

Beim Lagern wird er manchmal in Alkohol unlöslich, die Ursache ist noch nicht erkannt. Derselbe<sup>149)</sup> machte Mitteilungen über das so außerordentlich schwierige Kapitel: Untersuchung von Harzgemischen. Er stellte zunächst allgemeine Gesichtspunkte auf, um dann spezielle Angaben über den Nachweis von Kolophonium im Kopal zu machen.

H. Kühl<sup>150)</sup> empfiehlt die in Spiritus löslichen Kunsthars für die Lackfabrikation (vgl. Lebach, 1912), es wurde ihm aber bedeutet, daß sie bis heute den Schellack nicht ersetzen können. Nach einem Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-fabrik<sup>151)</sup> liefern Benzylhaloide, z. B. Benzylchlorid, bei der Behandlung mit Metallen oder Metallchloriden, z. B. Eisenchlorid, feste, harzartige Produkte, welche in den Lacklösungsmittern löslich sind und beim Trocknen der Lösungen in Form eines festhaftenden, elastischen, gegen Säuren und Alkalien beständigen Häutchens hinterbleiben. R. Lender<sup>152)</sup> will die Cumaronharze, welche rissige Anstriche liefern, dadurch verbessern, daß er das polymerisierte Cumarin mit Schwefel oder Chlorschwefel behandelt.

Nach L. Rosenthal<sup>153)</sup> ist der birmansche Lack „Thitsi“ in Herkunft und Zusammensetzung dem japanischen Rhuslack sehr ähnlich.

Von den Lacklösungsmittern bietet das Terpentinöl immer noch das größte Interesse. Ein Komitee der American Society for Testing Materials stellt an reines Terpentinöl folgende Anforderungen<sup>154)</sup>: D. 15,5 0,860—0,875, Brechungsindex (15,5°) 1,468—1,478, Kp. 150—160°, bei der Destillation sollen mindestens 90% unter 170° übergehen. Bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure soll höchstens 1% Rückstand bleiben, dessen Brechungsindex (15,5°) nicht unter 1,500 liegen darf. Zur Ausführung der Bestimmungen werden noch genaue Vorschriften gegeben. A. Heiduschka<sup>155)</sup> empfiehlt, an Stelle der Thermozahl die Bromerhitzungszahl (vgl. Heiduschka und Rheinberger, 1912) des Terpentinöls zu bestimmen. M. Toch<sup>156)</sup> fand, daß von einem Terpentinöl in dünner Schicht bei Zimmertemperatur nach 32 Stunden 90,4—95,7, auf dem Wasserbad nach 9 Stunden 85,7—98,7% verdunsteten. Wasserhaltiges Terpentinöl gibt beim Schütteln mit Benzol oder Benzol eine Trübung. Nach O. Aschau<sup>156)</sup> geben Kieenöl die Fichtenspanreaktion auf Pyrrol, Terpentinöle nicht. Grimaldi und Prussia<sup>157)</sup> fanden, daß Terpentinöl mit Quecksilberacetat einen wasserlöslichen Körper liefert, und benutzen diesen Umstand zum Nachweis von Petroldestillaten. Wird Terpentinöl mit Bleispänen geschüttelt oder in Bleigefäßen aufbewahrt, so färbt es sich rötlich und gibt einen Niederschlag. M.<sup>158)</sup> meint, der Grund hierfür müsse eine Umlagerung von Peroxyden sein, da harzsaures Blei in Terpentinöl löslich ist. Auf einen ausführlichen Artikel: „Über das Terpentinöl und seine Ersatzstoffe von St. Lubowski<sup>159)</sup> sei verwiesen.

W. Storandt<sup>160)</sup> berichtet über den Aufschwung der Holzterpentinöllustrie in Amerika. Nach einem Ungegenannten<sup>161)</sup> ist die Harzessenz (Pinolin) eine bewegliche, bräunliche, leichtflüchtige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, dessen Ursache noch nicht bekannt ist, der aber ihre Verwendung stark einschränkt. Die Zusammensetzung ist nicht einheitlich, die Hauptbestandteile sind Terpene vom Kp. 154—157° und 171—173° und Cymole. Als Ersatz für Harzöl soll neuerdings „Kunstharzstocköl“ verwendet werden<sup>162)</sup>. Zu seiner Gewinnung wird vom Kolophonium das Pinolin (8—10%) abdestilliert und der Rückstand in 6 Teilen Mineralöl gelöst.

<sup>149)</sup> Farbenzg. 19, 1018.

<sup>150)</sup> Farbenzg. 20, 285.

<sup>151)</sup> D. R. P. 280 377; Angew. Chem. 28, II, 46 [1915].

<sup>152)</sup> D. R. P. 277 605; Angew. Chem. 27, II, 583 [1914].

<sup>153)</sup> Farbenzg. 19, 1573; Angew. Chem. 27, II, 487 [1914].

<sup>154)</sup> Farbenzg. 20, 160.

