

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXIII. Jahrgang.

Heft 31.

5. August 1910.

### Verfärbung des Holzes durch Einwirkung von Gasen und Dämpfen für seine kunstgewerbliche Veredelung<sup>1)</sup>.

Von H. WISLICENUS, Tharandt.

(Eingeg. 21.6. 1910.)

#### Allgemeines.

Es ist üblich, jede den Handelswert eines Rohstoffes steigernde Behandlung als „Veredlung“ zu bezeichnen. Der Kaufwert hängt aber wiederum von der Wertschätzung des Publikums ab. Im reinen und höchsten Sinne wird man den Ehrennamen Veredlung nur dann gebrauchen dürfen, wenn die wichtigsten Eigenschaften der Ware gehoben werden, ihre Echtheit, Zweckmäßigkeit und Schönheit, und wenn die stoffliche Veredlung sich auf das ganze Material erstreckt, durch und durch geht, und nicht etwa bloß oberflächlich ist.

Deshalb kann man die zurzeit üblichen Veredlungsverfahren für Holz, die sich allermeistens nur auf die äußerste Oberfläche erstrecken, und die ich deshalb kurz als „Holztüncherei“ kennzeichnen möchte, nicht zu den vollberechtigten Veredlungsverfahren rechnen.

Der hier gebrauchte Ausdruck Tüncherei für das übliche Holzfärben, Lackieren und Polieren soll solche Verfahren keineswegs ganz verwerfen. Sie sollen vielmehr damit gekennzeichnet werden als typische Verfahren der Oberflächenbehauptung, denen naturgemäß auch die Schwächen der „Oberflächlichkeit“ im gewöhnlichen Sinne, des oberflächlichen Aufputzes anhaften. Es ist ja bekannt genug, wie unschön abgegriffene, abgenutzte, gestoßene Stellen bei allen gefirnierten, lackierten, gestrichenen und gefärbten Holzgeräten wirken. Dagegen haben es wertvollere, derbschöne, ungetünchte Holzgeräte und Holzbauten oft an sich, daß ihnen die Zeichen des Alters und langer Benutzung als Merkmale ihrer Dauerhaftigkeit, ihrer Leistung und inneren Bedeutung nicht nur historischen, „malerischen“ oder Liebhaberwert, sondern oft geradezu einen hohen Kunstwert verleihen, den Kaufwert aber dabei wenigstens nicht herabsetzen. Das beweist die hohe Schätzung der gediegenen, wenn auch noch so abgenutzten Altertümer. Über solche ethische Werte alter Holzgegenstände und Holzbauten aus den großen Zeiten

<sup>1)</sup> Diese um die Wende der Jahre 1909 und 1910 verfaßte Arbeit bildet einen Teil des ersten Bandes der „Gewerblichen Materialkunde“: Die Hölzer, die demnächst im Verlag von Felix Krais in Stuttgart erscheinen wird, herausgegeben unter der Ägide des Deutschen Werkbundes von Dr. P. Krais-Tübingen. (Die Red.)

blühender Kunst oder von ungekünstelten Schöpfungen schlichter Bauern sind sich die künstlerisch Gebildeten der ganzen Welt einig, gleichgültig, ob dem einzelnen für seine Umgebung der Stil abendländischer Kunstkultur, die üppige Kunst des Orients, die Schöpfungen einfältiger Bauernkünstler oder kunstbegabter Urvölker zusagen oder nicht.

Solche Echtheitswerte kann die Oberflächenbehandlung des Holzes bis jetzt nicht schaffen. Auch seit dem Aufblühen unserer „angewandten Kunst“ ist es nur wirklichen Künstlern gelungen, mit Hilfe lebhafter Farbbeizen oder Anstrichfarben eindrucksvolle und schöne Farbwirkungen an hölzernen Einrichtungsgegenständen hervorzubringen. Das Holzmaterial selbst tritt dabei an Bedeutung zurück. Wo es die gegebene Aufgabe ist, minderwertigem Holzmaterial wenigstens vorübergehend ein reizvolles Äußeres zu geben, da behalten natürlich auch solche oberflächliche Farbbeizen oder ganz einhüllende Anstriche ihren Wert und Zweck.

Kostbare Holzsachen werden aber meist nicht nur für Jahrzehnte, sondern für die Jahrhunderte geschaffen. Sie müssen ihr gutes Ansehen sehr viel länger bewahren als die Erzeugnisse der Spinnerei und Weberei. Der Anspruch an die Echtheit der Färbung ist daher bei Holzgeräten größer als bei Textilwaren. Tatsächlich genügt solchen Anforderungen nur eine geringe Auswahl der gebräuchlichen Holzfärbeverfahren und in vollem Maße keine einzige Färbung mit künstlichen Farbstoffen<sup>2)</sup>, obwohl unter mehreren Tausenden moderner organischer Farbstoffe jetzt eine große Anzahl von solchen zur Verfügung steht, die beständiger sind als die besten von alters her gebräuchlich natürlichen Pflanzenfarbstoffe. Und gäbe es solche Farbstoffe und Verfahren, mit denen man Hölzer dauernd „licht- und luftecht“ färben könnte, so sind bis heute selbst die geschicktesten Handgriffe doch nicht imstande, die Oberflächenbeizung bis zu einer befriedigenden Tiegründigkeit durchzuführen. Die sog. Spiritusbeizen, d. h. Lösungen von Farbstoffen in Alkohol, färben noch am tiefsten. Die spirituslöslichen Farbstoffe sind aber nicht die echtesten. Wasserbeize dringen auf den meist in der Längsrichtung der Faser geschnittenen Holzflächen nur auf geringe Bruchteile eines Millimeters ein; Terpentin und Wachsbeize färben nur die alleräußersten Oberflächenchischen des Holzes<sup>3)</sup>.

