

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 405—412

Aufsatzteil

21. November 1916

## Zur Theorie und Praxis der Holzfärberei.

Von Dr.-Ing. FRIEDRICH MOLL.

(Eingeg. 6.10. 1916.)

Die Aufgabe der Holzfärberei ist, einem Stück Holz eine bestimmte Farbe zu verleihen. Im allgemeinen setzt sich diese Aufgabe zu der praktischen Forderung um, einen Farbstoff mit einem Stück Holz möglichst innig zu vereinigen. Es sind demnach zu untersuchen, 1. die technischen Verfahren, durch welche Holz und Farbstoff in Berührung gebracht werden, und 2. die aus der Natur der Grundstoffe entstehenden physikalischen und chemischen Vorgänge bei der Vereinigung. Die Holzfärberei hat viele Beziehungen zur Holzimprägnierung einerseits und zur Textilwarenfärberei andererseits. Der Hauptbestandteil des Holzes, die Cellulose, ist ja in ihrer reinsten Form in der Baumwolle vertreten. Trotzdem ist es aber nicht möglich, die Erfahrungen auf dem einen Gebiete ohne weiteres auf das andere zu übertragen.

Während Baumwolle aus einzelnen vollständig voneinander isolierten Zellen besteht, sind die Zellen des Holzes durch eine Schicht von Hemicellulose, die Mittellamelle, fest miteinander verklebt. Bei der Gewebefärberei hat also die Farblösung unmittelbar Zutritt zur Oberfläche der einzelnen Fasern, während sie beim Holz zu den tiefer liegenden Zellen nur auf dem Wege durch die äußeren Schichten gelangen kann. Von der Imprägnierung gegen Fäulnis unterscheidet sich die Färberei vor allem dadurch, daß sie Ablagerung des Farbstoffes in unlöslichem Zustand anstrebt. Bekanntlich ist das bei Konservierungsverfahren zu vermeiden, da unlösliche Stoffe antiseptisch unwirksam sind.

Von den technischen Verfahren der Färberei ist am einfachsten der Anstrich. Damit soll natürlich kein Widerspruch zu der praktischen Tatsache aufgestellt werden, daß zur Erzielung guter dauerhafter Anstriche große Sorgfalt und reiche Erfahrung gehört. Sowohl beim Anstreichen (Malen), wie beim Lasieren, Lackieren und Polieren wird die Oberfläche des Holzes mit einer Schicht versehen, welche das Holz nach außen abschließt. Da der Anstrich nur auf der Oberfläche haftet, so ist er verhältnismäßig empfindlich und wird durch Waschen und Bestoßen leicht verletzt oder entfernt.

Diese Nachteile lassen sich zu einem Teil durch das „Beizen“ beseitigen. Zum Beizen werden lösliche Farbstoffe verwendet, welche mit dem Lösungsmittel zusammen in das Holz eindringen. Bekannte Lösungsmittel sind Wasser, Spiritus, Terpentin, Benzol, Aceton. Die meisten Erdfarben, welche wegen ihrer Echtheit für Anstriche sehr geschätzt werden, müssen hier außer Betracht bleiben, da sie sich nicht lösen, sondern nur feine Suspensionen im Lösungsmittel bilden. Dagegen hat sich eine Reihe natürlicher (Indigo, Blauholz) und künstlicher Farbstoffe als Beizen gut bewährt. Den letzteren, welche im Volksmunde nach ihren ersten Vertretern als „Anilin“ farben bekannt sind, haftet zwar das Vorurteil an, nicht lichtecht zu sein; doch zeigt uns die Textilwarenfärberei, daß wir heute über eine große Zahl solcher Farben verfügen, welche allen Anforderungen genügen. Die Beizen dringen bis zu einer gewissen Tiefe, je nach der Art etwa 0,5 bis 2 mm in das Holz ein, und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt der Farbstoff mehr oder minder unlöslich im Holze zurück. Die physikalischen und chemischen Vorgänge, welche sich hierbei abspielen, sind dieselben wie bei der Zeugfärberei. Gegenüber den Anstrichen haben Beizen den Vorteil, daß die Maserung des Holzes unverändert erhalten bleibt und daß die Färbung, weil tiefer gehend, nicht so empfindlich ist. Daß das Beizen aber noch nicht die beste Lösung der gestellten Aufgabe darstellt, läßt sich u. a. daran erkennen, daß bei manchen Hölzern, z. B. Eiche, an den der Berührung besonders ausgesetzten Teilen, wie Ecken und Kanten, das rohe Holz verhältnismäßig schnell durchkommt.

Zunächst richtete sich das Bestreben der Fachkreise darauf, die technischen Methoden zu vervollkommen. Die Eindringungstiefe der Farblösungen in das Holz läßt sich, falls dieses durchlässig ist, wesentlich durch Tränken, d. i. langdauerndes Eintauchen des Holzes in die Lösung steigern. Bei dünnen Furnieren genügen jedoch der Holzart wenige Stunden bis Tage zu vollständiger Durch-

tränkung, bei stärkeren Abmessungen muß man das Holz in kalter Lösung natürlich bedeutend länger liegen lassen. In Kiefernholz dringen Wasserlösungen im Verlaufe von 8 Tagen 5—20 mm tief ein. Da beim Durchfärben bedeutend mehr Farblösung als zum Beizen benötigt wird, so ist man meist gezwungen, sich auf das billigste Lösungsmittel, Wasser, zu beschränken. Eine Beschleunigung des Eindringens etwa durch Verwendung von Alkohol, ist aus wirtschaftlichen Gründen nicht möglich. Dagegen kann der Prozeß durch Anwärmen der Lösung abgekürzt werden. Oft wird das Holz auf das Färben erst noch besonders durch Dämpfen vorbereitet. Wenn das Holz nach dem Färben nicht weiter aufgearbeitet wird, so ist das Verfahren der Tränkung ausreichend. Vielfach wünscht man aber das Holz „im ganzen Stück“ zu färben und erst nachher zu zerlegen und weiter zu verarbeiten. Dann genügt das Einlagern nicht mehr, und man muß zu Verfahren greifen, welche sich an die Holzimprägnierungsstechnik anlehnen.

