

kotische Wirkung. Ganz im Gegensatz zum Cis- und Trans-Dichloräthylen mit ihren reversiblen Narkosen hat das vergleichsweise studierte Äthylenoxyd durchaus gefährliche Wirkungen, weil es zu hochgiftigen Verbindungen umgewandelt wird. Die mit Äthylenoxyd narkotisierten Versuchstiere starben ausnahmslos an den Folgen. Z a n g g e r wendet sich daher, wie es auch S c h w a r z und D e c k e r t (Hamburg) und F l u r y (Würzburg) taten, energisch gegen die Empfehlung von R u s s²⁾, das Äthylenoxyd in Mischung mit Kohlendioxyd zur Schädlingsbekämpfung zu verwenden, da es in den anzuwendenden Konzentrationen harmlos sei und „höchstens Cyanose“ hervorrufe.

Die langdauernde Einwirkung sogar der rein narkotischen Gifte hat möglicherweise auch bleibende Schädigungen zur Folge. Von den Kohlenwasserstoffen sind jene der aliphatischen Reihe weit harmloser als die aromatischen, dagegen können die Halogenderivate der aliphatischen Kohlenwasserstoffe die schwersten organischen Veränderungen an Nerven und inneren Organen hervorrufen, hat doch auch das Chloroform gelegentlich schon nach einmaliger Narkose zur Leberentartung geführt. Trichloräthylen hat nach jahrelanger Einwirkung zur Sehnervenentartung geführt, Tetrachloräthan ist ein exquisites Lebergift, das sich schon im Krieg beim Aviatollack als solches erwies, dessen Gefahren man aber anscheinend vergaß, denn es taucht jetzt immer wieder in Lacken auf, führt immer wieder Todesfälle herbei. Brommethyl ist ein heimtückisches Nervengift und darf in Handfeuerlöschern nur verwendet werden, wenn tatsächlich beginnende Brände hiermit sofort gelöscht werden können und ausgiebige Raumlüftung sich unmittelbar anschließt. Chlormethyl erzeugt langdauernde Schlafzustände, Sehstörungen, Nervenlähmungen, hat auch Todesfälle verschuldet; seine Verwendung in Kältemaschinen bringt bei der Montage und bei Unwägigkeiten ernste Gefahr.

Ein vor kurzem erschienenes Buch „Schädliche Gase“ von F l u r y und Z e r n i c k (Verlag J. Springer, 1931) gibt dem Chemiker die Möglichkeit, sich über die toxischen Eigenschaften der Chemikalien nach dem heutigen Erfahrungsstande zu unterrichten. Es behandelt nicht nur die Gase, sondern auch Nebel, Dämpfe und resorptiv giftige Staubarten. Die Chemiker haben durch das Vordringen chemischer Stoffe in alle Industriezweige und

²⁾ Ind. Engin. Chem. 22, 328.

alle Haushaltungen eine gewaltige Verantwortung über der Allgemeinheit auf sich geladen. Sie lassen sich dieser Verantwortung aufs ernsteste bewußt sein, müssen bedenken, daß die hergestellten Stoffe nach dem Verkauf keiner sachkundigen Verwendungskontrolle mehr unterliegen, daß die Gefahren der Verunreinigungen und der unzweckmäßigen Mischungen unübersehbar groß und vielgestaltig sind.

Der Chemiker muß auch in den anderen Industrie- und Gewerbezweigen als Berater bei allen chemischen Vorgängen, als Warner und Lehrer seine Betätigung finden. Große Werke oder eine Mehrzahl kleinerer Betriebe müssen einen Chemiker als Fachberater anstellen. Wie der Verein deutscher Elektrotechniker in mühsamer Arbeit die Wege zur Verhütung der Gefahren des elektrischen Stromes gezeigt hat, so wird auch der Verein deutscher Chemiker sich ein Verdienst erwerben, wenn er Wege zur Verhütung der chemischen Gefahren bahnt. Die Berufsgenossenschaften sollen ihm hierbei Helfer sein, sind sie doch infolge Ausdehnung der Unfallversicherung auf Berufskrankheit auch materiell an der Krankheitsverhütung interessiert.

Der vielfach und auch (1926) von mir geforderte Signierungzwang für chemische Präparate und Mischungen genügt nicht mehr, denn die Angabe der Hauptbestandteile sagt nichts über etwaige Verunreinigungen, schützt nicht vor unzweckmäßiger Verwendung. Die Chemiker selbst müssen die Abwehrmaßnahmen finden, wenn nicht der Staat als der berufene Hüter der Volksgesundheit gezwungen werden soll, dem freien Verkehr mit Chemikalien wirksame Fesseln aufzuerlegen. Die Gefahren sind groß, die Abhilfe darf nicht mehr auf sich warten lassen. Besonders müssen alle Unglücksfälle und Erkrankungen durch Chemikalien im Zusammenwirken zwischen Chemiker und Arzt tunlichst aufgeklärt und durch kurze Veröffentlichungen weitesten Chemikerkreisen bekanntgegeben werden. Vorbeugend müssen die Chemiker ihre Produkte vor dem Verkauf auf die Möglichkeiten einer Gesundheitsgefährdung prüfen; schon heute haben führende Firmen ein toxikologisches Laboratorium, das die zu vertreibenden Mittel eingehend prüft.

Der heutige Zustand kann und darf nicht bestehen bleiben, daß nämlich Gefahrenquellen in die Allgemeinheit vordringen, von deren Vorhandensein man erst Kenntnis erhält, wenn eine Anzahl Menschen ihnen zum Opfer gefallen sind.

[A. 98.]

Neuere Tintenuntersuchungen.

Von Dr. O. MEZGER, Dr. H. RALL und Dr. W. HEESS¹⁾,

Chemisches Untersuchungsamt der Stadt Stuttgart.

Vorgetragen in der Fachgruppe für gerichtliche, soziale und Lebensmittelchemie auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Wien am 29. Mai 1931.

(Eingeg. 4. Juli 1931.)

Die chemische Prüfung von Schriftzügen erfolgte bisher fast ausschließlich in der Weise, daß die verschiedenen Reagenzien mit einer Glascapillare oder einer Glasfeder auf die Schriftzüge aufgetragen wurden. Es war aber bis jetzt noch nicht möglich, zur Unterscheidung der Tinten so wichtige und regelmäßige Tintenbestandteile, wie Chloride und Sulfate, in den

¹⁾ Die Arbeit wurde unter Verwendung von Geldmitteln, die mir in freundlicher Weise von der Vereinigung der Freunde der Technischen Hochschule Stuttgart zur Verfügung gestellt wurden, von Dr. Rall, unter Mitwirkung von Dr. Heeß und mir ausgeführt. Der genannten Vereinigung danke ich auch an dieser Stelle für die zur Verfügung gestellten Geldmittel.

Mezger.