Um das Holz mit Farbbeizen durch seine ganze Masse zu färben, sind größere Kraftanstrengungen und die gleichen umfangreichen Apparate erforderlich, wie sie für die Imprägnierung mit Teer und anderen Konservierungsmitteln zum

<sup>2)</sup> Vgl. u. a. Zimmermann, Das Beizen und Färben des Holzes, 5. Aufl. (1908), S. 6—10.

<sup>3)</sup> I. c. S. 11.

Schutz des Holzes gegen Fäulnis im Gebrauch sind<sup>4)</sup>. (Vgl. hierzu Abschnitt II dieses Kapitels.) Besonders bekannt sind die Pfister- von Brenner-schen patentierten Verfahren<sup>5)</sup>, die in der Versuchsholzfärberei des Freiherrn von Brenner in Niederösterreich aufgenommen wurden, aber nicht zum vollen Erfolg durchgedrungen sind. Abgesehen von erheblichen technischen Hemmnissen haftet dieser Farbstoffimprägnation ein Grundfehler an. Da nur unzerlegtes Holz imprägniert wird, so werden auch die Holzmassen durchtränkt, die beim Verarbeiten mit Säge, Messer und Hobel wertlosen Abfall geben. Teuerer Farbstoff wird so verschwendet.

Bei der Teerimprägnierung wird gleichfalls die ganze Holzmasse, oft nicht unschön, bräunlich bis dunkelbraun durchgefärbi. Allein diese Färbung entspricht nicht den Anforderungen wertvoller Holzmassenfärbung, weil die färbende Substanz des Teers weder die Eigenschaften eines Farbstoffs hat, noch geruchfrei ist. Sogenannte Teerdämpfe würden aus den gleichen Gründen nicht befriedigen, schon weil n e b e l f ö r m i g e Massen auch nicht wesentlich leichter in Holz eindringen als die flüssigen Konserverungsmittel bei den best durchgearbeiteten (Bur-nett- oder Boucherie-) Imprägnierverfahren.

Von vornherein ist es nicht auffallend oder wunderbar, daß G a s e und D ä m p f e eine ungleich größere Fähigkeit besitzen, das Gefüge der Holzfasern und Gewebemassen rasch bis in die größte Tiefe hinein zu durchdringen als die flüssigen Holzbeizen.

Die praktische Erfahrung hat in die Holzfärberei bisher nur den überhitzten Wasserdampf und eine Gasart eingeführt, die in mancherlei Gestalt mit ursprünglichen oder künstlich eingebrachten Stoffen im Holz entsprechende Farbwirkungen ergibt: das A m m o n i a k g a s . Auch die wässerige Lösung des Ammoniaks, der sog. „Salmiakgeist“, wird in der Technik der Holzfärberei der neueren Zeit als „flüssige Räucherbeize“ verwendet, aber mit dem geminderten Erfolg aller flüssigen Beizen. Die Gaswirkungen des Ammoniaks haben weit größere Bedeutung.

Im allgemeinen ist nur hervorzuheben, daß die Holzfärbeverfahren, die als G a s w i r k u n g e n gekennzeichnet sind, sich vom Holzbeizen grundsätzlich durch folgende Hauptvorgänge und Ergebnisse unterscheiden.

#### H a u p t e i g e n t ü m l i c h k e i t e n .

1. Es sind nicht oder nur ausnahmsweise färbende Stoffmassen in das Holz einzubringen. Farbstoffe sind nicht erforderlich. Meist sind nur sehr geringe Mengen der Gase und Dämpfe nötig zur Färbung der Hölzer durch die Masse.

2. Die Färbungen mit Hilfe von Gasen und Dämpfen sind dementsprechend keine Färbun-

<sup>4)</sup> Man war von jeher bestrebt, solche Tiefbeizverfahren oder Durchfärbungen zu vervollkommen, besonders in Frankreich. Für die I m i t a t i o n von Ebenholz ist die Anwendung verminderter Druckes zum Entleeren des Saftes und der Luft und erhöhten Druckes zum Einpressen der Beizen unumgänglich. Allein auch in dieser Weise ist es nicht leicht, stärkere Holzmassen zu durchtränken.

<sup>5)</sup> Österreichische Patente Nr. 5588, 6504, 7489, 10 821.

g e n im strengen Sinne. Sie sind vielmehr als V e r - färb u n g e n zu bezeichnen.

3. An diesen Verfärbungen nehmen Bestandteile des Holzes mit merkbaren, aber meist doch geringfügigen Verwandlungen teil, und zwar sind dies hauptsächlich leicht veränderliche und zerstörbare Bestandteile des Saftes und der Holzsubstanz, dieselben Stoffe also, die bei der Cellulosegewinnung aus Holz wegen ihrer leichten Zerstörbarkeit von der chemisch sehr widerstandsfähigen Cellulosefaser völlig getrennt werden können. Hauptsächlich Gerbstoffe und mit ihnen verwandte Stoffe, weniger widerstandsfähige Kohlehydrate wie Zuckerstoffe, Gummiarten usw.