Die Ausführung der Anlagen muß natürlich der Holzart und dem Sortiment angepaßt sein. In Deutschland werden vor allem Erle, Rotbuche, Weißbuche, Ahorn, Birke, Pappel, Linde, Eiche, Kiefer und Fichte gefärbt. Ahorn, Linde und Pappel geben gute gleichmäßige helle Färbungen, Birnbaum ist das Ausgangsmaterial für imitiertes Ebenholz, Eiche wird „alteichen“ oder grün getönt, Nußbaum, Mahagoni und Birke werden gereift, d. h. die Farbe wird vertieft, so daß sie der alten Holzes gleicht. Für technische Zwecke wird wegen seiner großen Durchlässigkeit meist Rotbuche benutzt.

Nach dem Verwendungszweck der gefärbten Hölzer kann man etwa unterscheiden: 1. Bretter und stärkere Holzstücke für Möbel, Türen und Einrichtungsstücke, 2. Leisten und Kanten für Spazierstöcke, Rahmen, Schirmkrücken, 3. Furniere, 4. Klaviertasten, 5. Bretter zu Zigarrenkisten usw. Hiernach sind die Abmessungen der Anlage festzulegen. Für Furniere kommt man mit ganz schwachen Drucken aus. Bretter aus Buche und Kiefer verlangen etwa 5 Atmosphären Druck, und bei Eiche und ähnlichen schwer durchlässigen Hölzern gelingt es selbst bei 100 Atmosphärendruck kaum, Lösungen mehr als einen Millimeter einzupressen.

Solche hohen Drucke werden in der Praxis selten verlangt. Sie können etwa für das Färben von Spazierstock- und Schirmkrücken in Frage kommen. Um nicht zu unformigen Abmessungen zu kommen, muß man sich in diesem Falle auf die Färbung verhältnismäßig kleiner Holzstücke beschränken. Der Zylinder bekommt eine den Sauerstoffbomben entsprechende Form, d. h. die Öffnung wird gegenüber dem Zylinderkörper stark verringert. So wird es möglich, auf dem Umfange die für den hohen Druck erforderliche Zahl von Bolzen zum Befestigen des Deckels anzubringen. Für Furniere genügt andererseits ein einfacher Zylinder, der wenig über 1½ Atmosphäre Druck auszuhalten braucht. Die Furnierblätter werden flach auf Wagen gelegt oder aufgerollt eingeführt. In der Mehrzahl der Fälle wird jedoch ein Zylinder für 5—10 Atmosphären Druck das passendste sein. Der Zylinder erhält an den Wänden Dampfschlangen, welche von außen in Verbindung mit dem Dampfkessel stehen. Im Boden des Zylinders werden zwei Schienen angebracht, auf denen ein der Zylinderform angepaßter Wagen rollt, welcher die Beschickung mit Holz aufnimmt. Das Einlegen des Holzes von Hand würde zuviel Umstände machen. Bei kleinen Anlagen kann man auch das zu färbende Holz in Drahtkörbe einlegen, welche in den Zylinder eingeschoben oder, wenn dieser aufrecht steht, von oben eingehängt werden.

Der Zylinder wird durch einen Deckel verschlossen, welcher zur besseren Handhabung in einem Kran oder an einer Kette aufgehängt ist. Zum Anziehen des Deckels dienen Hakenbolzen. Die Abdichtung wird durch Hanfstrick mit Talg oder Ton bewirkt. Manometer und Schauglas vervollständigen die Einrichtung. Wenn der Zylinder beschickt und geschlossen ist, so wird aus einem Vorratsgefäß Farblösung eingefüllt. Ein Teil derselben saugt sich schon jetzt in das Holz ein. Alsdann wird aus einem Meßgefäß mit Hilfe einer Druckpumpe so lange Farblösung nachgedrückt, bis das ganze Holz davon durchdrungen ist. Erfahrung und sorgfältige Wägung des Holzes vor und nach dem Färben geben einen Anhalt, wieviel Lösung frei aufge-

nommen wird und wieviel noch nachzudrücken ist. Sehr aufnahmefähige Hölzer wie Rotbuche verbrauchen bis zu voller Sättigung 300—400 l auf den Kubikmeter. Auf das Eindrücken folgt eine längere Zeit, während welcher der Zylinder unter Druck stehen gelassen wird; dann wird der Druck aufgehoben, die überschüssige Lösung herausgelassen und das Holz aus dem Zylinder genommen und zum Trocknen gelagert. Das Trocknen muß mit gewisser Vorsicht geschehen, damit das Holz nicht infolge des Verdunstens der sehr beträchtlichen Feuchtigkeitsmenge reißt.