Schriftzügen selbst nachzuweisen. Lediglich für Bleistifte (die von den Zuschlägen zum Graphit zuweilen Chloride enthalten) hat Mitchell in seinem Buch „Documents and their scientific examination“²⁾ ein Verfahren beschrieben. Er trägt einen Tropfen verdünnte Salpetersäure auf die Schrift auf und fügt dazu einen Tropfen Silbernitratlösung. Natürlich werden so die an sich schon sehr geringen Substanzmengen der Schrift weiter verdünnt, und gleichzeitig lösen sich auch die Chloride des Papiers, und zwar nicht nur aus den direkt mit dem Schriftzug bedeckten, sondern auch aus den benachbarten unbeschriebenen Stellen des Papiers.

²⁾ London 1922, bei Griffin & Co.

Bei Prüfungen von Tinten stört außerdem noch Lösung gehende Farbstoff.

Dieses Verfahren erschien uns deshalb nicht zweckmäßig, und wir suchten eine andere Methode. Nachweis von Tintenbestandteilen. Wir gingen über, die Reaktionen statt im Tropfen gewissermaßen im festen Medium auszuführen. Natürlich können auch wir dabei nicht auf die Anwendung von Lösungsmitteln verzichten. Die Reagenzien dienen uns aber nur dazu, um die nachzuweisenden Stoffe in unlösliche Verbindungen überzuführen. Diese bleiben auf dem Papier haften, wie ja auch Graphitschrift oder Tusche von Lösungsmitteln nicht weggeschwemmt werden können. Der Nachweis dieser unlöslichen Niederschläge erfolgt dann ausschließlich durch Überführung in gefärbte Verbindungen, die dann unmittelbar sichtbar werden. Um dies zu ermöglichen, werden meist gleichzeitig mit der Überführung der nachzuweisenden Stoffe in unlösliche Verbindungen die Tintenfarbstoffe durch Oxydationsmittel zerstört. Der wesentliche Vorteil gegenüber anderen Methoden besteht also darin, daß die in einem Schriftzug enthaltenen Substanzen, die dort in verhältnismäßig hoher Konzentration vorhanden sind, durch die Reagenzien nicht verdünnt werden.

Um z. B. den Chromgehalt einer Blauholztinte nachzuweisen, verfährt man folgendermaßen: Man zerstört eine Stelle des Schriftzuges mit einem Tropfen Natriumhypochlorit, das etwas Bariumchlorid enthält. Dadurch bildet sich unlösliches Bariumchromat, das an dem ursprünglichen Platz des Schriftzuges zurückbleibt. Nach vollständiger Oxydation saugt man mit Filtrerpapier ab und bringt auf dieselbe Stelle einen Tropfen einer Salzsäure und Alkohol enthaltenden Lösung von Diphenylcarbacid³⁾. Aus dem ursprünglichen Schriftzug heraus wachsen in dem Tropfen des Reagens violette Schlieren, bis schließlich der ganze Tropfen violett erscheint.

Während aber bei dieser Reaktion der nachzuweisende Stoff selbst, also das Chrom, in eine gefärbte Verbindung übergeführt wird, stehen bei anderen Stoffen, wie z. B. Chloriden und Sulfaten, keine gefärbten Verbindungen zur Verfügung. In solchen Fällen muß deshalb ein anderes Element eingeführt werden, das dann seinerseits gefärbte Verbindungen liefert. Dann wird es aber notwendig, dessen Überschuß auszuwaschen, was allerdings nicht mehr in Tropfen möglich ist, sondern es muß zu diesem Zweck ein Stückchen Papier mit Schriftzügen ausgeschnitten werden, das man dann in größeren Mengen des Reagens badet. Hierbei legen wir darauf Wert, die Reaktionen so auszuführen, daß sie dauernd fixiert bleiben. Deshalb führen wir den Nachweis so zu Ende, daß zuletzt stark gefärbte, aber unlösliche Verbindungen gebildet werden, die dann in der Form der ursprünglichen Schriftzüge zurückbleiben. Der Ausfall und die Stärke der Reaktion werden so dauernd festgehalten. Wir sprechen in diesem Falle von einem Chlorid- bzw. Sulfatbild der Tintenschrift.

Zur Herstellung eines Chloridbildes verfahren wir folgendermaßen: Der von Mitchell verwendeten Salpetersäure setzen wir Silbernitrat zu, wobei das Chlorid unlöslich als Silberchlorid im Papier zurückbleibt. Als Oxydationsmittel zur Zerstörung des Farbstoffes dienen dabei Zusätze von Nitrit oder Permanganat. Anschließend wird mit viel verdünnter Salpetersäure das überschüssige Silbernitrat vollständig ausgewaschen

und dann das Silberchlorid mit alkalischem Formalin oder alkalischem Natriumhydratosulfit zu unmittelbar sichtbarem metallischen Silber reduziert. Ähnlich weisen wir schließlich Sulfat als Bleisulfid, Chrom als Jodstärke und Tannin als Ferritannat nach.

Sehr wichtig ist es außerdem, die Teerfarbstoffe zur Unterscheidung von Tinten heranzuziehen. Zu deren Untersuchung verwenden wir dieselben Methoden, indem wir Reagenzien anwenden, in denen die Farbstoffe unlöslich sind. Allgemein sind basische Farbstoffe in Laugen, saure Farbstoffe in Säuren schwer löslich. Besonders wichtig ist die Fixierung des Farbstoffs bei der Untersuchung der Farbstoffe von Eisengallustinten, bei denen der Teerfarbstoff durch die Farbe der Eisentintensalze verdeckt wird. Es ist also notwendig, die Eisenverbindungen zu entfernen, ohne den Teerfarbstoff zu lösen. Da bei den Eisengallustinten meist Wasserblaufarbstoffe verwendet werden, also Sulfosäuren von Farbbasen, die in Säuren und Laugen löslich sind, haben wir ein besonderes Verfahren zur Festhaltung dieser Farbstoffe ausgearbeitet. Dies beruht auf der Beobachtung, daß bei der Fällung von Bariumsulfat aus Wasserblaulösung der Farbstoff mitgerissen wird, obgleich die Bariumsalze der Farbsäuren wasserlöslich sind. Wahrscheinlich geschieht dies auf dieselbe Weise, wie auch Bariumchlorid und Bariumnitrat bei der Fällung von Bariumsulfat mitgerissen werden. Da nun fast alle Papiere, von der Harzleimung herrührend, beträchtliche Mengen Sulfat enthalten, weil die Harzsäuren in Soda gelöst und mit einem Überschuß von Aluminiumsulfat versetzt werden, genügt es, Eisengallustintenschriften mit bariumchloridhaltiger Salzsäure zu behandeln. Hierbei bildet sich Bariumsulfat, welches den Farbstoff zurückhält, während die Salzsäure die Eisentintensalze löst.

