angenommen und noch manch anderem die Schuld gegeben, die Herstellung durchlässiger Schweißleder gefordert und schließlich für gänzliche Abschaffung der Hüte in der wärmsten Weise eingetreten. Daß es mit Freuden aber zu begrüßen ist, daß es gelungen ist, Leder durch ein heimisches Produkt zu ersetzen und daß diese vielversprechende Fertigung mit allen Mitteln gefördert werden muß, da sie bei richtiger Entwicklung einen sehr lohnenden Ausfuhrartikel abgeben kann, vergessen die meisten, die nach einem anfänglichen Mißerfolge, wie er überall vorkommen kann, die ganze Fertigung sofort eingestellt wissen wollen. Dabei ist es doch eine Kleinigkeit abzuheften und zu verbessern und das früher besonders bei billigen Hüten viel und ohne den geringsten Schaden benützte Wachstuch durch ein besseres, edleres Produkt zu ersetzen. Viele übersehen auch, daß selbst natürliches Schweißleder, wenn es nicht ganz vorsichtig zugerichtet, oft zu Hautreizungen Anlaß gegeben, und daß jeder Kenner ein neues Hutleder, bevor er es in Gebrauch nahm, mit Magnesia usta abrieb, und daß es für jeden, noch so unschuldigen chemischen Körper möglich ist, Leute zu finden, die gegen denselben eine Idiosynkrasie besitzen, und obgleich Tausende und Abertausende ihn ungestraft und unbeschadet jahrelang verwenden, bei der Berührung mit demselben, oder wenigstens längerer Benützung, starke Hautausschläge, Ekzeme bekommen. Es ist also, ehe man über ein neues, unbekanntes Produkt den Stab bricht, äußerste Vorsicht geboten.

Nun zum 2. Falle. Genau das gleiche Bild. Im Laufe des langen Krieges fing nach Abschnürung der Einfuhr von Seide selbst über neutrale Länder, die zur Herstellung der Kartuschbeutel für die Artillerie benötigte Naturseide zu fehlen an und man sah sich genötigt, zu einem Ersatzstoffe zu greifen. Der nächstliegende, Kunstseide, bewährte sich glänzend, und zwar verwendete man meistens eine nicht völlig denitrierte Nitroseide, nach allerdings nicht sicher bestätigten Nachrichten, teilweise wenigstens auch Acetatseide. Von diesen in ganz ungeheuren Mengen benötigten Kunstseiden geweben, soweit sie mir in die Hand kamen, Nitroseide, waren beim Zusammenbrüche sehr bedeutende Läger auf den einzelnen Depots vorhanden. Bei dem allgemeinen Durcheinander in der ersten Revolutionszeit wurden zunächst große Mengen dieser Stoffe entwendet, nachher aber auch solche von Amts wegen für billiges Geld dem legitimen Handel zugeführt, und außerdem unter direktem Zwange unter den gleichen Bedingungen auch den Arbeitern und Beamten, die diese kostbaren Seidenstoffe unter allen Umständen für ihre weiblichen Schönern als Sonntagsstaat haben wollten, abgegeben. Alle Warnungen halfen nichts, erst als ein sicherer Unglücksfall festgestellt war, gelang es durch Gutachten der zuständigen Stellen, die ungefähr im Juli 1919 erfolgten, die Kauflust abzustellen. Bestimmte Nachrichten über weitere Unfälle waren nicht festzustellen, nur allgemein gehaltene Zeitungsnachrichten, die nichts besagten. Auf Grund derselben war dann in den Tageszeitungen zu lesen, die Kunstseidenstoffe fielen unter das Sprengstoffgesetz (!!!) und müßten schon aus diesem Grunde, abgesehen von ihrer Gefährlichkeit, verboten werden. Daß bei einem solchen Vorgehen die

<sup>1)</sup> Jahrgang 1920, Nr. 3, S. 54.

<sup>2)</sup> Jahrgang 1920, Nr. 102, S. 635; Nr. 19, S. 739.