<sup>155)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 33, 576; Chem. Zentralbl. 1914, II, 776.

<sup>156)</sup> Chem.-Ztg. 38, 392.

<sup>157)</sup> Chem.-Ztg. 38, 331, 1001; Angew. Chem. 27, II, 638 [1914].

<sup>158)</sup> Farbenzg. 19, 1200.

<sup>159)</sup> Seifensiederzg. 41, 934; Angew. Chem. 27, II, 641 [1914].

<sup>160)</sup> Farbenzg. 19, 1964; Angew. Chem. 27, II, 642 [1914].

<sup>161)</sup> Farbenzg. 19, 2305.

<sup>162)</sup> Seifensiederzg. 41, 90.

Angesichts der steigenden Verwendung von Benz in und Benzo l in der Lackindustrie ist eine neue Polizeiverordnung über den Verkehr mit Mineralölen in Ausarbeitung. Mischungen leichtentzündlicher Flüssigkeiten mit festen, löslichen Stoffen (Harz, Kautschuk usw.) sollen unter die schon bestehenden Verordnungen fallen, wenn sie mehr als 5% leichtentzündliche Mineralöle enthalten. Da man aber in derartigen fertigen Mischungen den Flammpunkt des ursprünglichen Mineralöls nicht mehr feststellen kann und da außerdem der Flammpunkt eines Benzins durch Zutritt einer geringen Menge Brennspiritus stark erniedrigt wird, so verlangen die Ältesten der Kaufmannschaft<sup>163)</sup>, daß derartige Mischungen zu der Gefahrenklasse gehören sollen, der sie nach ihrem eigenen Entflammungspunkt zuzuweisen sind. H. Wolff<sup>164)</sup> teilt mit, wie die Destillation auszuführen ist, um das Lösungsmittel möglichst vollständig und unverändert aus dem Lack zu isolieren. Aber trotz aller Vorsicht wird der Flammpunkt in der Regel höher liegen als bei der Anwendung. Schon früher hatte M. L.<sup>165)</sup> darauf hingewiesen, daß das spezifische Gewicht und der Flammpunkt der als Terpentinölersatz angebotenen Benzine dauernd steigen, indem auch schwerere Öle mit überdestilliert werden. Dies bringt aber den Nachteil, daß die Lacke nicht mehr normal und klebfrei trocknen, weniger hart werden und mit der Zeit blau anlaufen. Andererseits behauptet ein Fachmann<sup>166)</sup>, daß sogar Mineralöle vom spez. Gew. 0,885—0,900 neben trocknendem Öl für billige Lacke verwendet werden. Diese Lacke trocknen rasch und bleiben nicht etwa weich, sondern die Schichten werden sogar abnorm hart und spröde. Derartige Lacke seien daher wenig haltbar und minderwertig.

Schreckenberg<sup>167)</sup> kommt auf Grund praktischer Versuche zu dem Schlusse, daß Sangajol das Terpentinöl vollständig ersetzen kann. Besson und Jungkunz<sup>168)</sup> machten anlässlich der Untersuchung von Bodenwischen auch Versuche über die Wasserdampfdestillation des Sangajols. 91,7 bzw. 92,9% gingen über, das spezifische Gewicht des Destillats betrug 0,887 bzw. 0,889 gegenüber 0,905 bzw. 0,889 in den ursprünglichen Proben. Auf einen ausführlichen Artikel: „Über Benzin und dessen Prüfung von Utz<sup>169)</sup> sei verwiesen.“

Nachdem bei Ausbruch des Kriegs die Vorräte an Benzin und Benzol beschlagnahmt wurden, verwiesen Frank und Marckwald<sup>170)</sup> die Lackindustrie auf Xylool, Kp. 130—140°, Entflammungspunkt 21°, und Solventinaphtha, ebenfalls aus dem Steinkohlenteer, Kp. 140 bis 180°, D. 15 ca. 0,860, Entflammungspunkt wie beim Terpentinöl. Ferner sind freigegeben die über 21° entflammenden Benzine, Kp. 130—210°, D. 15 0,750—0,790. Diese Mittel sollen als „Terpentinölersatz“ und „Lacklöser“ vollständig genügen, was wohl ein Teil der Lackfabrikanten bestreiten wird.

(Schluß folgt.)

## Theorie und Praxis der Hornfärbung.

Von Prof. Dr. ERNST BEUTEL.

Aus dem Laboratorium der Chemisch-Technischen Abteilung des K. K. Lehrmittelbureaus für gewerbliche Unterrichtsanstalten in Wien.

Um eine Übersicht über das Gebiet der Hornfärbung zu gewinnen, ist es zweckmäßig, eine Einteilung in drei Teilgebiete: A. Hornbleicherei, B. Hornbeizerei und C. Hornfärberei vorzunehmen. Diese drei Teilgebiete sind folgendermaßen zu kennzeichnen:

A. Die Hornbleicherei: Durch diese gewinnt man einerseits aus dem „grünen“ Naturhorn das glashelle, harte und daher sehr polierfähige „feinste Horn“, andererseits aus dem undurchsichtigen schwarzen Büffelhorn die irreführend als „Antilopenhorn“ bezeichnete Ware, die durch

<sup>163)</sup> Farbenzg. 19, 1519.