Denselben Erfolg wie durch Zusatz von Bariumchlorid kann man auch durch konzentrierte Aluminiumchlorid-, Eisenchlorid-, Zinnchlorid- und zum Teil auch durch konzentrierte Natriumchlorid-Lösung erzielen. Die Ursache ist dabei die aussalzende Wirkung der Metallsalze auf die Farbstoffe, die vielleicht auch mit Bildung von Farblacken verbunden ist. Deshalb löst sich auch bei Säureeinwirkung auf Eisengallustintenschriften das Wasserblau verhältnismäßig langsam, weil sich gleichzeitig Ferrisalze bilden. Setzt man der Säure aber wenig Zinnchlorür zu, das das Ferrisalz in Ferrosalz verwandelt, so löst sich der Farbstoff ebenso rasch wie das Wasserblau von reinen Wasserblautinten.

Bemerkenswert ist nun, daß die Reaktionen auf dem Papier nicht immer so verlaufen, wie es nach den Erfahrungen der analytischen Chemie zu erwarten wäre. Der Grund hierfür liegt einmal darin, daß bei den Tintereaktionen die Mengenverhältnisse der aufeinander wirkenden Stoffe ungewöhnliche sind.

Die in einem Schriftzug vorhandenen absoluten Stoffmengen sind außerordentlich klein. Mit 1 cm³ Tinte kann man einen Tintenstrich von 100–300 m Länge ziehen, somit sind zu einem Schriftzug von 1 cm Länge durchschnittlich $\frac{1}{20}$ mg Tinte notwendig. Hiernach ist die Empfindlichkeit unserer Reaktionen eine sehr bedeutende, denn man erhält z. B. mit einem mittelstarken Tintenstrich noch positive Reaktionen, wenn in einer Tinte 0,3 g/l Natriumchlorid bzw. 0,1 g/l Eisenchlorid vorhanden sind. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt also bei etwa $\frac{1}{100}$ γ bzw. $\frac{1}{200}$ γ, während die Grenze des Mikronachweises von Chlorid und Eisen bei etwa $\frac{1}{20}$ γ angesetzt wird.

Auf solche Substanzmengen müssen 10 und mehr cm³ Reagens angewandt werden, und es ist bei diesem Miß-

³⁾ Auf dieses sehr empfindliche Chromreagens hat Stover, Chem. Ztbl. 1928, II, 2174, hingewiesen.

verhältnis nicht verwunderlich, wenn auf dem Papier Erscheinungen beobachtet werden, die sonst in der analytischen Chemie keine Rolle spielen. So löst sich Bleisulfat in Wasser oder 50%igem Alkohol vollständig. Man hilft sich nun dadurch, daß man in stark bleisalzhaltigen Lösungen arbeitet und als Säure Perchlorsäure verwendet, in der sich Bleisulfat weniger als in anderen starken Säuren löst. Zum Auswaschen verwendet man mit Bleisulfat gesättigtes destilliertes Wasser. Auch Bariumsulfat löst sich auf dem Papier zwar nicht in Wasser, dafür aber in verdünnten Säuren und läßt sich sogar in saurer Lösung mit Bleisalzen vollständig in Bleisulfat überführen. Silberchlorid ist in destilliertem Wasser merklich löslich, in verdünnter Salpetersäure dagegen unlöslich.

In anderer Richtung wirkt der Einfluß des Papiers, dessen Hauptbestandteil, Cellulose, starke Adsorptionswirkungen ausübt und gelegentlich auch wasserlösliche Stoffe zurückhält. Das äußert sich insbesondere gegenüber dem elektrisch positiv geladenen Eisenhydroxyd. Versetzt man eine Eisengallustinte mit Natriumhypochlorit, so tritt wohl Entfärbung, aber keine Fällung ein. Auf das Papier dagegen wird Eisenhydroxyd schon aus neutraler Eisenchloridlösung gefällt, die ja bekanntlich durch Hydrolyse kolloides Eisenhydroxyd enthält. Aus diesem Grunde bleibt manchmal bei der chemischen Entfernung auch ziemlich frischer Tinten trotz Säureanwendung Eisen auf dem Papier zurück. Auch die durchweg wasserlöslichen Tintenfarbstoffe werden häufig von der Cellulose adsorptiv festgehalten, und zwar wiederum besonders die positiven basischen Farbstoffe — wie Methylenblau und Methylviolett —, weniger gut dagegen die sauren Farbstoffe. Stark zurückgehalten werden auch die den substantiven Baumwollfarbstoffen ähnlichen I. G.-Farbstoffe Tintenechschwarz und Tintenechtblau.

Diese Eigenschaften verliert die Cellulose jedoch, wenn sie durch zu lange Einwirkung von Reagenzien zu sehr korrodiert wurde. So wird dann selbst Eisenhydroxyd in alkalischer Lösung unter Mitwirkung komplexbildender Stoffe abgelöst. Es sei dahingestellt, ob durch die Einwirkung der Reagenzien die Oberfläche der Cellulose verändert ist, oder ob die Oberfläche ganz gelöst wird und dadurch das Eisenhydroxyd mechanisch abgespült werden kann. Jedenfalls ist dieser Umstand zu beachten und die chemische Behandlung von Schriften möglichst abzukürzen.

Wie nun die Cellulose bei den Tintenreaktionen eine entscheidende Rolle spielt, so beeinflußt sie auch schon die Schrift in trockenem Zustande, d. h. also das Altern der Tintenschrift. Dies geschieht insbesondere durch die Wasserschicht, die die Cellulose stets adsorptiv festhält. Die Wasserschicht ist recht bedeutend, denn Papier enthält in Luft von normalem Feuchtigkeitsgehalt etwa 10% Wasser. Dieses wirkt auf die Schriftzüge unter bestimmten Umständen lösend ein, was sich z. B. bei Kopierstiftschriften zeigt, die Graphit neben Methylviolett enthalten. Frisch geschrieben erscheinen diese meistens schwarz, nach längerer Zeit aber löst die Wasserhaut das Methylviolett, so daß es feiner verteilt wird und in seiner Farbe deutlicher hervortritt. Ältere Kopierstiftschriften sind demnach mehr violett. Es war deshalb zu erwarten, daß auch bei anderen löslichen Stoffen, wie den Chloriden und Sulfaten, die fast alle Tinten als untergeordnete Bestandteile enthalten, ähnliche Erscheinungen zu beobachten sind. Dies tritt besonders bei den Chloriden hervor und kann hier beobachtet werden durch eine allen Flüssigkeiten gemeinsame Erscheinung, nämlich die Diffusion.

Das Chlorid einer Tinte befindet sich, wenn die Tinte ganz frisch ist, an der Stelle der übrigen Tintensalze. Dann wandert aber das Chlorid nach allen Seiten gleichmäßig aus dem Schriftzug hinaus (Abb. 1a und 2a).

Verbreiterung des Chlorids

düninem in dickem
Papier.