Alkalien, Ammoniak und überhitzter Wasserdampf färben diese Stoffklassen dunkel oder zerstören sie bis zur Bildung brauner, sog. „Humin“-Körper.

4. Gase und Dämpfe haben den erwähnten physikalischen Vorzug des leichten Durchdringens (Diffusion) durch die Gewebe, vollbringen aber brauchbare Verfärbungen der Hölzer nur unter Mithilfe anderer Einflüsse. Solche mitwirkende Einflüsse sind h o h e T e m p e r a t u r (vgl. das „Dämpfen“ des Buchenholzes) oder Licht (vgl. natürliche Verfärbungen), Feuchtigkeit oder andere wirksame Hilfsstoffe, oder schließlich ein Zusammenwirken verschiedener Faktoren. So ist der Luftsauerstoff ein Helfer bei der Ammoniakgaswirkung, oder umgekehrt das Ammoniak ein Beschleuniger der Oxydation oder langamen Verbrennung.

5. Die wesentlichste Erscheinung bei der Wirkung der Gase, besonders des Ammoniaks, ist das Hervortreten s t u m p f e r , m a t t e r Verfärbung s t ö n e . Das ist kein Nachteil, sondern der Hauptvorzug dieser Verfärbungsmethoden, denn die gebrochenen, gedeckten Farbtöne haben keine aufdringliche oder abstoßende Wirkung, sondern machen den Eindruck bewährter ruhiger Altersfarben.

Die Erzeugung von Altersfärbungen in der ganzen Masse geschnittenen Holzes ist also die wesentliche und natürliche Aufgabe der Behandlung von Holz mit Gasen und Dämpfen.

Die Geschmacksströmungen geraten von Zeit zu Zeit in Schwingungen von einem Gegensatz zum anderen, bis wieder ruhigere Auffassungen die Oberhand gewinnen. So haben die Überschwänglichkeiten der grellen Kunstfarbbeizen eine Gegenströmung im Holzkunstgewerbe gezeitigt; man versuchte, das n a c k t e Holz, nur in durchsichtige Lasuren gehüllt, für Wohnungsausstattungen zu verwenden. Vom Standpunkte der Echtheitsbewegung war dies insofern ein Fortschritt, als die Qualität des Holzmaterials selbst zur Geltung gelangte. Man kann diese Gegenbewegung wohl als Ergänzung der bunten Holztücherei für solche Fälle willkommen heißen, wo nicht minderwertiges Holzmaterial in ein schönes Gewand gekleidet, sondern a u s g e s u c h t edles Holz durch seine wirklichen Eigenheiten, seine Struktur usw., zur Wirkung kommen soll. Freilich sind solche Edelhölzer oder auch wertvolle Sortimente schlchter Holzarten das kostspieligste Rohmaterial.

Aber mit „nacktem“, von Natur aus ungefärbtem Holze sind keine behaglichen Räume zu schaffen. Werden auch Luft und Feuchtigkeit durch Firnis, Lacke oder Wachsüberzüge von der Außenfläche einigermaßen ferngehalten, so wirkt doch das Licht sowohl auf die Holzmasse als auch auf die Deckschichten. Veränderungen werden allmählich merkbar.

Daher liegt es der heutigen Zeit, die mehr und mehr Verständnis für solche Dinge gewinnt, nahe, dem Bewährten, Soliden und Natürlichen wieder mehr nachzuspüren. Den Leitfaden für dieses zeitgemäße Streben gibt die Beobachtung der natürlichen Verfärbung des rohen Holzes, wie es ungetüncht und ungebeizt im geschmackvollen Bauernhaus älterer Zeiten verarbeitet ist und unberührt von Künstelei und Mode im Laufe der Jahrhunderte nur einer einzigen Veränderung unterliegt: dem „Altern“, mit zunehmender Schönheit und Behaglichkeit.

Freilich ist nichts natürlicher, als daß das Altern Zeit braucht. Das Altersgrauwerden des Holzes braucht mehr Zeit, als das Getriebe des neuzeitlichen Gewerbelebens zur Verfügung hat. Man mußte daher versuchen, die Naturvorgänge zu beschleunigt Gang zu veranlassen.

Die zweckmäßigste Beschleunigung der natürlichen Vorgänge mit möglichst natürlichen Mitteln ist die beste Vereinigung von Natur und Kunst für solche Verfahren der Holzverfärbung durch die Masse. Das gesuchte, natürlichste Beschleunigungsmitel erkennen wir in dem Zusammenwirken besonders wirksamer Gase und Dämpfe mit Luft und Feuchtigkeit, wenn wir nunmehr einen Überblick über die Gaswirkungen der Natur und Technik im einzelnen nehmen.