<sup>164)</sup> Farbenzg. 19, 1850; Angew. Chem. 27, II, 583 [1914].

<sup>165)</sup> Farbenzg. 19, 760.

<sup>166)</sup> Farbe und Lack 1914, 289.

<sup>167)</sup> Angew. Chem. 27, I, 430 [1914].

<sup>168)</sup> Chem.-Ztg. 38, 1175.

<sup>169)</sup> Farbe und Lack, S. 279.

<sup>170)</sup> Farbenzg. 19, 2651; Angew. Chem. 27, II, 732 [1914].

ihren feurigen schildpattartigen Ton und ihre schöne Zeichnung auffällt und als Schildpattersatz vielfach Anwendung findet. Die Preise für „feinstes Horn“ und für „Antilopenhorn“ übersteigen die Preise des grünen Naturhorns und des schwarzen Büffelhorns um ein Vielfaches, weshalb die Hornbleicherei, wenn sie rationell durchgeführt wird, als ein recht gewinnbringendes Verfahren bezeichnet werden muß.

Vom chemischen Standpunkte aus ist die Hornbleicherei ein Wasserstoffsuperoxydbleichprozeß, wobei die grünbraune bzw. schwarze Naturfarbe des Horns durch Oxydation mehr oder weniger vernichtet wird. Insbesondere werden jene Schwefelverbindungen zerstört, die im ungebleichten Horn mit neutraler Bleinitratlösung unter Schwefelbleibildung reagieren, so daß das gebleichte Horn mit solchen Lösungen nicht mehr schwarz wird, ein Faktor, der, wie im folgenden gezeigt werden soll, in der Hornbeizerei und Hornfärberei eine gewisse Rolle spielt.

Der Bleichprozeß selbst wurde vom Vf. gemeinsam mit Dom. Margold und Ing. Zink untersucht und in der Österr. Chem.-Ztg.<sup>1)</sup> eingehend beschrieben. Unter Hinweis auf diese Arbeit sei an dieser Stelle nur noch bemerkt, daß die Ausführung der Hornbleicherei chemische Kenntnisse erfordert, da die Bleichlauge von Zeit zu Zeit zu prüfen und rationell zu behandeln ist, wenn sie voll ausgenutzt werden soll. Die Hornbleicherei dürfte sich daher nur zur Durchführung in größeren Betrieben eignen und wird von der Mehrzahl der Kamm- und Fächermacher, Stockgriferzeuger usw., kaum jemals im kleinen Maßstabe mit jenem Erfolge und Nutzen anwendbar sein, den ein ununterbrochener, größerer und sachgemäß geleiteter Betrieb gewährleistet.

B. Die Hornbeizerei: Durch die hierher gehörenden Verfahren kann a) grünes Naturhorn braun bis tief-schwarz wie Büffelhorn gefärbt werden, b) grünes oder feinstes Horn mit rotbraunen Flecken versehen (Schildpattimitation) oder c) gelb gefärbt werden. Auch kann man hierdurch d) im Horn jene irisierende, perlmutterartig schimmernde oder metallisch glänzende Einlagerung bewirken, die die Färbung von Hornwaren erst zur vollen Geltung bringt, und im vollsten Sinne des Wortes eine hohe Veredelung des Rohstoffes bedeutet, und e) Büffelhorn vollkommen aufleuchten.

Die Hornbeizerei beruht auf der Einwirkung der Beizen auf das Horn. Die Beizen selbst sind keine Farbflecken, sondern Lösungen chemisch wirksamer Stoffe, die mit den spezifischen Bestandteilen der Hornsubstanz reagieren. Als solche Stoffe kommen in der Praxis hauptsächlich in Betracht: I. Bleiverbindungen, II. Quecksilberverbindungen, III. Mangaverbindungen, IV. Salpetersäure. Hier und da werden auch Silber- und Goldverbindungen zur Hornbeizung vorgeschlagen.

### I. Die Bleibeizen.

Rohes, grünes Horn färbt sich bereits mit einer neutralen Lösung von Bleinitrat dunkel und schließlich schwarz, indem sich in der Hornfaser wasserlösliches Schwefelblei abscheidet. Gebleichtes Horn hat die Eigenschaft verloren, mit neutralen Bleisalzlösungen zu reagieren, es reagiert aber sofort mit alkalischen Lösungen, die alle die Hornsubstanz stark angreifen. Sowohl das von den gebleichten Hornzellen aufgesaugte Bleinitrat, wie das in den Zellen abgeschiedene Schwefelblei können durch Salzsäure in Chlorblei übergeführt werden, das als seidenglänzende, perlmutterartige, ja mitunter silber- oder golddrahtähnliche Einlagerung in die Erscheinung tritt.