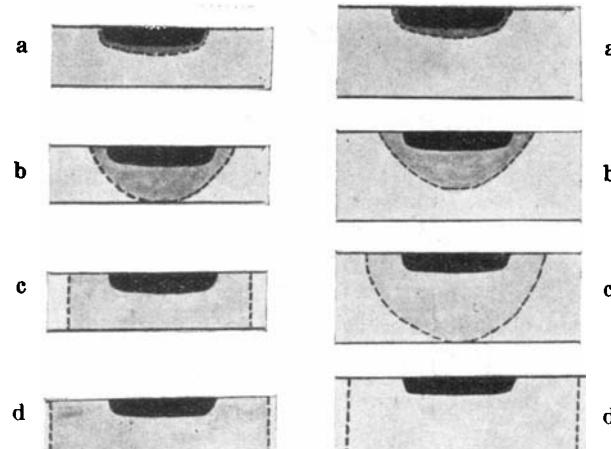


Abb. 1.

Abb. 2.

(Das Chloridbild ist von gestrichelten Linien umgrenzt, während der Schriftzug tiefschwarz gezeichnet ist.)

Man bemerkt deshalb bald im Chloridbild eine seitliche Verbreiterung. Das Vordringen in die Tiefe erkennt man, indem man das Chloridbild an einer radierten Stelle erzeugt. Durch die Verbreiterung nimmt das Chlorid einen immer größeren Raum ein, wodurch eine allmähliche Abschwächung des Chloridbildes erfolgt. Im weiteren Verlauf gelangt das vordringende Chlorid bald an die Rückseite des Papiers und wird dort im Chloridbild in zunächst schmalen Zügen sichtbar (s. Abb. 1b). Allmählich wird dann das ganze Papier unterhalb der Schrift ausgefüllt, so daß im Chloridbild Vorder- und Rückseite vollkommen gleichwertig sind (s. Abb. 1c und 1d). Von hier ab kann sich das Chlorid nur noch seitlich ausbreiten, und die Abschwächung des Chloridbildes erfolgt deshalb in bedeutend langsamerem Tempo. Die Verbreiterung kommt erst zu Ende, wenn sich das Chlorid über das ganze Papier gleichmäßig verteilt hat und dadurch unsichtbar geworden ist. Bei dickeren Papieren erreicht das Chlorid die Rückseite entsprechend später und hat hierbei Gelegenheit, sich auf einen größeren Raum zu verteilen (s. Abb. 2b—2d). Die Folge davon ist, daß das Chloridbild bei dickeren Papieren rascher verschwindet.

Diese Erscheinung kann nun zur Altersbestimmung von Tintenschriften Verwendung finden, da die einzelnen Stadien der Verbreiterung des Chloridbildes in ganz charakteristischer Weise zu erkennen sind. Eine ins einzelne gehende Beschreibung der Alterung an Hand einer Tabelle von Chloridbildern und eine genaue Beschreibung der Chlorid- und Sulfatreaktion haben wir bereits an anderer Stelle veröffentlicht⁴⁾.

Ein besonderer Vorteil dieser neuen Methode liegt in ihrer allgemeinen Anwendbarkeit und ihrer Unabhängigkeit von Unterschieden in Tinte und Feder: Ein verschiedener Chloridgehalt der Tinten stört nicht, da

⁴⁾ Die Arbeit ist bei Ulrich Moser, Graz, erschienen, in einem vom Kriminalistischen Laboratorium der Polizeidirektion Wien herausgegebenen Buch „Beiträge zur kriminalistischen Symptomatologie“ unter dem Titel „Die chemische Identifizierung und Altersbestimmung von Tintenschrift“.

es bei der Beurteilung nicht auf die Stärke, sondern, wie es ja naheliegt, auf die Form der Chloridbilder ankommt, also z. B. ob noch scharfe Ränder vorhanden sind oder ob die Ecken spitz zusammenlaufender Schriftzüge im Chloridbild schon ausgefüllt sind oder nicht (s. die die Schriftzüge umsäumenden Verdunklungen in Abb. 3).

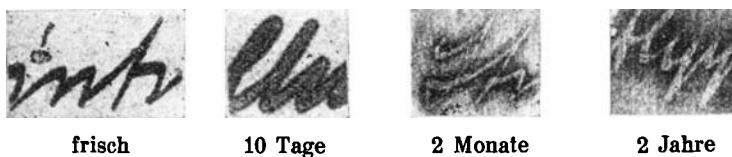


Abb. 3. Chloridbilder einer Eisengallustintenschrift, zweifach vergrößert.

Desgleichen stört auch verschiedene Strichdicke nicht, denn dieselbe Tinte, mit verschiedener Stärke geschrieben, gibt im Chloridbild ungefähr denselben Unterschied wie eine chloridreiche und eine chloridarme Tinte.

Auf den Einfluß der Papierdicke haben wir schon hingewiesen, aber auch die Füllstoffe des Papiers sind von Einfluß. Gut geleimte, insbesondere harzgeleimte (Aluminiumsulfat + Harz) Papiere, lassen das Chlorid langsamer wandern als sulfatfreie. In stark satinierten Druckpapieren wandert das Chlorid fast gar nicht, dagegen sehr rasch in künstlich ausgewässerten Papieren. Dies legt die Erklärung nahe, daß die an die Cellulose adsorbierte Wasserhaut um so kleiner wird, je mehr der Cellulose andere Stoffe zur Adsorption zur Verfügung stehen.

In zweifelhaften Fällen vergleichen wir deshalb die Papiere mit einem uns bekannten Normalpapier. Dies geschieht einfach dadurch, daß man sowohl das fragliche Papier als das Normalpapier zu gleicher Zeit mit derselben, beliebig gewählten Tinte beschreibt und die Chloridbilder der einige Zeit gealterten Tinten vergleicht. In den meisten Fällen sind die Unterschiede jedoch so gering, daß besondere Versuche nicht notwendig sind.

Doch weisen uns die Wirkungen der Füllstoffe darauf hin, daß jede Veränderung der Wasserhaut der Cellulose auf die Wanderungsgeschwindigkeit des Chlorids von Einfluß sein muß. Die Dicke der Wasserhaut hängt natürlich wesentlich von der Luftfeuchtigkeit ab, und zwar, wie wir feststellten, von der relativen Feuchtigkeit, unabhängig von der Temperatur. Durch Aufbewahrung

geschwindigkeit von der relativen Feuchtigkeit zeigt. Der Nullpunkt bei 60% Feuchtigkeit, gleich dem Dampfdruck von $ZnSO_4 \cdot 7H_2O/6H_2O$, ist dabei willkürlich gewählt.