#### Besondere Arten von Gaswirkungen.

##### A. Natürliche Verfärbungen des geschnittenen Holzes an der Luft.

###### 1. Vergilbung und Verbräunung. (Das Holzhaus der Hochalpen.)

Jedes Holz färbt sich an der Luft. Äußerst langsam geht diese Verfärbung durch die Masse hindurch. An der Oberfläche treten auffallende Wirkungen oft rasch hervor, die nicht durch einzelne wirksame Stoffe veranlaßt werden, sondern stets durch das Zusammenwirken des Sauerstoffs in seiner gewöhnlichen und in seiner „aktivierten“ Form (Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd) mit dem Licht als Helfershelfer oder mit L i c h t , W ä r m e , F e u c h t i g k e i t und oxydierbaren oder leicht zersetzbaren Bestandteilen des Holzes oder Holzsafses. Schließlich sind feste Bestandteile der Luft, Staub, besonders Spuren von Eisen, manchmal auch Pilze und Bakterien an auffallenden Verfärbungen beteiligt<sup>6)</sup>.

Das Licht kann nur in den äußersten Oberflächenschichten mitwirken. Die Lichtwirkung ist ja z. B. vom Vergilben des Holzpapiers her allgemein bekannt. Offenbar spielen aber die ultravioletten Strahlen dabei eine besondere Rolle<sup>7)</sup>.

Wir finden aber stets zwei Färbungsvorgänge neben- oder nacheinander verlaufend am verarbeiteten Holz: eine nur langsam merkbar werdende Innenfärbung und verschied-

dene auffällige natürliche Oberflächenfärbungen: Vergilbung, Verbräunung, Vergrauung.

Die Verbräunung ist keineswegs bedeutungslos für das Holzkunstgewerbe. Wie wunderbar mutet uns die herrliche Braunfärbung der hölzernen Häuser in den Hochalpen an! Es sind unnachahmbare Farbtöne, die man nur am alpinen Holzhaus, besonders in der Nähe des ewigen Schnees und der Gletscher und Firne — dort, wo auch die Kraft des Sonnenlichtes und vor allem die Wirkung ultravioletter Strahlen noch wenig durch die Atmosphäre geschwächt ist — findet. Der Wiener Botaniker Wiesner<sup>8)</sup> hat aus gelegentlichen Beobachtungen geschlossen, daß sie in den Alpen, „in der Nähe von Wasserflächen oder in feuchten Waldtälern“ besonders schön zu finden seien. Doch findet man das leuchtende Rotbraun in feuchten Waldtälern oder an Wasserflächen des Tieflandes nicht. Einige Beobachtungen, die gewisse Aufschlüsse über diese merkwürdige Erscheinung geben können, hat Verf. teils gemeinsam mit dem Straßburger Botaniker Jost verfolgt.

Stets ist das Holz auf der „Wetterseite“, auf die häufig Regen oder Schnee wirken, vergraut, auf den Sonnenseiten dagegen je nach dem Alter mehr oder weniger gebräunt. Bei Jahrhunderten alten Häusern ist das Braun stellenweise so dunkel geworden, daß es im zerstreuten Tageslicht fast schwarz erscheint. Die ins Freie ragenden Stirnenden des Gebäckes findet man bei den ältesten Bauten, die dem Abbruch nahe sind, geradezu verkohlt. Wenige Jahre alte Holzflächen haben erst ein lichtbraunes, ganz neue nur ein schwach vergilbtes Aussehen. Zwei Erscheinungen, die man ohne Ausnahme findet, sind: das reine Grau auf der Wetterseite und die völlige Entfärbung über den Stalltüren oder Abortfensterchen. Die von den Ammoniakdünnen solcher Räume getroffenen Flächen sind papierweiß wie die kalkgetünchte Sockelmauer. Dadurch wird die Verbräunung als eine typische Oberflächenverfärbung erkennbar, und zwar als sehr zarte Färbung, die von den feuchten Ammoniakdünen leicht und vollständig weggelöst wird. Eigentlich tritt an den Rändern der weißen Entfärbungsflächen eine dunklere Zone hervor, in der die färbende Substanz entweder gehäuft oder vom Ammoniak zunächst nur dunkler getönt ist. Eine nähere Untersuchung der gebleichten Flächen hat ergeben, daß dort nicht nur die färbende Substanz verloren

<sup>6)</sup> Z. B. bei der gelegentlich kunstgewerblich verwerteten „Grünfäule“ des Holzes. Über eine eigenartige organismenfreie chemische „Vergrünung des Lindenholzes“ ist soeben eine Mitteilung von Neger in der Naturwissenschaftlichen Zeitschrift für Land- und Forstwirtschaft 1910 erschienen. Die Ursache ist eine Gaswirkung, d. h. die Wirkung des Luftsauerstoffes auf Gerbstoffe und Eisensalze in Holzsäfte.

<sup>7)</sup> Vgl. z. B. die Wirkung des ultravioletten Lichtes auf Wasser und Wasserdampf (— Zerlegung des Wassers in  $H_2$  und  $H_2O_2$ , —), Kernbaum, Comptes Rendus 149, 116. Vgl. auch Gebhard, diese Z. 23, 821.

<sup>8)</sup> Sitzungsberichte d. K. K. Akad. d. Wiss. Wien, 49.

gegangen ist, sondern die ganze „Lignin“-Masse des Holzes. Die Oberfläche ist ein schneeweisser Filz von Fasern reiner Cellulose, an denen keine Ligninreaktionen mehr erkennbar sind. Alle leicht zerstörbaren Inkrustationsstoffe sind offenbar durch das Zusammenwirken von Licht, Luft, Wasser dampf und Ammoniak gas allmählich vollkommen vernichtet worden — ein untrügliches Zeichen für die außerordentliche Wirkungsfähigkeit dieser Gase im Verein mit den Koefizienten Licht und Zeit.