Zum vollständigen Durchfärben größerer Abschnitte wird gelegentlich auch das Filtrationsverfahren oder, wie man es nach dem bekanntesten Erfinder auf diesem Gebiete auch nennt, das *Boucherie*-verfahren benutzt. Die Grundlagen dieses Verfahrens ruhen in den Versuchen des englischen Marinearztes *Hales* und des berühmten Naturforschers *Buffon* über das Steigen des Saftes in Bäumen. Dr. *Boucherie* baute darauf ein Verfahren zum Imprägnieren von Nutzholz auf, welches später für Telegraphensäulen und Eisenbahnschwellen große Bedeutung erhielt. In seinem ersten Patente aus dem Jahre 1838 nennt er neben dem Holzschutz auch die Holzfärberei als Anwendungsgebiet für sein Verfahren. Diesem, wie allen ihm nachgebildeten Filtrationsverfahren, deren es heute fast 100 gibt, ist gemeinsam, daß die Farb- oder Imprägnierlösung in der Längsrichtung, der Richtung des „natürlichen Saftstromes“, wie die Erfinder betonen, durch das Holz gedrückt wird, dabei Saft und Inhaltsstoffe vor sich her treibend. Als Eintrittsstelle der Flüssigkeit dient eine Stirnfläche, welche zu diesem Zwecke mit einer verschiedenen ausgestalteten Kappe überzogen wird. In neuerer Zeit ist die Färberei durch Filtration besonders durch die Österreicher *Brenner* und *Pfister* ausgebildet worden. Ein näheres Eingehen auf die verschiedenen von ihnen ausgearbeiteten Konstruktionen erübrigt sich, da dem Verfahren als solchen Mängel anhaften, welche durch keine noch so geschickte Konstruktion beseitigt werden können. Zunächst erfordert das Verfahren frischgeschlagenes Holz, da bald nach dem Einschlag die Tüpfelporen, welche die einzelnen Zellen miteinander verbinden, durch gewisse physiologische Vorgänge ihre Wegsamkeit zum großen Teile einbüßen. Dann ist die Durchlässigkeit des Holzes nicht überall gleich, sondern je nach Wind- und Wetterseite, Jahreswitterung, Ästen usw. werden einzelne Schichten oder ganze Abschnitte z. B. die Nordseite, dichter und undurchlässiger als andere. Die Lösung folgt beim Durchpressen vorwiegend den Bahnen mit geringstem Widerstand, und das Ergebnis ist eine unregelmäßige Durchfärbung, bei welcher stellenweise sogar ganze Schichten überhaupt von Farbe frei bleiben. Selbst mehrfaches Durchschicken der Lösung oder Anwendung höherer Drucke ändert daran nichts. Das Kernholz läßt sich überhaupt nicht tränken. Im Splintholz werden im allgemeinen die äußeren Jahresringe bevorzugt. Schon *Schultze* hatte 1844 erkannt, daß die Lösung den auch vom lebenden Stamm vorzugsweise benutzten Saftwegen folgt.

Im geschlossenen Zylinder ist dagegen vollständige Durchimprägnierung des Splintholzes ohne weiteres und ohne besondere Vorrichtungen möglich. Man glaubte früher, daß sich beim Imprägnieren im Inneren des Holzes Luftkissen bildeten, welche eine restlose Durchdringung verhinderten. Das ist aber nicht der Fall. Zu Beginn der Druckperiode wird zwar die im Holze vorhandene Luft durch die nachdrängende Flüssigkeit weiter in das Innere hineingepräst. Bei einer gewissen von der Natur der Flüssigkeit abhängigen Höhe des Druckes aber löst sich die Luft in ihr wie etwa Kohlensäure im Wasser, um erst nach Aufhören des Druckes wieder frei zu werden.

Vor dem Einpressen der Lösung wird das Holz gedämpft. Damit der Dampf überall gut Zutritt hat, darf das Holz nicht zu dicht ge packt sein. Das Dämpfen soll so lange fortgesetzt werden, bis die im Boden ablaufende Flüssigkeit, welche zu Anfang durch Schleim und Absatz trübe ist, wieder klar wird. Da gefärbtes Holz wohl kaum solchen mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt ist wie Bauholz oder Eisenbahnschwellen, so ist die geringe mit dem Dämpfen stets verbundene Einbuße an Festigkeit ohne Belang. Das Dämpfen soll, wie man landläufig sagt, das Holz für die Farblösung „aufschließen“. Was wir uns darunter vorzustellen haben, wird bei den Färbevorgängen besprochen werden.

#### Der Aufbau des Holzes.

Die Grundmasse des Holzes sind Zellen, hohle spindelförmige Gebilde von etwa 0,02 mm Breite und Dicke und 2—3 mm Länge. In der Grundmasse sind beim Laubholz die „Gefäße“ verteilt, Zellen, welche auf dem Querschnitt des Holzes schon mit bloßem Auge als „Poren“ zu erkennen sind und die oft mehrere Meter lang sind. Miteinander sind die Zellen durch die Mittellamelle wie durch