Die Bleibeizen kann man einteilen in 1. neutrale, 2. alkalische.

1. Die neutralen Bleibeizen sind Lösungen von Bleinitrat in Wasser. Sie wirken langsamer als die alkalischen, greifen aber dafür die Hornsubstanz weit weniger an. Eine gesättigte Lösung färbt ungebleichtes Horn im Verlaufe von einigen Tagen tief ebenholzschwarz und so echt, daß sich die Färbung vorzüglich polieren läßt. Zur Erzeugung der schimmernden Einlagerungen bedient man

sich am vorteilhaftesten 15—20%iger Lösungen, die man einen oder mehrere Tage einwirken läßt, worauf man in 5%iger Salzsäure badet. Die Bleilösung kann unmittelbar mit geeigneten Teerfarbstoffen versetzt werden, wodurch die schimmernde Einlagerung in prachtvoller Weise zur Geltung kommt. So erscheint beispielsweise gewöhnliches grünes Horn, das mit 15%iger Bleinitratlösung unter Zusatz von 1% Flavophosphin vor- und mit 5%iger Salzsäure nachgebeizt wurde, wie von einem Netzwerk von Golddrähten durchzogen. Auf diese Weise läßt sich auch schwarzes undurchsichtiges Büffelhorn hellgrau, aber auch grün, rot usw. mit schimmernden Einlagen färben, was jedenfalls sehr bemerkenswert ist.

2. Die alkalischen Bleibeizen enthalten neben Bleiverbindungen Alkalien. Diese greifen die Hornsubstanz unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff heftig an und begünstigen dadurch eine tiefgehende und rasche Bildung von schwarzem Schwefelblei.

Poliertes Horn verliert, in Laugen gelegt, sehr rasch seine Politur, seine oberste Schicht quillt auf und wird um so mehr erweicht, je länger die Einwirkung währt, und je gehaltreicher und wärmer die Lösung ist. Bei lang andauernder Behandlung kommt es zu einer völligen Zerstörung der oberen Schicht, die sich in Form einer durchscheinenden Gallerie von dem noch nicht angegriffenen Kern leicht entfernen läßt. Beläßt man die gelatinösen Massen auf dem Versuchsobjekte, so erstarren sie an der Luft zu einer gläsernen, harten Substanz, deren Oberfläche mit zahlreichen Unebenheiten bedeckt erscheint.

Aus diesen Bemerkungen erhellt, daß man bei der Behandlung des Horns mit Laugen eine gewisse Vorsicht walten lassen muß. Richtig angewendet, ist die Oberfläche des Horns nach der Beizung ziemlich glatt, sie zeigt ein feines, streifiges Matt und hat einen wachsartigen Glanz. Die geringen Unebenheiten lassen sich leicht abpolieren, wodurch die Objekte wieder Hochglanz erhalten.

Schleift man ein stark gequollenes und infolgedessen auch tief angebeiztes Stück stark ab, so tritt an einzelnen Stellen der unveränderte Horngrund zutage, während andere noch angefärbt erscheinen. Hierdurch kann man dem Horn das braun- bis schwarzfleckige Aussehen mancher Achate erteilen.

Eine breiartige Bleibeize ist beispielsweise eine Mischung von einem Teil Mennige, einem Teil gelöschem Kalk und zwei Teilen Soda, die mit etwas Wasser breiig angerieben wird. Sie ruft, auf durchscheinendes Horn aufgetragen, in kürzester Zeit braunrote Flecke hervor und wird daher zur Imitation von Schildpatt verwendet, indem man das Horn zunächst mit Salpetersäure gelb beizt (siehe Salpetersäurebeize) und dann den Brei mit Holzstäbchen geschickt aufträgt. Bei längerer Einwirkung beizt sie das Horn tief-schwarz. Zur Schildpattimitation wird man verschiedene tiefe Flecke erzeugen, deren Färbung auch durch Zusatz von Zinnoxyd zu dem Beizbrei abgestuft werden kann. Auch ist es mitunter zweckmäßig, durch stellenweises Auftragen einer 2%igen Fuchsin- oder Croceinlösung rote Stellen zu erzielen.

Das in der Hornsubstanz abgelagerte Schwefelblei läßt sich durch Baden in Salzsäure (1 : 5) in schimmerndes Chlorblei überführen, das wiederum durch Einwirkung von Kaliumbichromatlösung (4%ig) in gelb bis braun gefärbtes Chromat übergehen kann.

### II. Die Quecksilberbeizen.

Neutrale Lösungen von Mercuronitrat (10%ig) bewirken in einigen Stunden die Bildung von Schwefelquecksilber in der Hornsubstanz, die dadurch ein besonders schönes Grau erhält. Wird derartig vorgebeiztes Horn in eine Schwefelquecksilberlösung (1 : 20) gelegt, so wird auch aus dem mechanisch aufgesaugten Mercuronitrat Schwefelquecksilber abgeschieden, wodurch das Horn tiefschwarz wird. Da das Schwefelquecksilber sowohl im Wasser als auch in Säuren (mit Ausschluß des Königswassers) praktisch unlöslich ist, so ist derartig gefärbtes Horn ungiftig. Die Hantierung mit den giftigen Quecksilberbeizen empfiehlt sich aber doch nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln und ist in Kleinbetrieben kaum zulässig.