Das Merkwürdigste an dieser natürlichen Holzbräunung ist die Tatsache, daß sie im Tiefland nicht annähernd in dieser Schönheit zu finden ist. Je weiter man sich von der Region des ewigen Schnees in die licht- und ozonärmere Tiefe begibt, desto seltener wird die schön leuchtende Braunkärbung, desto häufiger die (immer weniger reine) Graufärbung. Wo man in nicht alpiner Gegend lebhafte Bräunung an Holzbauten (Scheunen usw.) beobachtet, da ist sie künstlich durch Anstrich mit Carbolineum, Teer usw. lediglich zum Fäulnisschutz des Holzes hervorgerufen, oder sie ist nicht schön braun. Sehr wahrscheinlich sind an diesen Färbungen die gegen Licht und Luft empfindlichen Gerbstoffe und Eisenoxydulsalze der Säfte beteiligt. Diese Fragen sind gewiß einer näheren Untersuchung wert.

## 2. Vergrauung an der Luft.

Wenn geschnittenes Holz an freier Luft einigermaßen vor Nässe geschützt lagert, so vergilbt die oberste Schicht anfänglich; dann aber tritt bald eine meist unschöne graue Oberfläche hervor. Diese hat nichts gemein mit dem das Innere des Holzes durchdringenden Altersgrau. Von Wiesner<sup>8)</sup> ist diese Erscheinung als „Vergrauung des Holzes“ bezeichnet und als Oberflächenverfärbung bezeichnet worden. Schramm<sup>9)</sup> hat ihre Ursache aufgeklärt. Spuren von Eisen im Holz selbst — besonders im Splint — oder im Staub der Luft bilden mit Saftstoffen, die bei der Berührung mit Luft oxydiert werden, die anfangs grünlich oder violettblau, schließlich schmutziggraue Oberflächenfarbe. Diese Verfärbungen können, wie alle Eisenfärbungen, mit Oxalsäure sofort aufgehellt oder entfärbt werden. Auch kann man künstlich mit Eisensalzen die gleichen Graufarben auf gewissen Hölzern herstellen. Auf natürlichem Wege erscheint sie am raschesten an hölzernen Zäunen, Pfählen und Bauten, die an staubigen Straßen oder Höfen stehen. Wie oben bereits erwähnt wurde, sieht man sie aber unter allen Umständen, auch auf grüner Älm in staubfreier Luft auf der dem Regen und Schnee besonders ausgesetzten Seite von Holzbauten.

Gibt die Eisenvergrauung immerhin rasch ein altersgraues Aussehen, das fast angenehmer berührt, als ganz frisches, ungefärbtes, nacktes Holz, so hat sie — wie nun klar sein wird — nicht die künstlerische Bedeutung und Wirkung, wie sie uns im wirklichen Altersgrau des Holzes im Innern der Bauernstube so ansprechend erscheint.

<sup>8)</sup> Jahresbericht der Vereinigung für angewandte Botanik 1906.

## B. Künstliche Verfahren zur Verfärbung des Holzes mit Gasen und Dämpfen.

### 1. Das „Räuchern“ mit Ammoniak.

Bisher hat man dieses verhältnismäßig neue Verfahren nur bei gerbstofffreien Holzarten benutzt, um das angenehme Graubraun hervorzurufen, das bei antiken Eichenholzgeräten so hoch geschätzt ist. Die besseren technischen Hilfsbücher für das Holzfärben geben Anweisungen für die sehr leicht ausführbare „Alteichenimitation“ und für gewisse neuere Ergänzungen, mittels deren man an gerbstofffreien Holzarten eine Alteichenbeizung durchführen kann.

Das gewöhnliche Räuchern geschieht sehr einfach, indem die fertig verarbeiteten Holzgeräte etwa ein bis zwei Tage lang in einem luftdicht verschließbaren Raum der Einwirkung von Ammoniakdünsten und Luft ausgesetzt werden. Man stellt Schalen mit konz. Ammoniakwasser zu den Holzgeräten in die Kammer. Oder man entwickelt Ammoniak aus einem Gemenge von Salmiak mit gelöschtem Kalk durch Erhitzen in einem durch eine kleine Spiritusflamme geheizten Topf. Die geringen Mengen von Ammoniak erzeugen mit dem Sauerstoff der Luft zusammen mehr oder weniger mattbraune Farbtöne im Holz um so tiefer nach dem Innern der Holzmasse hinein, je mehr und je länger die Dämpfe einwirken.

Die übliche Wirkungsdauer von ein bis zwei Tagen genügt für eine weit tiefere Ausfärbung, als sie mit flüssigen Beizen erreicht werden kann, wenn nicht geradezu völlige Verfärbung durch die ganze Masse stärkerer Stücke erzielt werden soll. Doch geht die Wirkung auch nach 2—3 Tagen selten tiefer als 2—3 mm.