eine Leimschicht verbunden. Die Zellwand ist für Flüssigkeiten fast undurchlässig. Die Fortbewegung des Saftes im lebenden Baum von einer Zelle zur anderen wird durch Öffnungen in den Wänden, die „Poren“, bewirkt, welche in benachbarten Zellwänden genau aufeinander zu laufen und einen Kanal bilden. Dieser ist an der Mittellamelle zu einem linsenförmigen Hofe erweitert, über welchen sich die Mittellamelle als freie Haut spannt. Die technische Aufgabe der Holzfärberei besteht nun darin, durch Druck die Farblösung durch die Poren hindurchzupressen und durch die ganze Holzmasse zu verteilen. Das ist überall möglich, wo die Poren wegsam sind, nur daß bei Hölzern mit engen Poren (z. B. Fichte) oder mit dicker Mittellamelle höhere Drucke notwendig sind, als z. B. bei Kiefer. Im natürlichen Lebensprozeß scheidet jeder Baum von einem gewissen Alter ab von innen beginnend ganze Zellschichten von der Saftleitung aus, verwandelt sie in Kernholz. Das geschieht entweder dadurch, daß von den Markstrahlen Kernstoffe (Harze, Gerbstoffe), abgesondert werden, welche in die Zellen wandern und die Tüpfelporen verkleben, oder daß (bei Laubholz) die Zellen sich mit dünnen Häuten, den Thyllen, auskleiden. In beiden Fällen wird die Wegsamkeit der Poren aufgehoben, und abgesehen von wenigen großen Gefäßen oder Harzgängen ist das Kernholz undurchlässig. Daher sind zum Durchfärben am besten Hölzer mit starker Splintschicht, wie Buche, geeignet. Kernholz muß vor dem Färben aufgearbeitet sein, damit wenigstens die obersten Schichten durchtränkt werden können.

Aus der in die Zellhohlräume eingeprästen Farblösung wird der Farbstoff in der Zellwand selbst niedergeschlagen und fixiert. Hierbei spielt die chemische Zusammenstellung des Holzes eine große Rolle.

Einige Bestandteile des Holzes lassen sich durch Alkohol oder Wasser, vor allem durch Dämpfen entfernen. Da diese Stoffe, zu welchen die Harze, Saft und Gerbstoff gehören, den Färbevorgang in unerwünschter Weise beeinflussen, so werden sie nach Möglichkeit entfernt, wenn nicht, wie bei Eichen, gerade sie zur Erzielung gewisser Effekte benutzt werden. Noch schärfer als Dämpfen wirkt Waschen mit Soda oder Chomkali. Sie dienen vor allem bei Nadelhölzern als Vorbeize zum Entfernen des Harzes.

Die chemische Zusammensetzung der Holzmasse ist trotz mehr als 50jähriger Arbeit noch nicht völlig aufgeklärt. Aus dem Umstände, daß sie sich sowohl durch Natronlauge, wie durch Salpetersäure und durch Schwefelsäure in Cellulose und Lignin zerlegen läßt, schließt man auf eine esterartige Verbindung dieser beiden. Das Lignin, der „Holzstoff“, geht hierbei in Lösung, und Cellulose bleibt zurück. Der Cellulose wird die Formel  $C_6H_{10}O_5$  zugeschrieben. Richtiger wäre zu sagen, daß sie aus Gruppen dieser Formel zusammengesetzt ist. *Meyer-Jacobson* fast sie als anhydritischen Zucker mit einer Molekülgröße von mindestens 1000 auf. Sie ist chemisch sehr träge. Das Lignin durchsetzt sie vollkommen, was daraus zu entnehmen ist, daß nach seiner Entfernung die Form der Zellen kaum geändert erscheint. Die Zellwände scheinen aus Schichten von verschiedenen zusammengesetzten Cellulosen zu bestehen. Sicher ist das von der Mittellamelle festgestellt, welche sich in chemischen Mitteln viel schneller löst, als die anderen Bestandteile. Schon einfaches Erhitzen mit Wasser unter geringem Druck vermag sie zu lösen.

#### Die Bindung des Farbstoffes.

Die Aufgabe der Holzfärbung ist nun, an der Faser einen möglichst unlöslichen farbigen Stoff zu erzeugen unter möglichster geringer Veränderung der Eigenschaften der Faser. Die Stoffe, welche bei der Färbung miteinander in Reaktion treten, sind im allgemeinen folgende: 1. Holzfaser, 2. Wasser, 3. Farbstoff, 4. Beize. Es sind, um über das Wesen der Färbung Klarheit zu bekommen, zu untersuchen 1. der Aufbau und die Eigenschaften dieser Grundstoffe, 2. die Bedingungen, unter welchen sie zusammenkommen (Temperatur, Konzentration usw.), 3. die Vorgänge, welche bei ihrer Berührung eintreten, und 4. die Eigenschaften der neu entstehenden Stoffe.

Zahlreiche Erklärungen sind für die Bindung der Farbe gegeben worden. Die älteste Anschauung ist wohl die, daß sich der Farbstoff im Inneren der Holzzellen ablagert. Das Mikroskop zeigt aber, daß Färbung auch ohne Ablagerung auftritt, und daß nicht nur die Zellhohlräume, sondern auch die Zellwände selbst Sitz der Farbe sind. Weiß in Madison gelang es u. a., die beim Imprägnieren mit Teeröl und Salzlösungen eintretende Quellung der Zellwand zu messen. Eine weitere bemerkenswerte Tatsache ist die, daß sich lösliche Salze nach der Imprägnierung nur teilweise wieder aus dem Holze auswaschen lassen, daß selbst langdauerndes Waschen keine vollständige Entfernung bewirkt. Das wurde z. B. bei Tränkung von Baumwolle mit Sublimat durch *Chevreul*, von Holz mit Sublimatlösung durch Verfasser festgestellt. Da zudem die dem Holze nahestehenden

Faserstoffe Baumwolle und Jute trotz des Fehlens von Tüpfelporen Farbstoffe sehr gut aufnehmen und fixieren, so liegt der Schluß nahe, daß der Sitz der Bindung die Zellwand selbst ist. Die nächste Frage ist, ob der Farbstoff in der Zellwand eingelagert oder chemisch gebunden ist. Gegen eine chemische Verbindung zwischen Farbstoff und Holzanteilen spricht der Umstand, daß die Farbe (wie auch z. B. Sublimat und Kupfervitriol) zum sehr großen Teil wieder aus dem Holze entfernt werden kann, ohne daß die Faser im mindesten verändert erscheint. Auch behalten diese Stoffe im Holze ihre Reaktionen unverändert bei. Die Grünfärbung von Kiefernholz beim Imprägnieren mit Kupfervitriol, auf welche mitunter von Imprägnierungstechnikern hingewiesen wird, wird durch Harzsäuren bewirkt und ist meist scharf auf die Harzgänge beschränkt.