<sup>1)</sup> Österr. Chem.-Ztg. 38, 21 [1913].

Eine vom chemischen Standpunkte bemerkenswerte Reaktion, die gleichzeitig eine schöne rote bis rotbraune Färbung gibt, ist die Einwirkung einer Lösung von metallischem Quecksilber in Salpetersäure (4 : 10, mit Wasser auf das Zehnfache zu verdünnen).

### III. Die Manganbeizen.

Die Manganbeizen färben das Horn in kürzester Zeit gelbbraun, rotbraun und bis zum tiefsten Schwarz. Die Färbung scheint zum größten Teile aus Mangansuperoxyd zu bestehen, das völlig wasserunlöslich und ungiftig ist. Es kann durch Schwefeldioxyd, Schwefelnatrium und Ammoniumoxalatlösungen in farblose, wasserlösliche Manganverbindungen übergeführt werden; diese Reaktion empfiehlt sich, um Zeichnungen auf dem Horne hervorzurufen.

Die Manganbeize stellt man her, indem man 1 T. Kaliumpermanganat in 10 T. Wasser löst.

Sie ist vor dem Gebrauch etwas zu erwärmen und wirkt um so rascher, je heißer sie ist. Bei nicht allzulanger Einwirkung greift sie die Politur nicht an, erst bei lang andauernder heftiger Reaktion wird die Oberfläche korrodiert.

### IV. Salpetersäure.

Die Salpetersäure wirkt um so energischer auf das Horn ein, je konzentrierter und heißer sie ist. Unter Gasentwicklung löst sie die weicheren Teile der Oberfläche auf und verleiht ihr so eine ganz eigenartige Struktur. Die Farbe des Hornes wird hell goldgelb (Xanthoproteinreaktion) und der des blonden Schildpattes ähnlich. Die Praxis verwendet die Salpetersäure in der Verdünnung 1 : 3 zur Gelbfärbung des gewöhnlichen Hornes, sowie als Vorbeize für die Imitation des Schildpattes.

### V. Einwirkung von Silber- und Goldsalzen.

Alkalische Silberlösungen erzeugen im Horne gelbe, braune und graue Färbungen. Nachträgliches Baden mit Schwefelleberlösung gibt durch Fällung von Schwefelsilber schwarze, Baden mit Kalumbichromatlösung braune Töne. Mit Goldchlorid erhält man rote bis braune Färbungen und durch vollständige Reduktion mitunter sehr wirkungsvolle Einlagerungen. Obgleich die Silber und Goldbeizen an verschiedenen Stellen der gewöhnlichen Literatur empfohlen werden, schließt schon ihr hoher Preis ihre Anwendung in der Praxis aus, um so mehr als sich derselbe Effekt durch weit wohlfeilere Verfahren erzielen läßt.

C. Die Hornfärberei. Gegenüber wässerigen Lösungen von Teerfarbstoffen verhält sich das Horn ähnlich wie Schafwolle. Zu seiner Anfärbung sind vor allem die sauren Farbstoffe geeignet, die insbesondere dann gut anfärbten, wenn das Bad etwas angesäuert oder das Horn durch Schwefelsäure angeätzt wurde. Es finden sich jedoch auch unter den anderen Farbstoffgruppen gute Färber. Versuche, zu einer Art Trilyseverfahren zu gelangen, d. h. durch Mischung von Lösungen je eines gelben, roten und blauen Farbstoffes die meisten erwünschten Töne aufzufärben, hatten nur einen teilweisen Erfolg, weil die Hornsubstanz die verschiedenen Farben des Farbstoffgemisches nicht gleichartig annimmt. Der Vf. hat Farbstoffe der in der Fußnote angeführten Firmen auf ihre Eignung zur Hornfärbung untersucht<sup>2)</sup> und wird im folgenden zunächst einige der hierbei gewonnenen Erfahrungen hervorheben: Ponceau [A] und Wasserblau RR [B] färben sowohl rot als blau an, mit einer Mischung beider konnte jedoch nur ein rotbrauner und braunvioletter

<sup>2)</sup> 1. Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Abkürzung: [A].

2. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. Abkürzung: [M].
3. Badische Anilin- und Sodaefabrik in Ludwigshafen a. Rh. Abkürzung: [B].
4. Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Abkürzung: [C].
5. Ges. für chemische Industrie in Basel. Abkürzung: [Basel].
6. Wülfing, Dahl & Co., A.-G. in Barmen. Abkürzung: [WDC].
7. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Werk Oehler in Offenbach a. M. Abkürzung: [Griesheim-Elektron].
8. Basler Chemische Fabrik in Basel. Abkürzung: [BCF].
9. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen. Abkürzung: [By].