Die erwähnte Ergänzung des Verfahrens für gerbstofffreie Holzarten folgt dem naheliegenden Gedanken, in das Holz zunächst gerbstoffähnliche Beizen einzuführen und diese dann durch Ammoniak dunkel zu färben. Weil eigentliche Gerbstoffe nicht leicht tief in das Holzgewebe eindringen, verwendet man als Beize eine 5—10%ige heiße Lösung der nicht kolloiden, äußerst leichtoxydierbaren Pyrogallussäure in Wasser, die sich mit Ammoniak und Luftsauerstoff stark dunkel färbt. Ohne weiteres ist ersichtlich, daß diese Pyrogallusbeize wieder nicht imstande ist, in die tiefen Schichten des Holzes einzudringen. Der wesentliche Vorteil der Ammoniakgaswirkung wird dadurch ausgeschaltet.

Den gleichen grundsätzlichen Mangel weisen auch die von Thimm angegebenen Salmiakräucherverfahren<sup>10)</sup> auf, bei denen in (gerbstofffreie) Hölzer Lösungen von solchen Metallsalzen eingebracht werden, die beim „Räuchern“ mit Ammoniak oder mit Schwefelwasserstoff verschiedenen gefärbte Metallverbindungen in der Holzschicht bilden. Es wird zwar auf diese Weise möglich, die verschiedensten Farbtöne zu erzielen, aber wieder nur in der Oberfläche. Dafür können aber auch die wässrige Ammoniaklösung (wässrige Räucherbeize) oder alle anderen bekannten Beizverfahren benutzt werden. Selbst für das Eichenholz wird durch weitere Hemmnisse die Verwendung der Am-

<sup>10)</sup> Vgl. Haubold, Das Färben und Imitieren des Holzes. Berlin 1888, Fischer, 16.

moniakräucherung so weit eingeschränkt, daß sie trotz ihrer Einfachheit nur selten benutzt wird:

Der natürliche Gerbstoffgehalt des Eichenholzes ist nicht nur sehr verschieden bei verschiedenen Stämmen. Er schwankt vielmehr oft in den Schichten des Holzes so stark, daß streifige und fleckige Verfärbungen die Folge sind.

Da nur fertig verarbeitete Geräte geräuchert werden können, muß zusammengehöriges Haugerät, wie eine Zimmereinrichtung, möglichst aus einem Stamm gebaut und gleichzeitig in eine Kammer eingestellt werden, um gleiche Färbung zu erzielen.

Jede Beschmutzung der Flächen durch Beührung mit unsauberer Hand, durch Schmutz, Fett, Leim usw. verursacht Flecken, die das gebeizte Gerät stark entwerten.

Überdies ist die Ammoniakräucherbeizung nicht wasserbeständig. Wo nicht Lack oder Politur schützen, da entstehen mit Wasser häßliche Flecke.

## 2. Das Dämpfen des Holzes. (Einwirkung von überhitztem Wasserdampf.)

Für die Frage der Behandlung des Holzes mit Gasen und Dämpfen ist dieses bis vor kurzem nur für einen ganz besonderen Zweck bisher aber für die Holzfärbung wenig gebräuchliche Verfahren wichtig<sup>11)</sup>. Das Rotbuchenholz ist ursprünglich nicht mit den Eigenschaften eines edlen Geräteholzes ausgerüstet.

Das Dämpfen des Buchenholzes ermöglicht aber eine Veredelung, für die kein anderes Verfahren sich eignet. Besonders die ganz eigenartige Industrie der Thonet-Möbel, die hauptsächlich aus gebogenen Buchenstäben hergestellt werden, hat sich die Wirkung des Wasserdampfes auf Holz zunutze gemacht (vgl. Kap. 10), allerdings fast ausschließlich für das Biegen, während die dort als unwillkommen angesehene Färbung sorgfältig verhütet wird, besonders weil sie bei verschiedenem Holzmaterial ungleich ausfällt.

Solche Maßnahmen, wie das Biegen, das der ursprünglichen Natur des Holzmaterials Gewalt antut, sind aber im heutigen Holzkunstgewerbe nicht mehr so geschätzt wie gegen Ende des letzten Jahrhunderts. Die neue Zeit fordert mehr Gefühl für die ursprünglichen Eigenschaften des natürlichen Rohmaterials. Doch ist einleuchtend, daß eine solche Veredelung eines an sich sehr unedlen Materials für gewisse Zwecke auch verfeinertem Gefühl und Geschmack in besonderem Maße Genüge zu tun vermag.

Das Dämpfen bei höheren Temperaturen bewirkt nun aber zugleich auch eine gleichmäßige Braunkärfbung des Holzes durch seine ganze Masse. Sie ist die Folge einer Art Humifizierungsersetzung der gegen hohe Temperatur wie gegen Alkali und Wasserdampf empfindlichen Ligninbestandteile (Zucker- und Gummiarten, Gerbstoffe usw.). Es verlohnt sich daher, an dieser Stelle auf diese Gas- oder Dampfbehandlung hinzuweisen, besonders im Hinblick auf das in der neueren Zeit hauptsächlich in Amerika an Bedeutung zunehmende Verfahren der Trocknung

des Holzes mit überhitztem Wasserdampf („trockenem Dampf“), mit dem wohl ein solches Gasfärbeverfahren für geeignete Holzarten verbunden werden könnte.