Da der Einfluß der Feuchtigkeit ein bedeutender ist, müssen wir uns kurz über die Schwankungen der Zimmerfeuchtigkeit, die natürlich von der Außenluft abhängt, orientieren. Die durch Temperaturschwankungen herbeigeführten täglichen Schwankungen der Feuchtigkeit können dabei unberücksichtigt bleiben, weil im Zimmer die Temperatur ziemlich unverändert bleibt. Auch die durch den Witterungscharakter bedingten Schwankungen übertragen sich nur in geringem Maße auf die Zimmerluft, da die Lüftung beschränkt ist und die Zimmerwände und andere Oberflächen als Ausgleichsreservoir dienen. Deshalb bleibt im wesentlichen der Einfluß der Jahreszeit übrig. Die Außenluft ist im Winter feuchter als im Sommer; wird also ein Dokument in einem ungeheizten Zimmer aufbewahrt, so altert es im Winter rascher. Durch die Winterheizung sinkt aber die relative Feuchtigkeit der Zimmerluft so stark, daß sich die Verhältnisse gerade umkehren und die Zimmerluft im Winter trockener ist als im Sommer.

Außerdem ist nun noch damit zu rechnen, daß besondere Umstände die Feuchtigkeit der Zimmerluft über das normale Maß hinaus erhöhen. Für die Altersschätzung ziehen wir aus alledem den Schlüß, daß die Einsetzung eines Schwankungsfaktors notwendig ist, dessen Größe sich besonders auch nach der Jahreszeit richtet. Bei Aufbewahrung über längere Zeiträume vermindert sich die Unsicherheit mehr und mehr. Die Frage, ob eine Schriftstelle desselben Schriftstückes früher geschrieben wurde als eine andere Stelle, kann immer mit Sicherheit beantwortet werden, da beide Stellen den gleichen Feuchtigkeitsverhältnissen ausgesetzt waren.

Ein extremer Fall wäre es nun, wenn ein Schriftstück über Chlorcalcium aufbewahrt würde. Dadurch wird die Chloridalterung vollkommen aufgehoben. Wir machen hiervon praktisch Gebrauch, um die Chloridalterung einer zu untersuchenden Urkunde aufzuhalten. Der entgegengesetzte Fall wäre die Aufbewahrung über Wasser. Das Chloridbild verschwindet dann bald vollkommen. Es ist jedoch nicht möglich, auf diese Art ein altes Schriftstück vorzutäuschen, da die Umriss des Chloridbildes dann so verschwimmen, wie es bei normal gealtertem Papier nicht beobachtet werden kann. Auch verschwindet dann bald das Sulfat vollständig, was bei starker sulfathaltigen Tinten, die normal gealtert sind, 20 Jahre und mehr brauchen würden. Bei vollständigem Naßwerden des Papiers verschwimmt Chlorid und Sulfat ebenfalls vollständig. Eine Altersbestimmung ist dann natürlich nicht mehr möglich. Man erkennt an den im Chlorid- oder Sulfatbild erscheinenden Trockenrändern, daß das Schriftstück naß geworden ist.

Diese Art der Altersbestimmung ist auf alle Tinten anwendbar, die überhaupt Chlorid enthalten. Selbst bei Tuschen und unter günstigen Umständen auch bei Stempeln und Farbstiften kann diese Methode angewandt werden. Die Zusammensetzung der Tinte ist dabei für die Geschwindigkeit der Chloridwanderung ohne Bedeutung. Die Wanderung des Chlorides erfolgt nämlich als Natriumchlorid und vielleicht zum kleinen Teil als Salzsäure, die entsprechend dem Aciditätsgrad des Papiers auch in geringer Menge vorhanden ist. Salzsäure und Natriumchlorid wandern aber nach unseren Versuchen ungefähr gleich schnell.

Gewisse Gruppen von Tinten nehmen jedoch eine Sonderstellung ein, so die Methylenblau- und Methylviolet-Tinten. Bei diesen ist das Chlorid an die Farb-

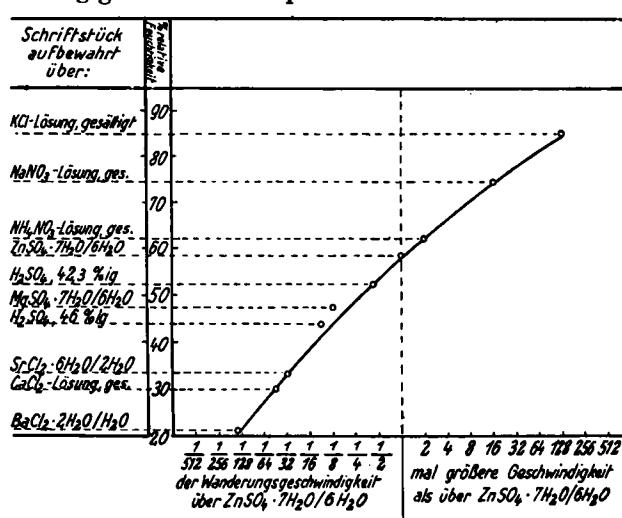


Abb. 4.

Chloridwanderungsgeschwindigkeit und relative Feuchtigkeit.

von Schriftstücken über gesättigten Salzlösungen und Hydraten, die bei konstanter Temperatur einen ganz bestimmten Dampfdruck aufweisen, erhielten wir die Kurve (Abb. 4), die die Abhängigkeit der Alterungs-

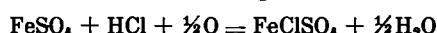
base gebunden und unterliegt nur in dem Maße der Wanderung, wie es sich von der Farbbase frei machen kann, was nur ganz allmählich erfolgt. Trotzdem ist die Verbreiterung schließlich eine vollständige, die Schriftzüge bleiben aber im Chloridbild bis kurz vor dessen Verschwinden leserlich. Ähnlich wie diese Farbstoffe verhalten sich Bariumchlorid, Calciumchlorid und Schwermetallchloride. Alle diese Chloride sind selbst nicht wanderungsfähig. Das Chlorid des Bariumchlorids wandert aber in dem Maße aus, wie es durch andere Anionen, insbesondere Sulfat, ersetzt wird. Eine vollständige Abwanderung des Chlorides tritt zunächst nicht ein. Beim Eisenchlorid tritt dagegen bald Hydrolyse ein. Eisenhydroxyd bleibt zurück, und das Chlorid wandert vollständig aus, ohne durch andere Anionen ersetzt zu werden.

Auch die meisten säurehaltigen Tinten zeigen ein besonderes Verhalten. In diese Gruppe gehören sämtliche Eisengallustinten, viele Blauholztinten und auch vereinzelte Farbstofftinten. Gerade bei den Eisengallustinten ist der Säuregehalt notwendig, weil die freie Säure die Abscheidung der Eisentintensalze in der flüssigen Tinte verhindert. Nach dem Schreiben der Tinte muß aber die Säure abgestumpft werden, damit die Tintensalzbildung erfolgen kann. Die Säure kann aber entgegen den üblichen Anschauungen durch das Papier nicht neutralisiert werden, weil das Papier selbst sauer reagiert. Wir haben Mercksche Farbindikatoren zur Messung von p_H -Werten in Äther gelöst, Papier damit getränkt und getrocknet. Für die meisten Papiere ist Bromphenolblau geeignet, sie zeigen p_H -Werte von 4–4,5. Immerhin sind die Papiere bedeutend weniger sauer als die Eisengallustinten, die p_H -Werte von 1,5–2,5 aufweisen. So ermöglicht das Papier insbesondere auch durch die Pufferwirkung der Harzleimung eine gewisse Abstumpfung der Säure, wonach dann die Tintensalzbildung möglich ist.