Abgesehen von einem Rest, welcher auf der Oberfläche, d. h. bei Holz auf den inneren Zellwänden niedergeschlagen ist und dort Massen oder Überzüge von Krystallen bildet, sind die Farbstoffe und Salze in der Zellwand abgelagert. Häufig bemerkt man, daß die Zellwand Schichten von verschieden starker Färbung bildet, etwa daß die oberen Schichten oder umgekehrt die Mittellamelle tiefer gefärbt erscheint, aber stets ist der Farbton gleich.

O. N. Witt suchte die Färbung als feste Lösung zu erklären. Da aber viele Farben nach ihrer „Fixierung“ unzweifelhaft echte Niederschläge geworden sind, so kann man ihre Verbindung mit der Holzmasse wohl nicht mehr gut als Lösung bezeichnen.

Der erste Schritt zu einer richtigen Deutung der Vorgänge war die Erkenntnis, daß der Farbstoff von der Zellwand absorbiert wird. Nachdem die Farblösung durch den Imprägnierungsvorgang in die Zellhohlräume gelangt ist, nimmt die Zellwand einen Teil derselben auf. Nicht nur das Lösungsmittel, sondern auch der gelöste Stoff wird absorbiert. Die Holzmasse hat die Eigenschaften eines Kolloides. Die Aufnahme des Farbstoffes durch die Zellwand erfolgt durch Diffusion desselben im Lösungsmittel, nachdem dieses die Zellwand durchnäßt und aufgequollen hat. Für die Diffusion gelten die allgemeinen Absorptionsgesetze. Wenn keine Ausscheidung des absorbierten Farbstoffes (Salzes) im Absorptionsmittel, der Zellwand, erfolgt, so stellt sich nach Verlauf einiger Zeit ein ganz bestimmtes Gleichgewicht zwischen der Konzentration des Farbstoffes in der Zellwand und im Zellhohlräum her. Bei Imprägnierung von Holz mit Wasserlösungen wird die Absorption durch den ziemlich hohen Gehalt der Zellwand an Molekularwasser unterstützt. Diese ist schon von „Natur gewissermaßen mit dem Lösungsmittel imbibiert. Höhere Temperatur befördert die Diffusion, indem sie die molekularen Interstitien erweitert, greift aber auch die Faser an, indem sich zuerst besonders in Salzlösungen die Mittellamelle löst. Daher muß man die Höchsttemperatur stets der Konzentration des Farbstoffes oder Imprägniersalzes anpassen. Andererseits wird die Konzentration, durch welche eine bestimmte Dichte der Ablagerung in der Einheit des Holzes bewirkt wird, um so geringer sein können, je mehr absorbierende Flächen der Lösung dargeboten werden. Für Kiefernholz ist die hierfür in Frage kommende innere Oberfläche der Zellwände etwa 400 qcm auf einen Kubikzentimeter. Hierin liegt der Wert einer möglichst vollkommenen technischen Durchdringung des Holzes, indem durch sie alle absorptionsfähigen Flächen in Beziehung mit der Lösung gebracht werden. Man kann die Ablagerung der Salze und Farbstoffe in der Zellwand als Diffusionsgemische mit dieser bezeichnen. Die Ablagerungen gleichen ganz denen, welche im natürlichen Wachstumsprozeß der Pflanze als Verholzung, Inkrustation von Salzen und Verkernung auftreten. Zunächst wird die Zellwand durch das Lösungsmittel benetzt, dann quillt sie auf, wobei im extremsten Falle selbst Auflösung erfolgen kann, dann diffundiert der gelöste Stoff in die Zellwand. Reine Cellulose, z. B. Baumwolle, quillt viel schwerer auf als lignifizierte, läßt sich demnach auch viel schwerer färben und benötigt zu gleicher Farbtiefe stärkere Lösungen. Stoffe, welche die Faser quellfähig machen, gelatinieren, begünstigen die Aufnahme. Daher haftet z. B. Kupfervitriol, welcher aus ammoniakalischer Lösung aufgenommen wird, viel fester als solcher aus wässriger Lösung. Eine Erhöhung der Festigkeit des Holzes durch Lösungen von Kupferoxydiammoniak oder Natriumzinkat (Zinkchlorid in Natronlauge) und ähnlichen Stoffen tritt freilich nicht ein. Es ist nicht angängig, diese Beobachtung an Baumwolle auf Holz zu übertragen. Die Baumwollfaser schrumpft beim Mercerisieren in der Länge unter Zunahme an Querschnitt, und gleichzeitig verkleben infolge oberflächlicher Lösung die einzelnen Fasern miteinander. Durch die Querschnittsvergrößerung erhält natürlich die einzelne Faser und durch das Zusammenkleben das ganze Gewebe eine größere Festigkeit. Bei Holz ist dagegen Schrumpfung und damit Querschnittszunahme der Faser, welche auf ihrer

ganzen Oberfläche mit dem Gewebe der anderen Fasern verbunden ist, nicht möglich, und die oberflächliche Lösung lockert hier natürlich den Zellverband.