## 3. Behandlung von Holz mit Bodengasen, „Bodenverbräunung“ (echte Humifizierungsverfärbung) geschnittenen Holzes.

Dem im allgemeinen Teil dargelegten Grundsatz, die natürlichen Verfärbungsvorgänge des Holzes mit möglichst natürlichen Mitteln zu fördern, entspricht das Grauholzverfahren, das nach den Versuchen des Verf. bei den Dresdner Werkstätten für Handwerkskunst ausgearbeitet<sup>12)</sup> und betriebsmäßig in den neuen Anlagen in Hellerau-Dresden eingerichtet wurde, überraschend gut. Es ist nur auf diesem Wege möglich geworden, in verhältnismäßig kurzer Zeit matte, braungraue Altersfarbentöne in jeder Holzart durch die ganze Masse stärkster Bretterbohlen oder Klötzer hervorzurufen. Natürlich eignen sich auch hierfür die verschiedenen Holzarten nicht gleich gut. Von den bisher benutzten Hölzern wird, wie vorauszusehen war, die Eiche am schönsten und trotz der Dichte des Holzes bis in die größten Tiefen hinein verfärbt. Auch die Buche, Erle und Birke haben praktisch verwertbare Erfolge ergeben. Von den Nadelhölzern vor allen die Lärche und amerikanische Koniferenhölzer, wie das Redwoodholz, Zypressen- und Pitchpineholz. Selbst unsere Birke, Fichte und einheimische Kiefer verlieren rasch die „nackte“ Färbung des frisch geschnittenen Holzes und gewinnen statt der gewöhnlich unschönen Luft-Lichtvergilbung und Vergrauung angenehme stumpfe Altfarbentöne. Es sind alle in Betracht kommenden Holzarten in die Versuche einbezogen worden.

Aber sie gewinnen durch die Verwesung der leicht zersetzbaren Bestandteile bei der Bodenverbräunung noch weitere wertvolle Eigenschaften, eine gewisse Altersreife, die man im Zustand der praktisch verwendbaren Eigentümlichkeiten als „Bodengare“ der Hölzer kurz bezeichnen könnte.

Von den früher bekannt gewordenen unappetitlichen Versuchen, Hölzer durch Einlegen in Schlamm, Jauche, mit Mist gedüngte oder mit Jauche getränktes Böden zu verfärbten, unterscheidet sich die neue Bodenverbräunung ebenso wesentlich, wie von der Jahrhunderte oder Jahrtausende alten Humifizierungsfärbung in Sümpfen oder Mooren gefundener „subfossiler“ Hölzer<sup>13)</sup>. Das ist zunächst schon daraus ersichtlich, daß auch die ersterwähnten unerquicklichen flüssigen Beizen wie alle anderen Flüssigkeiten keine durchgreifende Wirkung zu vollbringen vermögen.

<sup>12)</sup> Vgl. Verhandlungen des Vereins zur Förderung des Gewerbfleißes 1907, 423. — Herrn Dr. M. Kleinstück, jetziger Chemiker der Dresdner Werkstätten für Handwerkskunst in Dresden-Hellerau sei bei dieser Gelegenheit der gebührende Dank für seine Mitwirkung ausgesprochen.

<sup>13)</sup> Vgl. R. Thiemann, Ein subfossiler Flachmoorwald, Tharandter forstl. Jahrbuch 59 (1909) 66.

<sup>11)</sup> Vgl. u. a. Thenius, Das Holz und seine Destillationsprodukte. 1896. Hartleben, S. 154.

Das wesentlich neue Prinzip ist die Wirkung von Bodengasen, deren Beschaffenheit teils durch Benutzung rein natürlicher Einflüsse, teils durch künstliche Gaszusätze und gewisse regulierende Umstände zur zweckmäßigen Wirksamkeit gebracht wird. Diese Verfahren sind den deutschen Werkstätten für Handwerkskunst zu Dresden durch Patente in mehreren Kulturstaaten geschützt (vgl. Kap. 14). Es kommen die wirksamen Faktoren aller bisher genannten Gasverfahren vereint zur Geltung, mit Ausnahme des nur langsam in freier Natur und nur die Oberflächenschichten bräunenden Lichtes. Dafür werden eigenartige Wirkungen des Bodens nutzbar gemacht, die bei geeigneter Beschaffenheit des Bodens eine Art durchgreifender Verwesung der leicht zerstörenden Holzbestandteile vollbringen und das dauernd Beständige des Holzes in geläuterter, altersreifer Beschaffenheit übrig lassen, stumpf angefärbt durch die humifizierten Anteile. Mit dem gewöhnlichen unangenehmen Begriff der Verwesung — d. h. mit der faulenden Zersetzung besonders bei tierischen Resten — hat diese Holzverbräunung dennoch keine Ähnlichkeit.

Man erzielt in vollkommenen bakterienfreien Böden, wie Schläckenmassen, bei sonst geeigneten Bedingungen die gleichen Erfolge. Es seien hier die allgemeinen Grundlagen des Verfahrens erläutert:

Das zu Brettern oder Bohlen geschnittene Holz wird in flachen Gruben auf der Kante liegend (in der Längsrichtung horizontal, nach der Bretterfläche vertikal) in den zubereiteten Boden so eingebettet, daß es mit Boden dauernd überdeckt bleibt.

Hierzu legt man flache Gruben von etwa 50 cm Tiefe mit wasserdurchlässigem Untergrund an und setzt die Bretter dicht nebeneinander mit Pflöcken als Zwischenlage auf der „hohen Kante“ liegend ein.