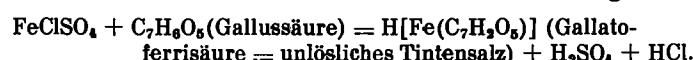
Aber der absolute Wert der freien Säure wird dadurch nicht vermindert und sucht nach einem Ausgleich. Dieser kann nicht durch Verdunstung erfolgen, da 10%ige Salzsäure, was in Anbetracht der Wasserhaut eines Papiers schon eine unmöglich hohe Konzentration wäre, nur einen HCl-Partialdruck von 0,004 mm aufweist. Für Eisengallustinten werden aber hauptsächlich Salz- und Schwefelsäure und auch gelegentlich Citronensäure, Weinsäure u. a. verwendet, also in diesem Sinne durchweg nichtflüchtige Säuren. Der Säureausgleich erfolgt deshalb durch die Wanderung des Chlorids, indem dieses nicht als Natriumchlorid, sondern als Salzsäure auswandert. Ein direkter Nachweis gelang uns wieder mit dem Indikator Bromphenolblau. Dieser ist sauer gelb und alkalisch blau, in ätherischer Lösung auf das Papier gebracht, bekommt er meist eine blaugrüne Mischfarbe. Frische, gut getrocknete, kräftige Züge von Eisengallustinten geben so keine Säurereaktion, da im Tintenstrich selbst die Indikatorfarbe nicht zu erkennen ist. Bei stark chloridhaltigen Eisengallustinten ist aber bereits nach 10 Tagen so viel Salzsäure in das umgebende Papier gewandert, daß stärkere Schriftzüge bei der Probe mit Bromphenolblau sich mit einem gelben Rand umgeben. Bei chloridfreien Eisengallustinten bleibt aber diese Reaktion aus.

Bei den Tinten, die lediglich freie Salzsäure enthalten, ist nach der Verteilung der Salzsäure ein Gleichgewichtszustand erreicht. Sind aber außer Salzsäure noch andere freie, nicht wanderungsfähige Säuren vorhanden, mit anderen Worten, übertrifft die Menge des disponiblen Wasserstoffions, also der freien Säure, die des Chlorions, so muß ein Ausgleich in anderer Weise geschaffen wer-

den. Dies ist bei allen Eisengallustinten der Fall. Hier kommt als überschüssige Säure vor allem Schwefelsäure in Betracht. Eine Eisengallustinte enthält z. B. neben Ferrosulfat Salzsäure und die entsprechende Menge Gallussäure. Alle diese Stoffe werden meist in äquivalenten Mengen bei der Tintenbereitung angewandt. Nach dem Schreiben erfolgt die Oxydation des Ferrosalzes zu Ferrisalz nach der Gleichung:



Daran schließt sich nun die Eisentintensalzbildung an:



Die bei der Ferrosalzoxydation verbrauchte Säure bildet sich also bei der Tintensalzbildung wieder zurück, außerdem verwandelt sich hier noch das Anion des Ferrosalzes in freie Säure.

Eine Möglichkeit des Säureausgleichs besteht nun darin, daß auch die Chloride, die im Papier stets in nicht unbeträchtlicher Menge vorhanden sind, mit herangezogen werden. Diese wandern aus den Stellen, an denen die Tinte sich befindet, als Salzsäure weg, und das Chloridbild wird bald negativ, indem trotz eines ursprünglich vorhandenen Chloridgehaltes der Tinte in den ursprünglichen Schriftzügen weniger Chlorid vorhanden ist als in dem unbeschriebenen Papier (Abb. 3). Das Gleichgewicht des Chlorids wird also zugunsten des Gleichgewichts der freien Säure gestört. Die zurückbleibende fixe Säure, meistens Schwefelsäure, treibt genau so wie im Reagensglas nicht durch ihre größere Säurestärke, sondern durch ihre Unbeweglichkeit die Salzsäure aus.

Davon unabhängig geben auch neutrale Blauholztinten und besonders Wasserblautinten schließlich ein negatives Chloridbild. (Wasserblau ist als Natriumsalz einer Sulfosäure ein neutraler Körper.) Diese Erscheinung beruht aber auf anderen Ursachen und erfordert bedeutend mehr Zeit wie die Entstehung des Negativbildes bei Tinten mit Säureüberschuß.

Auch bei der Sulfatreaktion beobachtet man negative Bilder, die ihre Entstehung ebenfalls anderen Umständen verdanken. Vollständig sulfatfreie, frisch geschriebene Tinten geben nämlich auf gewöhnlichem sulfathaltigen Papier nicht etwa kein Sulfatbild, sondern ein negatives Sulfatbild. Vorwiegend sind es dicke Striche, die diese

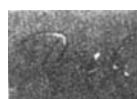


Abb. 5. Sulfatbild einer sulfat- Abb. 6. Sulfatbild einer sulfat- hältigen Tinte.



Erscheinung zeigen (Abb. 5, vgl. das positive Sulfatbild Abb. 6). Wir erklären uns das so, daß die sulfatfreie Tinte das Sulfat des Papiers an der Stelle des Schriftzuges teilweise löst und dann mit dem an der Oberfläche gelösten Sulfat in die Tiefe dringt, so daß die Oberfläche an Sulfat verarmt. Auch am Rand der Schriftzüge beobachtet man deshalb in diesen Fällen positive Sulfatreaktion in Gestalt eines dunklen Striches, der das negative Bild umgibt, weil die Tinte hauptsächlich am Rande eintrocknet. Beim Chlorid tritt diese Erscheinung zurück, weil das Papier meist viel weniger Chlorid als Sulfat enthält und ganz chloridfreie Tinten äußerst selten sind.

Bei vorwiegend sulfathaltigen Eisengallustinten konnten wir frühestens nach etwa 2 Jahren auch eine Wanderung des Sulfats beobachten, also meist erst dann, wenn die Verteilung des Chlorids schon beendet war.

(Abb. 7). Da die geringe Verbreiterung im Sulfatbild leicht übersehen wird, radiert man die Tintenschrift zunächst sorgfältig aus und stellt dann erst die Sulfatreaktion an. Die Schrift tritt dabei wieder hervor, wenn das Sulfat schon in die Tiefe gedrungen war. Da die Sulfatverbreiterung hauptsächlich chloridarme Eisen-

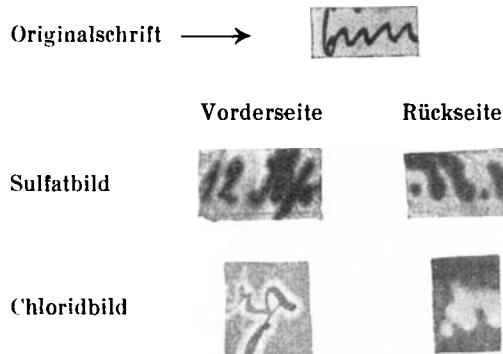


Abb. 7.