Ton erzielt werden. Im durchscheinenden Horne, das gewöhnlich zur Verarbeitung kommt, ist die rotbraune Färbung eine ziemlich gleichmäßige, nicht aber in solchem Horne, das weiße, undurchsichtige Stellen enthält. Beim Abschleifen solcher Stücke zeigte es sich, daß diese weißen Stellen in den tieferen Lagen wohl das Ponceau, aber nicht das Wasserblau angenommen hatten, im Gegensatz zu den durchscheinenden Teilen des Stückes, die die rotbraune Mischfarbe zeigten.

Metanilgelb [B] färbt rasch und gut gelb an und gibt bereits mit geringen Mengen Ponceau ein tiefes Orange, mit Wasserblau jedoch kein gutes Grün.

Blau [Basel]<sup>3)</sup>, Brilliant-Crocein [C] und Neuchtlichtgelb [BCF], die Klaudy für sein Trilysesystem zur Holzbeizung auswählte<sup>4)</sup>, gaben, für sich angewendet, gut brauchbare blaue, rote und gelbe Töne, in Mischungen aber nicht die erwarteten Farben. So gab beispielsweise eine Blau-Gelbmischung (1 : 1), die Holz intensiv grün färbt, auf Horne nur ein bräunliches Oliv, wobei der gelbe Farbstoff weit tiefer eindringt, was durch Abschleifen des gefärbten Stückes leicht erkennbar ist. Eine Trilyseschwarzmischung (1 T. Blau, 1 T. Gelb, 1 T. Rot), die Holz und Papier nahezu schwarz färbt, gibt auf Horne ein intensives Dunkelrot, und auch Mischungen von 2 T. Blau, 1 T. Gelb und 1 T. Rot färben rot an, ja, das Horne zieht selbst aus Blauflotten, die nur wenige Tropfen Rot enthalten, das letztere heraus. Wesentlich besser als Blau [Basel] verhält sich Direktblau 33 [Basel], das mit Brillant-Crocein [C], zu gleichen Teilen gemischt, ein recht gutes Violett gibt. Aus einer 0,5%igen Flotte von Echtgelb G [B], die mit einigen Tropfen Brillant-Crocein versetzt ist, zieht das Horne zunächst den roten Farbstoff an. Dieselbe Gelbflotte gibt schon nach Zusatz einer sehr geringen Blaumenge Grün.

Außer den bisher genannten Farbstoffen werden folgende mit gutem Erfolge angewendet:

Methylgrün kryst. 3G [M], Janusgrün B [M], Echtsäurefuchsin G extra [M], Rhodamin [A], Acetopurpurin 8 B [A], Brillantgrün, neu, in Krystallen [Griesheim-Elektron], Bismarckbraun G [Griesheim-Elektron], Methylviolett Nr. 03R [Griesheim-Elektron], Cyanolgrün B [C], Naphtholgrün B [C], Diamingrau G [C], Solidgrün kryst. 0 [C], Eosin G. G. G. [C], Tropäolin [C], Säuregrün G extra [Basel], Auramin [Basel], Indulin [WDC], Echtrot E. B. [B], Säureanthrazinrot G [By], Echtlichtgelb 3 G [By], Alizarinsophirol B [By].

Die Farbflossen wurden gewöhnlich 0,5%ig angewendet und fallweise mit etwas Schwefelsäure oder Essigsäure angesäuert. Nach der Färbung wurde das Horne wiederholt und gründlich gewaschen.

Sehr empfehlenswert erwiesen sich für Rot: Ponceau, Safranin, Eosin, für Blau Methylenblau, für Gelb Flavophosphin, für Grün Krystallgrün, für Violett Methylviolett, für Rotbraun Braun A<sup>5)</sup>. Werden die 1—2%igen Lösungen dieser Farbstoffe, vermengt mit 15%iger Bleinitratlösung, zur Färbung verwendet, so erhält man nach dem Baden in 5%iger Salzsäure jene schönen Schiller- und Perlmutteffekte, von denen bereits eingangs gesprochen wurde, und kann sogar schwarzes Büffelhorn bunt färben, da das knapp unter der Oberfläche eingelagerte Chlorblei einen hellen Grund gibt.

Besonders hervorzuheben ist noch das Verhalten verschiedener Hornarten gegenüber einem und demselben Farbstoff. Das gewöhnlich zur Verarbeitung gelangende grüne, sowie das gebleichte Horne färbt sich im allgemeinen sehr gleichmäßig an. Das schneeweiße undurchsichtige Horne mancher alpenländischer Rinderarten ist jedoch weit weniger homogen. Verschieden dichte Schichten wechseln in der mannigfaltigsten Weise miteinander ab, und die Färbung ruft oft prachtvolle Zeichnungen hervor, die in ihrer Zartheit die Zeichnungen des Malachits übertreffen. Zur Hervorruhung der Maserung eignen sich besonders alkoholische Lösungen beispielsweise eine 4%ige Spritlösung von Wollblau [A].