Das Bodenmaterial soll nicht tonig und nicht rein sandig, sondern grobkörnig und ein wenig humushaltig sein. Eine Korngröße von etwa 3—7 mm ist die geeignetste, das Absieben auf Durchwurfsieben ist erforderlich. Wenn kein geeigneter Boden zur Verfügung steht, so ist mittelkörnige Kohlefeuerungsschläcke, die an Stelle der Ammoniak absorbierenden Huminstoffe etwas kohlige Reste enthält, gleich gut brauchbar.

Dieses Bodenmaterial ist dauernd für Wasser und Luft ziemlich durchlässig und hält bei öfterer Anfeuchtung durch Regen oder Biegung oder bei Einfuhr von Abdampf der Dampfkessel den Boden im richtigen Maße feucht, ohne flüssiges Wasser lange zurückzuhalten. Im Wechsel der Benetzung und des Wasserabflusses wird reichlich Luft eingesaugt und dauernd eine feuchte Atmosphäre im Boden erhalten. Die feuchte Bodenluft wirkt nachweisbar oxydierend. Allein diese Wirkung wird durch einen längere Zeit wirksamen Ammoniakbildner, den man dem Boden zusetzt, sehr wesentlich unterstützt und ergänzt. In zahlreichen Versuchen hat sich an Stelle der unsauberer und ungeeigneten jauchigen Ammoniakbildner ein vollkommen appetitliches mineralisches Gemenge als weitaus am geeignetesten erwiesen. Die besten mineralischen Ammoniakbildner erzielt man durch Beimengen von Kalk und Ammoniumsalzen oder von Kalkstickstoff zu etwa je 1 bis 2% der Bodenmasse. Dieses Beimengen der Chemikalien zum Bodenmaterial geschieht zweckmäßig

durch gründliches Durcharbeiten mit Schaufeln auf einer Unterlage von Brettern. Hierzu soll der Boden zunächst möglichst trocken sein, weil die feuchten Chemikalien zu rasch Ammoniak bilden. Für die Kalk-Ammoniumsulfatwirkung ist es weder nötig, noch zweckmäßig, den Kalk in Form des verhältnismäßig teureren gebrannten oder gelöschten Kalkes anzuwenden, sondern man kann besser Calciumcarbonat in Form von gemahlenem Kalkstein nehmen. Die geeignetesten Materialien sind die überall erhältlichen Kunstdünger „Rohkalksteinmehl“ und „Ammoniumsulfat“ (Ammoniakdüngesalz). Wenn durch eindringendes Wasser etwas Ammoniumsulfat gelöst wird und mit dem unlöslichen Kalk zusammengerät, so setzen sich diese in schwerlöslichen Gips (schwefelsauren Kalk) und kohlensaures Ammonium (Ammoniumcarbonat) um. Das leicht in Ammoniak und Kohlensäure zerfallende Ammoniumcarbonat ist dann die wirksame Substanz. Die dauernde langsame und geringfügige Neubildung von Ammoniumcarbonat aus schwefelsaurem Ammonium und kohlensaurer Kalk scheint wesentlich geeigneter für den Verlauf der Bodenverbräunung des Holzes zu sein, als das rasch zerfallende und überdies teuere Ammoniumcarbonat selbst, oder als das rasch entwickelte Ammoniak aus gebranntem Kalk und Ammoniumsalzen. Die Wirkung ist besonders gut, wenn für raschen Abfluß übermäßiger Bewässerung, für Regulierung der Bodenfeuchtigkeit und Bodendurchlüftung, für langsame Bildung von Ammoniak gesorgt und das rasche Entweichen von Ammoniak aus der Grube gehemmt wird. Zu diesem Zweck überdeckt man die zwischen und auf die Bretter gefüllte Bodenmasse entweder mit mittelkörnigem Sand oder — um dessen spätere Vermengung mit der von neuem zu benutzenden Bodenmasse zu vermeiden — mit mehreren Schichten von Abfallhadern (Sackleinwand usw.).

Zu geringe und allzu reichliche Bewässerung sind tunlichst zu vermeiden. Die Versuche haben gelehrt, daß organische Bodenarten, die selbst teilweise oder ganz aus verwesbarer organischer Substanz bestehen, eingelegte Holzbretter geradezu vor der Verbräunung bewahren. So verbräunen (verstopfen, verkohlen oder verwesen) die fein zerstörten Massen von Laubwaldhumus, Nadelwaldhumus, Torf, Gerberlohe, Sägespäne selbst natürlich viel leichter als die Bretter.

Geeignet sind, wie gesagt, nur lockere, wenig humushaltige oder kohlige mineralische Böden, in denen die Bodengase: Wasser dampf, Luft, Ammoniak und Kohlensäure vermutlich auch Wasserstoffsuperoxyd die gewünschte zum Altersgrau gebrochene Bräunung der eingebetteten Holzmassen vollbringen.

Diese eigenartige Wirkung des Bodens ist aber nicht durch andere Mittel ersetzbar. [A. 151.]

### Analogieverfahren und Patentverletzung.

Von Patentanwalt Dr. JULIUS EPHRAIM.

(Eingeg. 30.4. 1910.)

Rudolf Isay hat in einem bemerkenswerten Aufsatze<sup>1)</sup> die Frage erörtert, inwieweit ein

<sup>1)</sup> Markenschutz u. Wettbewerb 8, 183.