Sulfatwanderung bei einer 40 Jahre alten Eisengallustinte. (Der dunkle Kern im vorderseitigen Chloridbild besteht aus Resten der ursprünglichen Schrift.)

gallustinten zeigen, deren Säure noch nicht kompensiert ist, nehmen wir an, daß das Sulfat in Form von Schwefelsäure wandert. Dies geht besonders daraus hervor, daß sich in solchen Fällen stets das negative Chloridbild verbreitert, und zwar genau in dem Maße, wie das Sulfat aus den Schriftzügen austritt. Deshalb kann man auch — und zwar mit Vorteil — zum Nachweis der Sulfatwanderung das Chloridbild benützen (Abb. 7). Man erkennt dabei auch schon sehr geringe Schwefelsäuremengen, die im Sulfatbild gegenüber dem Sulfat des Papiers noch nicht hervortreten. Bei Tinten, die nur geringe Mengen Sulfat enthalten, wird die Sulfatwanderung häufig nicht sichtbar, sondern die positive Sulfatreaktion verschwindet allmählich.

Zum Nachweis der freien Schwefelsäure und anderer freier Säure im Schriftzug selbst eignet sich Bromphenolblau nicht, da die p_H -Unterschiede zu gering sind und im Schriftzug selbst ein Indikatorumschlag nicht erkannt werden kann. Wir verwendeten deshalb den mehr alkalischen Indikator Bromkresolpurpur (p_H 5,2 bis 6,8) in einer alkoholisch-ätherischen Lösung, der wir so viel alkoholische Natronlauge zusetzen, daß das mit der Lösung getränktes Papier eben die blaue alkalische Indikatorfarbe zeigte. Die freie Säure des Schriftzugs fließt dann durch die lösende Wirkung des Alkohols zum Teil aus dem Schriftzug aus und neutralisiert die Natronlauge, so daß sich die Züge mit einem gelben Rand umgeben. Die Menge der bereits in das Papier gewanderten Säure ist dagegen zu gering, um bemerkbar zu werden. Bromkresolpurpur reagiert also auf die Säurekonzentration, Bromphenolblau auf den p_H -Wert.

Besonders bei Eisengallustinten können Sulfat- und Säurereaktion auch zur Altersbestimmung gebraucht werden. Bei Eisengallustinten erreicht nämlich die Summe von Chlorid und Sulfat stets einen Mindestwert, weil zur Herstellung der Tinten nur Ferrosulfat oder Ferrochlorid in Betracht kommt. Vorwiegend chloridhaltige Eisengallustinten sind also durch eine schwache Sulfatreaktion und eine bald verschwindende Säurereaktion charakterisiert. Vorwiegend sulfathaltige Tinten geben eine starke Sulfatreaktion und eine positive Säurereaktion. Erst im Alter von vielen Jahren läßt die Säure- und dann auch die Sulfatreaktion nach. Wenn eine Verbreiterung des Sulfats bzw. des negativen Chloridbilds bemerkbar ist, liegt in jedem Falle eine ältere Tinte vor.

Zum Schluß möchten wir noch auf die Arbeit Hanikirschs hinweisen⁵). Es gelang ihm, radierte Schriften durch Überstreichen mit Silbernitratlösung und nachfolgende Belichtung wieder hervorzurufen. Er glaubte, Säurespuren seien die Ursache dieser Erscheinungen. Wie wir jedoch bald vermuteten, geht diese Erscheinung auf die Wanderung des Chlorids zurück. Die Reaktion Hanikirschs ist nichts anderes als ein Chloridnachweis, indem die Chloridreste der ursprünglichen Schriftzüge durch Silbernitrat in Silberchlorid übergeführt werden, dessen Zersetzung durch das im Überschuß vorhandene Silbernitrat bei der Belichtung katalytisch beschleunigt wird, so daß der ursprüngliche Schriftzug nun deutlich aus der Umgebung hervortritt. Der Unterschied besteht nur darin, daß Hanikirsch die Tintenfarbstoffe durch Radieren entfernt, während wir sie chemisch entfärbten.

Die Hanikirsch-Reaktion eignet sich auch besonders zum Nachweis der Sulfatwanderung. Man bestreicht dazu einfach die Schrift mit 4%iger Silbernitratlösung, trocknet bei 50° und belichtet. Durch ausgewandertes Sulfat wird die nächste Umgebung der Schrift chloridarm und man erhält dann zwischen der dunklen Schrift und dem gebräunten Papier einen hellen Rand (Abb. 8).

Da wir nun die Ursachen der Hanikirsch-Reaktion kennen, sind wir imstande, anzugeben, in welchen Fällen noch Aussicht besteht, eine radierte Schrift



Abb. 8. Hanikirsch-Reaktion auf Sulfatwanderung bei einer zweijährigen Eisengallustinte.

Abb. 9. Wiederhervorbringung einer ausradierten, vier Wochen alten Tintenschrift mit Chloridreaktion, zweifach vergrößert (positives Bild).

durch die Hanikirsch-Reaktion wieder hervorzubringen (Abb. 9). Selbstverständlich ist die Wiederhervorbringung nicht bei allen Tinten, sondern nur bei chloridhaltigen Tinten möglich, und es müssen vor der Radierung etwa 10 Tage verstrichen sein, damit genügend Chlorid in die Tiefe vorgedrungen ist. Schon nach etwa 6 Monaten ist die Verbreiterung so weit fortgeschritten, daß man keine leserliche Schrift mehr erhält.

Gegebenenfalls kann die Schrift auch im Abdruck wieder hervorgebracht werden. Darunter versteht man das Spiegelbild einer Schrift, das durch eine Chloridreaktion auf einem der Schrift längere Zeit fest angepreßten Stück Papier, z. B. der gegenüberliegenden Seite eines Buches, hervorgebracht werden kann, weil das Chlorid in das angepreßte Papier hineinwandert. Die Bildung eines solchen Abdruckes ist für die Zeitspanne der Erhaltung des Chloridbildes der Schrift selbst nicht günstig, da sich das Chlorid nach einer weiteren Richtung verteilt. In gleichem Sinne wirkt — wie schon erwähnt — größere Dicke des Papiers, es ist somit für Kartonpapier die Grenze der Nachweisbarkeit von sechs Monaten entsprechend herabzusetzen.