#### Die Farbstoffe.

In der Zeugfärberei nennt man Farbstoff den zur Erzeugung der Farbe benutzten löslichen Stoff, Farbe das in der Faser abgelagerte unlösliche farbige Endprodukt des Färbevorganges. Der Farbstoff kann schon farbig aber auch ungefärbt sein. Auch die Beizen gehören zu den Farbstoffen, insofern sie in Verbindung mit anderen Stoffen zur Erzeugung oder Fixierung der Farbe dienen. Der von der Faser absorbierte Farbstoff muß darin unlöslich gemacht werden. Das kann durch krystallinische oder kolloidale Fällung geschehen. Fällung durch doppelte Umsetzung mit Hilfe einer Farbstofflösung ist bei Holz nur für oberflächliche Färbung möglich, da durch die Farbstofflösung das Eindringen des Fällungbades verhindert wird. Die in der Zeugfärberei bewährte Zweibädermethode läßt sich nur beim Beizen anwenden. Beim Imprägnieren muß man in einem Bad färben. Als Farbstoffe verwendet man am besten Kolloide, da diese durch den Sauerstoff der Luft, durch Wärme usw. zur Fällung, d. h., zum Gerinnen gebracht werden.

Von den kolloidalen Farbstoffen sind wiederum diejenigen am besten zum Holzfärben geeignet, die am wenigsten durch irgendwelche Einflüsse verändert werden. Besonderer Wert wird auf „Lichtechtheit“ gelegt. Je größer das Molekulargewicht ist und je mehr die Eigenschaften des Kolloides hervortreten, desto geringer wird die Diffusionsfähigkeit, desto größer aber die Wasser- und meist auch Lichtechtheit. Es gilt also, Kompromisse zwischen beiden Forderungen zu schließen. Die Eigentümlichkeit der Holzfärberei gegenüber der Zeugfärberei ist es ja, daß die Farblösung auf ihrem Wege zu den inneren Teilen des Holzes eine große Zahl wenn auch äußerst dünner Membranen (der Mittellamelle) zu passieren hat, welche den Farbstoff natürlich nicht absorbieren dürfen; Stoffe, welche die Ausflockung eines Kolloides bewirken, begünstigen auch die Abscheidung im Holze. So werden z. B. im allgemeinen saure Farbstoffe durch Alkalien, basische Farbstoffe durch Säuren, und in Farbmischungen die Farbstoffe durch ungleichnamige (basische durch saure, saure durch basische) ausgefällt. Da aber vorzeitige Gerinnung die Absorption durch die Faser verhindert, so sind solche Zusätze zu vermeiden, bei denen die Ausflockung schon beim Zusammischen eintritt.

#### Die Farblösung.

Die Farblösung setzt sich aus dem Lösungsmittel, dem Farbstoff und Zusätzen zusammen. Als Lösungsmittel kommt beim Durchfärben mittels Imprägnierung nur Wasser in Frage. Die Zusätze haben meist den Zweck, die Diffusion zu befördern, etwa durch Erhöhung des Kolloidalzustandes der Zellwände. Dieses kann auch durch Dämpfen geschehen. Doch geht bei starken Hölzern der Einfluß des Dampfes nicht tief genug. Die Absorption bewirkt gleichzeitig ein Gerinnen des absorbierten Farbstoffes, so daß das Konzentrationsgleichgewicht zwischen der Farbstofflösung im Zellhohlräum und in der Zellwand gestört wird und die Zellwand befähigt wird, weitere Mengen des Farbstoffes aufzunehmen. Da kolloidale Lösungen schon an und für sich die Neigung haben auszuflocken, so dürfen sie erst unmittelbar vor Benutzung angesetzt werden, und Zusätze, welche das Gerinnen befördern, müssen auf das geringste Maß beschränkt werden. Um die Farbstoffe gut in Lösung zu halten, setzt man sauren Farbstoffen sogar Säuren, basischen Farbstoffen Basen, insbesondere Ammoniak zu. Letzteres ist schon seit langer Zeit in der Holzbeizerei gebräuchlich. Ohne den inneren Zusammenhang zu kennen, hatte man die Beobachtung gemacht, daß zahlreiche Beizen bei Zufügung von Ammoniak bedeutend besser auf der Faser haften. Das Ammoniak hat die gute Eigenschaft zu verdunsten. Es schiebt also nur die Gerinnung hinaus, ohne sie zu verhindern oder aufzuheben. Nach dem Einpressen der Farblösung läßt man das Holz etwa 6—12 Stunden liegen, damit der in den Zellhohlräumen vorhandene Farbstoff absorbiert und niedergeschlagen werden kann.

Dann läßt man das Holz trocknen oder dämpft es. Hierdurch wird der Farbniederschlag weiter verändert. Diese Veränderungen wurden bei Sublimat genauer studiert; hierbei fand man, daß sich ein Niederschlag von Sublimat durch längeres Erwärmen in Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorür umwandelt. Baumwolle wurde mit Sublimat getränkt und bis 15 Stunden gekocht. Dabei verwandelten sich 100 Teile Sublimat in 20 Teile Sublimat, 40 HgO, 40 Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; nach 20 Tagen wurden gefunden: 25 HgCl<sub>2</sub>, 65 HgO, 10 Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Da vollständiges Unlöslichwerden auch antiseptische Unwirksamkeit

bedeutet, so wird man bei der Imprägnierung gegen Fäulnis Eingriffe, welche eine derartige Umwandlung des Imprägnierstoffes bewirken können, vermeiden. Anders ist das beim Färben, wo die Unlöslichkeit gerade von Vorteil ist und deshalb erstrebt wird. Unter Umständen werden auch durch die Umwandlung des Farbstoffes gewisse Nuancen der Farbe entwickelt. Auf alle Fälle muß die spätere Behandlung des Holzes den Eigenheiten des Farbstoffes entsprechen.