<sup>3)</sup> Von Barolin, Wien.

<sup>4)</sup> Klaudy: „Über ein einfaches Verfahren zur Herstellung beliebiger Farbtöne auf Holz, Papier usw.“ Vortrag, gehalten im N. Österr. Gewerbeverein am 5. Dezember 1902.

<sup>5)</sup> Sämtlich von den Höchster Farbwerken.

Zur Erzeugung ganz heller, reiner Töne empfiehlt es sich, gebleichtes Horn zu verwenden. Gebleichtes Büffelhorn gibt beispielsweise mit Flavophosphin-Bleinitrat und Salzsäureentwicklung Orange, mit Ponceau 3R-Bleinitrat-Salzsäure Scharlachrot, mit Säureanthracenbraun-Bleinitrat-Salzsäure Goldgelb mit golddrahtähnlichen Einlagerungen.

[A. 19.]

## Experimentelle anorganische Chemie und Elektrochemie im Jahre 1914.

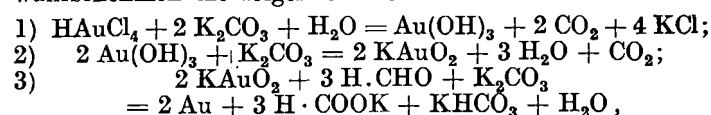
Von A. GUTBIER.

(Schluß von S. 160)

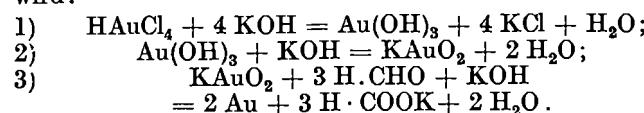
Mit der Verteilung und dem Schicksal des kolloiden Silbers im Säugertierkörper hat sich J. Voigt<sup>436)</sup> beschäftigt. Es zeigte sich, daß bei einmaliger intravenöser Injektion der prozentuale Gehalt der Organe von Kaninchen, auf Trockensubstanz berechnet, von der Menge des injizierten Silbers wenig abhängig ist. Hinsichtlich der absoluten Mengen des gespeicherten Silbers nimmt die Leber bei weitem die erste Stelle ein; dann folgen Milz, Knochenmark, Lunge und Nieren, mit kleinen Veränderungsmöglichkeiten in der Reihenfolge. Sehr gering sind die Mengen im Magendarmkanal, und sowohl das Gehirn als auch das Blut sind ganz frei von Silber, wenn die Tiere 4 Stunden nach der Injektion getötet werden. Wesentlich anders liegen die Verhältnisse, wenn das kolloide Silber in drei Dosen an drei Tagen injiziert wird, und das Tier am vierten Tage zur Sektion kommt. Dann sind die in den Organen, besonders auch im Darm gefundenen Silbermengen verhältnismäßig hoch, und vor allem enthält unter diesen Bedingungen auch das Blut Silber. In keinem Falle konnte im Harn oder in den Faeces Silber nachgewiesen werden.

Chemische und physikalisch-chemische Beobachtungen bei der Herstellung von kolloidem Gold haben Walter Halle und Ernst Pribram<sup>437)</sup> mitgeteilt. Läßt man nach J. Donau eine Wasserstoffflamme über die Oberfläche einer wässrigen Goldsalzlösung streichen, deren Konzentration 1 : 50 000 bis 1 : 100 000 beträgt, so bildet sich von der Berührungsstelle aus rotes, kolloides Gold, und die Flüssigkeit ist nach dem Verlaufe einiger Minuten vollkommen einheitlich rot bis rotviolett. Die Lösungen sind nicht gleichmäßig beständig, vielmehr erhöht länger fortgesetzte Behandlung mit der Wasserstoffflamme ihre Beständigkeit. Diese Flüssigkeiten setzen aus Jodiden Jod in Freiheit, eine Eigenschaft, welche auch bereits das mit der Wasserstoffflamme behandelte Wasser besitzt, und die, wie nachgewiesen werden konnte, auf gebildete salpetrige Säure zurückzuführen ist. Daß durch wenig so behandeltes Wasser eine große Menge von Jod abgeschieden wird, findet seine Erklärung darin, daß in dem Prozeß Stickoxyd die Rolle eines Katalysators zu spielen scheint. Wie aus den Versuchen hervorgeht, ist die starke Reduktion der Wasserstoffflamme nur ein Teil der Ursache für die Bildung des roten Goldes; zum Teil ist sie eine Folge der stark reduzierenden Wirkung der bei der Verbrennung von Wasserstoff entstehenden Stickoxyde. Wird eine wässrige, verd. Goldsalzlösung mit wechselnden Konzentrationen salpetriger Säure behandelt, so ergeben sich je nach der Konzentration rote, violette und blaue Lösungen. Hierbei ist es wichtig, daß auf das Material der Gefäße geachtet wird, in welchen sich die Reaktion vollzieht, weil Gläser, welche Spuren von Alkali an das Wasser abgeben, immer blau oder blauviolette Flüssigkeiten liefern. Die kolloiden Lösungen sind so empfindlich, daß Umschläge nach Blau zuweilen in Gläsern beobachtet wurden, welche die Farbe von Methylrot innerhalb 24 Stunden ungeändert ließen. Die vorliegende Methode hat den Nachteil, daß Spuren von Elektrolyten in der Lösung sind; sie weist aber den großen Vorteil auf, daß man mit Sicherheit Systeme mit gleich großen Goldteilchen herstellen kann. — Aus der Mitteilung von W. Naumow<sup>438)</sup> über die Reaktion bei der Darstellung kolloi-