Eine zweite Möglichkeit der Wiederhervorrufung radierter Schriften besteht unter Ausnutzung der Wanderung des Sulfats. Wiederum benutzen wir dazu nicht die Sulfatreaktion, da man wegen des Sulfatgehaltes des Papiers schlechte Resultate erhält, sondern die Chlorid-

⁵) Ztschr. Unters. Lebensmittel 33, 74 [1917].

reaktion. Da aber das hiermit erhaltene negative Bild häufig durch darunterliegende Schichten mit noch positiver Chloridreaktion verdunkelt wird, erhält man mit der Hanikirsch-Reaktion noch bessere Resultate, da bei der Belichtung hauptsächlich die Oberfläche



Abb. 10. Ausradierte, nach Hanikirsch wieder hervorgerufene Tintenschrift (negatives Bild).

in Reaktion tritt (Abb. 10). Die Aussicht, auf Grund dessen radierte Schriften im Negativ hervorzubringen, besteht nur bei mindestens 1—2 Jahre alten Tinten, wobei nach der Radierung nicht mehr als 1 Jahr vergangen sein darf; die Tinte muß annähernd chloridfrei gewesen sein. Je älter die Tinte vor der Radierung war, desto günstiger liegen die Umstände, und desto längere Zeit kann nach der Radierung vergangen sein. Jedoch ist auf Kartonpapier und auch auf Holzpapier ein Nachweis selten möglich, und bei allen angegebenen Zeiten ist zu

beachten, daß innerhalb dieser Zeiten nur die Möglichkeit zu einer Wiederhervorbringung besteht.

Zur Hervorrufung von chemisch entfernten Tinten kommen Chlorid- und Sulfatreaktion weniger in Betracht. Bei kurzer Dauer der chemischen Behandlung (etwa 5 s) werden die Chloride zwar nur gelöst, aber nicht über das Papier verteilt; doch ist in solchen Fällen dann stets auch Eisen zurückgeblieben. Eisenhaltige Tinten kann man also einfacher durch eine Eisenreaktion wieder sichtbar machen.

Wenn die ursprüngliche Tinte ein negatives Chloridbild zeigte, tritt bei der Wiedersichtbarmachung nach Hanikirsch die Tinte auch im Negativ hervor. Aber auch Tinten mit positivem Chloridbild können als Negativ hervortreten, wenn nämlich zur Zerstörung der Tintenschrift chloridhaltige Reagenzien verwendet wurden. Da dann die ganze Stelle ziemlich gleichmäßig mit Chlorid imprägniert ist, erhält man mit der Chloridreaktion kein Bild der Tinte mehr. Daß nach Hanikirsch ein negatives Bild entsteht, geht also auf eine andere Ursache zurück, und zwar wahrscheinlich auf das Eisen, das in solchen Fällen stets noch nachweisbar ist und vielleicht die Bräunung der Silbersalze im Licht verlangt.

[A. 113.]

Wiedersichtbarmachen ausgefeilter Prägungen auf Metallen*).

Von Dr. O. MEZGER, Dr. B. SCHÖNINGER und Dr. E. ELBEN.

Chemisches Untersuchungsamt der Stadt Stuttgart.

(Eingeg. 4. Juli 1931.)

Bei Diebstahl von Gegenständen, die entweder ganz oder teilweise aus Metall bestehen und die von den herstellenden Firmen durch irgendwelche Zeichen (Nummern, Firmenstempel) mittels Prägung gezeichnet sind, wird es der Dieb gewöhnlich versuchen, durch Abfeilen oder Abschleifen diese ihn eventuell verratenen Spuren zu verwischen. Dabei wird er aber wohl in den meisten Fällen, um keinen neuen Verdacht zu erwecken, nur so weit gehen, daß gerade die Schriftzeichen für sein Auge verschwunden sind. Es wird somit häufig die Hoffnung bestehen, durch Anätzen der verdächtigen Stellen die ursprüngliche Prägung wieder sichtbar zu machen.

Durch das Prägen mittels Stahlstempel entsteht in Metallen unterhalb der Einschlagstellen eine Deformation der Kristallite (Pressung usw.) wenigstens bis zu einer gewissen Tiefe. Werden nun die Prägungen durch vorsichtiges Abfeilen oder Abschleifen eben wieder zum Verschwinden gebracht, so besteht die blanke Oberfläche neben „weichen“ Teilen noch aus Teilen in „hartem“ Zustand — eben diesen deformierten Stellen. Letztere sind, da sie einen größeren Energieinhalt besitzen, unedler als Teile im weichen Zustand, werden also durch geeignete Ätzmittel rascher angegriffen. Es wird beim Ätzen somit wieder ein reliefartiges Bild entstehen, das genau der ursprünglichen Prägung entspricht.

Ein Teil der in der Fachliteratur (siehe am Schluß) für metallographische Untersuchungen, speziell für Metallätzung zu Verzierungen usw., zahlreich niedergelegten Ätzvorschriften hat sich für vorliegenden Zweck sehr gut

bewährt. Obwohl die Galvanokaustik bei sonstigen metallographischen Arbeiten eine erhebliche Rolle spielt, da sie gleichmäßige Anätzung, leichte Regulierung, scharfe Umrisse und besonders keine „Unterfressungen“ liefert, wurde von ihr im Hinblick auf ihre im vorliegenden Fall beschränkte Anwendungsmöglichkeit abgesehen, ebenso von der Herstellung von Dünnenschliffen. Ferner läßt sich natürlich nicht für sämtliche Metalle eine Norm aufstellen, ja es ist manchmal notwendig, während der Ätzung das Reagens zu wechseln oder zumindesten die Konzentration desselben. Es lag außerdem nahe, die jedem Metalltechniker bekannte Tatsache, daß sich Metalle je nach ihrer physikalischen Beschaffenheit bei der sogenannten Metalfärbung verschieden färben, zu verwerten, doch konnte damit kein Erfolg erreicht werden.

Das aussichtsreichste Ätzmittel ist wohl das Chlor, und zwar in Form einer salzauren Eisen- oder Kupferchloridlösung angewendet, eventuell auch eine alkoholische Eisenchloridlösung. Daneben kommt noch der Salpetersäure in wässriger oder alkoholischer Lösung und dem Ammoniak eine gewisse Bedeutung zu. In jedem vorliegenden Faile ist es aber ratsam, möglichst zunächst an einer unwichtigen Stelle des Metalls durch Einschlagen einer Nummer mittels Stahlstempel und vorsichtiges Abfeilen derselben eine Probeätzung auszuführen. Zahlreiche Versuche haben gezeigt, daß Ätzmittel, die ein grobkörniges, glänzendes Kristallitenbild liefern, unbrauchbar sind und nur solche Reagenzien in Betracht kommen, die eine feinkörnige und matte Ätzung liefern. Die Frage, inwieweit durch kurzes stärkeres Erhitzen der Metalle Rekristallisation eintritt, somit keinerlei Erfolg durch Ätzen mehr zu erzielen ist, konnte nicht einwandfrei beantwortet werden. Verschiedene Versuche auf

*) Diese Arbeit wurde mit Mitteln ausgeführt, welche mir in freundlicher Weise von der Vereinigung der Freunde der Techn. Hochschule Stuttgart zur Verfügung gestellt wurden. Der genannten Vereinigung spreche ich dafür auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus. Mezger.