Es wird häufig ein Unterschied zwischen basischen und sauren Farbstoffen gemacht. Den basischen Farbstoffen wird vorgeworfen, daß sie nicht lichtecht sind und daß sie zu schnell von der Faser fixiert werden, so daß man mit ihnen nur schwer gleichmäßig färben kann. Das gilt aber nur von Farbstoffen mit verhältnismäßig kleinem Molekül, bei denen je nach dem Vorhandensein von basischen oder sauren Gruppen starke Unterschiede zu bemerken sind. Dagegen sind die hochmolekularen Farbstoffe, welche sich kolloidal lösen und große Echtheit besitzen, fast neutral. [A. 148.]

## Vierteljahresbericht über neue Arzneimittel.

Im Auftrage der Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie des Vereins deutscher Chemiker erstattet von

J. MESSNER. (Schluß von S. 402.)

### Mittel gegen Geschlechtskrankheiten.

Als Antisyphiliticum rühmen L. W. Harrison und M. C. Donagh neben dem Intramin<sup>15)</sup> auch ein Eisenpräparat. Einer von ihnen, M. C. Donagh, nimmt an, daß zur Bekämpfung der Spirochätenkrankheit kein arsenhaltiges Mittel, wie Salvarsan, erforderlich sei. Nach seiner Angabe ist das Tri-para-amidobenzolsulfonsäure Eisenoxyd, das er „Ferrivin“ nennt, ein brauchbares Mittel. Es wirkt angeblich wie Salvarsan, namentlich auf die erste Phase der Syphilis, bei der sich M. C. Donagh vom Syphiliserreger eine eigentümliche Vorstellung macht. Sie ist meines Erachtens eine der Propaganda dienende Phantasie, die wissenschaftlich nicht begründet werden kann, soll deshalb hier auch nicht näher besprochen werden. Es mag genügen, wenn ich darauf hinweise, daß M. C. Donagh die Ehrlichen Theorien über den Syphiliserreger für irrig erklärt und seinen Phantasiegebilden Anerkennung zu verschaffen sucht. Da Ferrivin die sogenannte „erste Phase des Syphiliserregers“ beeinflußt, soll es im ersten Stadium der Krankheit injiziert werden, im späteren Stadium soll Intramid ordinieren. Nach Versuchen von C. H. Mills<sup>16)</sup> sind die lokalen Reizerscheinungen des Ferrivins recht unangenehm, und die Wirkung läßt viel oder alles zu wünschen übrig, während Salvarsan prompt wirkt. Wenn das schon ein Landsmann M. C. Donagh unter den jetzigen Verhältnissen sagt, dürfte das Ferrivin bald erledigt sein. (The Brit. Drug House Ltd., London.)

Ambergerschlägt für die Behandlung der Syphilis Hydrosole des Quecksilbers bzw. der Quecksilberoxyde vor, die durch Einwirkung von Glutin, Dextrin und Pflanzenschleimen auf Quecksilberschlorid und Behandlung der hierbei entstandenen weißen bis gelben Niederschläge mit Pyrogallol, Brenzatechin oder gewissen Amidophenolen in alkalischer Lösung gewonnen werden<sup>17)</sup>. Sie enthalten 80% Quecksilber, lösen sich in Wasser und können intravenös injiziert werden. Über ihre klinische Prüfung ist mir noch nichts bekannt geworden. Dasselbe gilt für eine neue von B. Börner beschriebene Quecksilberchloramidoglycerinverbindung, welche durch Behandlung von Quecksilberchlorid mit Glycerin in Gegenwart von Wasser und Ammoniak oder von frisch gefälltem Quecksilberamidochlorid mit Glycerin hergestellt wird. Sie soll in Form von Salben von der Haut resorbiert werden und infolge ihrer Löslichkeit in schwachen Säuren in den Schweißdrüsen eine Lösung von bestimmtem Quecksilbergehalt bilden, die bei primärer und sekundärer Syphilis heilend zur Geltung kommt. Hautreizungen soll die Salbe nicht verursachen<sup>18)</sup>.

Drei scheinbar neue Antigonorrhöica, die von Allen & Hanburys Ltd. London angepriesen werden<sup>19)</sup>, dürften sich bei näherer Beobachtung als Imitationen längst bekannter deutscher Spezialitäten entpuppen. Es sind das:

1. Argentum, ein wasserlösliches, 8% Silber enthaltendes kolloidales Silberprotein, das auch in Form von Tabletten und Pessarien sowie in Lösung geliefert wird;

<sup>15)</sup> Angew. Chem. 29, I, 257 [1916].

<sup>16)</sup> Lancet 190, 1214 [1916].

<sup>17)</sup> Kolloid-Ztg. 18, 97 [1916]; Angew. Chem. 29, 332 [1916].

<sup>18)</sup> D. R. P. 293 692; Angew. Chem. 29, II, 406 [1916].

<sup>19)</sup> Lancet 91, Nr. 4855, Gen. Advert.

2. Kavol, eine Lösung von Kawaharz in Santolöl in Kapselform und
3. Cystazol, das mit Hexamethylentetramin-Natriumbenzoat identisch ist.