der Goldlösungen nach der Formaldehydmethode und über den Einfluß von Kohlensäure auf die Bildung dieser Lösungen ist das Folgende hervorzuheben: Aus den Beobachtungen von Zsigmondy<sup>439)</sup> und von Menz<sup>440)</sup> geht hervor, daß die Bildung hochroter Goldteilchen durch Kohlendioxyd ungünstig beeinflußt wird. Wird die Bereitung kolloider Goldlösungen aus Wasserstoffaurichlorid in Wasser bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in der Weise bewerkstellt, daß das Kohlendioxyd vor dem Hinzufügen des Reduktionsmittels entfernt wird, so gelangt man zu hochroten Lösungen; im anderen Falle erhält man violette und trübe Flüssigkeiten von geringerer Haltbarkeit. Was die Theorie der hier sich abspielenden Vorgänge anbetrifft, so finden wahrscheinlich die folgenden Reaktionen statt:



bzw., wenn statt des Carbonates das Hydroxyd verwendet wird:



Zusammenfassend ergibt sich aus diesen Versuchen, daß das Kohlendioxyd, falls es in genügender Menge vorhanden ist, die Bildung kolloider Lösungen von Gold vollständig zu hemmen vermag, und daß sich dieser Einfluß besonders dann bemerkbar macht, wenn die Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wird. Im Zusammenhang damit steht die Beobachtung, daß man nach dem Verfahren von Menz hochrote Lösungen nur dann überhaupt gewinnen kann, wenn man das Kohlendioxyd vor der Reduktion entfernt. — Zur Prüfung des Nernst-Brunnerschen Gesetzes, nach welchem die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen der entwickelten Oberfläche proportional ist, untersuchte Stephan Rusznyák<sup>441)</sup> die Mischung von gleich konzentrierten, aber verschiedenen dispersen Goldsolen auf Wasserstoffperoxyd. Sole mit geringerem Dispersitätsgrade entfalten aber unerwarteter Weise ausnahmslos eine stärkere katalytische Wirkung als solche mit hohem, so daß anzunehmen ist, daß bei hoher Dispersion bisher noch unbekannte Faktoren der Oberflächenwirkung hervortreten.

Organosole von Metallen der Platingruppe unter Verwendung von Wolffett als Schutzkolloid hat Conrad Amberger<sup>442)</sup> dargestellt. Zur Bereitung von Palladiumorganosol löst man 1,7 Teile Palladochlorid in eine Mischung von 1 Teil rauchender Salzsäure und 2,5 Teilen heißen Wassers, verreibt die Lösung innig mit 9 Teilen von durch Erwärmen erweichtem Wolffett, fügt zu der entstehenden rotbraunen Masse unter ständigem Verreiben eine Lösung von 2 Teilen wasserfreiem Natriumcarbonat in 4 Teilen Wasser zu, läßt einige Stunden unter öfter wiederholtem Verreiben in gelinder Wärme stehen und reduziert die dunkelbraunrote Masse durch Verreiben mit Hydrizinhydrat in gelinder Wärme, wobei die Masse fast sofort schwarz wird. Die so gebildete Masse ist in Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Äther, Petroläther, flüssigem Paraffin und fetten Ölen sehr leicht löslich und läßt sich durch Lösen in Petroläther und Abdunsten leicht reinigen und durch Ausfällen mit Alkohol aus der Lösung konzentrieren. Das mit Alkohol ausgefällte Produkt kann durch Auswaschen mit Wasser weiter gereinigt werden und zeigt starke katalytische Wirkungen. In analoger Weise können Platinorgansole hergestellt werden, die als schwarze, salbenartige Massen von

<sup>439)</sup> Liebigs Ann. **301**, 29 (1898); Chem. Zentralbl. 1898, II, 471.

<sup>440)</sup> Z. physikal. Chem. **66**, 129 (1909); Chem. Zentralbl. 1909, I, 1487.

<sup>441)</sup> Z. physikal. Chem. **85**, 681 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1139.

<sup>442)</sup> Kolloid.-Z. **13**, 310 u. 313 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 859 u. 860.

<sup>436)</sup> Biochem. Z. **62**, 280 (1914); **63**, 409 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 65 u. 338.

<sup>437)</sup> Ber. **47**, 1398 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2148.

<sup>438)</sup> Z. anorg. Chem. **88**, 38 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 694.