Es erübrigt sich somit ein näheres Eingehen auf diese Präparate. Auch eine neue Anwendungsform von Gonorrhöemitteln, namentlich Silberpräparaten, verdient Beachtung, da sie in der Frauenpraxis eine ziemlich allgemeine Verwendung zuläßt. Das Verfahren, das von Alnwick<sup>20)</sup> stammt und von H. Engelson beschrieben wird<sup>20)</sup>, besteht darin, daß man das gewünschte Antigonorrhöicum in einer halbfesten Mischung mittels geeigneter Spritze injiziert. Die Masse bereitet man aus 3 g Tragacanth, 2,5 g Spiritus und 100 g Wasser. Ihr setzt man z. B. 1% Albargin zu und injiziert sie in geeigneten Fällen in die Uterushöhle (1—3 ccm), in die Urethra (3 ccm) und bei Rectalgonorrhöe auch per rectum (20 ccm). Eine große Anzahl von Fällen hat der Autor in verhältnismäßig kurzer Zeit geheilt, ohne daß es zu Komplikationen gekommen wäre.

### Mittel gegen Stoffwechselkrankungen.

Für die Gichtbehandlung hatte man bisher nur ein amorphes Colchicinpräparat zur Verfügung<sup>21)</sup>. Nunmehr ist es E. Merck in Darmstadt gelungen, auch das kristallisierte Colchicin herzustellen, das sich durch Reinheit auszeichnet und eine zuverlässige Dosierung gewährleistet. Der Hersteller empfiehlt es deshalb mit Recht für die Aufnahme in das Deutsche Arzneibuch. Es bildet gelbliche, rhombische, zu Drusen vereinigte Krystalle, die 1½ Mol. Krystallwasser enthalten, demnach der Formel  $(C_{22}H_{25}NO_6)_2 + 3 H_2O$  entsprechen. Das Präparat löst sich in etwa 70 Teilen Wasser, leichter in Alkohol und Chloroform<sup>22)</sup>.

Für die Gichttherapie interessiert ferner ein Knorpel-Extrakt, dessen Herstellung und Anwendung von E. Heilner beschrieben wird<sup>23)</sup>. Die Herstellung geschieht in der Weise, daß Knorpel vom Kalb geschält, fein zerwieg, mit Quarzsand vermischt und ausgepreßt oder mit Wasser extrahiert wird. Dieser Extrakt wird in Dosen von 2 ccm intravenös injiziert. Er übt auf Gicht und andere chronische Arthritiden von verschiedener klinischer und anatomischer Erscheinungsform und Ätiologie günstig ein, ohne selbst für den Organismus schädlich zu sein. Der Extrakt oder dessen wirksame Substanz scheint die Fähigkeit zu besitzen, im Organismus eine Umarbeitung oder Weiterverarbeitung der Harnsäure anzuregen, oder einen im günstigen Sinne richtunggebenden Einfluß auf die Verarbeitung ihrer Vorstufen im intracellulären Fermentbetriebe auszuüben. Auf eine Eliminierung der Harnsäure geht das neue Mittel demnach nicht aus.

Die Hebung des allgemeinen Kräftezustandes und die Ernährung hat das sogenannte „Fischöl“ zum Zwecke. Nach Angabe des Fabrikanten (Apotheker O. Vester in Hanau a. M.) ist es ein Lebertränersatz, der aus phosphorhaltigen, pflanzlichen und tierischen Eiweißstoffen (Nucleinen usw.), aus Hefe, Eiern und Fermenten stammend, besteht, sowie Phosphor, Jod und Kalk in organischer Bindung enthält. Es ist ein fast weißes Pulver von honigartigem Geschmack, das sich in allen Flüssigkeiten leicht aufschwemmen läßt. Riehm, der das Präparat fast zwei Jahre lang in der Kinderpraxis geprüft hat<sup>24)</sup>, spricht sich über seinen therapeutischen Wert bei einer Reihe von Krankheiten, wie exsudativen und spasmophilen Diathesen, Neuropathie, Rachitis usw. sehr befriedigt aus. Die Dosis beträgt 3 mal täglich 1 Messerspitze voll.

Ein von Cloetta hergestelltes kolloidales Aluminiumhydroxyd hat sich nach Liebmann als Ersatzmittel von Wismutpräparaten bei Durchfällen bewährt<sup>25)</sup>. Bei einer größeren Anzahl von Diarrhöen verschiedener Ätiologie wurde 3 mal täglich ein gestrichener Eßlöffel voll, in Wasser oder Milch angerührt, verabreicht. Nebenwirkungen, wie Erbrechen, wurden nur selten beobachtet.

Eine Kombination von Theobromin und Kaliumjodid bringt Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. unter der Bezeichnung „Joddiuretal“ in den Handel<sup>26)</sup>. Jede Tablette enthält 0,5 g Theo-

<sup>20)</sup> Dermatol. Wochenschr. 62, 193 [1916].

<sup>21)</sup> Vgl. Mercks Jahresbericht 29, 115—131 [1916].

<sup>22)</sup> Vgl. Pharm. Ztg. 61, 509 [1916] und Apotheker-Ztg. 31, 399 [1916]; Angew. Chem. 29, II, 478 [1916].

<sup>23)</sup> Münch. Med. Wochenschr. 61, 997 [1916].

<sup>24)</sup> Therap. Monatshefte 30, 429 [1916].

<sup>25)</sup> Korrespond.-Blatt f. Schweizer Ärzte 46, Nr. 30 [1916]; D. Med. Wochenschr. 42, 1109 [1916].

<sup>26)</sup> Pharm. Ztg. 61, 440 [1916]; Therap. Monatshefte 30, 461 [1916].