

physikalischen Eigenschaften zu verhüten. Neben der Lösung dieses Problems hat die Frage nach einem geeigneten Lösungsmittel die beteiligten Kreise lange Jahre beschäftigt. Jetzt hat man im Aceton und Essigäther brauchbare Lösungsmittel, während früher Chloroform, Eisessig und ähnliches die Anwendung der Acetate aufs höchste erschwerte. Ich bin in der angenehmen Lage, Ihnen hier sowohl Proben von Acetaten, und zwar noch im Versuchsstadium befindliches, künstliches Roßhaar, das ich der Freundlichkeit Prof. Knoevenagels, und der Firma Knoll & Co. verdanke, als auch eine schöne Sammlung von Cellitpräparaten (Celluloseacetat), die mir dankenswerterweise von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zur Verfügung gestellt wurden, Ihnen hier vorweisen zu können. Mit diesen Cellitfilms scheint, wie Sie ja schon aus den Verhandlungen auf unserer Jahresversammlung in Jena erfahren haben, u. a. das Problem des unentflammbaren Celluloid-Kinematographenfilms gelöst zu sein.

Der oben erwähnte zuweit gehende Abbau des Cellulosemoleküls bei der Veresterung macht nicht nur der Acetatfabrikation große Schwierigkeiten, auch die Fabrikation der im Handel befindlichen Chardonnetschen Glanzstoff- und Viscoseiden hat damit zu rechnen, daß beim Regenerieren der Cellulose nicht etwa diese selbst, sondern ein Hydrat entsteht. Diese Hydratisierung darf als Ursache der mangelnden Wasserbeständigkeit angesehen werden, ein Mangel, der nach Eschalliers Erfindung durch eine Formaldehydbehandlung der Viscose in sauren Medien sich soll beseitigen lassen. Eschallier ist dabei der Überzeugung, daß durch den Formaldehyd gewissermaßen ein Wiederaufbau des zerstörten Moleküls vor sich gehe. Nach seinen Angaben steigt die Festigkeit der so behandelten Viscoseiden ganz beträchtlich. Es bleibt die Frage, ob mit Zunahme der Festigkeit noch die Dehnung eine genügende bleibt; denn eine Minderwertigkeit hinsichtlich dieser beiden Eigenschaften unterschied bisher unvorteilhaft die Kunstseiden von der Naturseide; diese Eigenschaften den Kunstprodukten zu erteilen, sind die wichtigsten Probleme der Kunstseidenindustrie.

Wie verwickelt übrigens bei den Hydratcellulosen die Verhältnisse liegen, zeigt eine neuerliche Arbeit von Knecht über mercerisierte Baumwolle. Das Aufnahmevermögen für Baumwolle zeigte sich deutlich verschieden, je nachdem, ob nach der Mercerisation gar nicht, bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° getrocknet war. Schon durch verschiedenes Trocknen allein entstehen also verschiedene Hydrate. Auch Berl gibt an, daß Baumwolle, im nerten Gasstrom auf höhere Temperaturen erhitzt, einen Polymerisationsvorgang erfahre, der die Eigenschaften der daraus hergestellten Nitrocellulosen günstig beeinflusst.

Aus meinen Ausführungen erhellt wohl zur Genüge, wie auf dem Gebiete der Zellstoffindustrie und verwandter Industriezweige sich überall unliebsam bemerkbar macht, daß der Zellstoff oder die Cellulosen, trotz all der zahlreichen Einzelbeobachtungen, chemisch doch noch schlecht charakterisiert sind. Weder kennen wir die Konstitution der typischen Baumwollcellulose selbst, noch die ihrer Derivate; Hydrat-, Hydro- und Oxy-

cellulosen sind gleichermaßen vage Begriffe. Eine Weiterentwicklung der Zellstoffindustrie verlangt gebieterisch, daß eine systematische Durchforschung des Gebietes unternommen werde.

Vom Abbau und Aufbau pflegt man tieferen Einblick in die Konstitution eines Körpers zu erwarten. An einen Aufbau des Cellulosemoleküls ist ja vorderhand nicht zu denken, aber beim Abbau liegt viele Aufklärung im Bereiche des sofort Möglichen. Wir kennen von Abbauprodukten der Cellulose flüchtig die Hydratcellulosen, etwas besser die Hydrocellulosen, wir wissen, dank Tollens, daß diese wie auch die Oxycellulosen beim Erhitzen mit Kalkmilch, Dioxybuttersäure und Isosaccharinsäure liefern, wir kennen die Bildung von Zucker bei saurer Hydrolyse und auf diesem Wege noch eine Zwischenstufe, die Cellobiose.

Eine experimentelle Ausarbeitung dieses Abbauschemas muß reiche Früchte tragen, um so mehr, wenn gleichartige Untersuchungen mit den vielen Cellulosen angestellt werden, die sich aus Hölzern und Gräsern isolieren lassen. Freilich wird es vielleicht notwendig sein, neue Forschungsmethoden zu schaffen. Ob diese neuen Methoden zum Teil auf dem Gebiet der Kolloidchemie liegen werden, muß die Zukunft lehren. Trotz der schönen Erfolge auf dem Gebiete anorganischer Kolloide scheinen die organischen, vor allem die Cellulose, noch ihrer Enträtselung als Kolloidsubstanzen<sup>3</sup> zu spotten. Sei es aber durch rein chemische oder physikalisch-chemische Methoden, unzweifelhaft ist es, daß ernste, häufig sicherlich sehr mühselige Experimentalarbeit sowohl die Cellulosechemie als Wissenschaft als auch die Celluloseindustrie fördern wird.

## Über die Anwendung organischer Farbstoffe zur diagnostischen Färbung mineralischer Substrate.

Von Dr. FRANZ HUNDESHAGEN-Stuttgart.

(Eingeg. d. 23./9. 1908.)

Obwohl das Färben mineralischer Substanzen mit organischen Farbstoffen schon seit langem bekannt und vielfach praktisch geübt ist — es sei nur an die Erzeugung der Farblacke, die Wirkung der mineralischen Beizen in der Färberei der Gespinnstfasern, die Anwendung der mineralischen Entfärbungs- und Klärmittel, das Färben von natürlichen und künstlichen Steinen für dekorative Zwecke erinnert — und obwohl in vielen dieser Anwendungen die spezifische Affinität gewisser Farbkörper zu gewissen Mineralstoffen unverkennbar in die Erscheinung tritt, so sind solche Färbungen auffallenderweise bisher nur in beschränktem Maße als diagnostisches Hilfsmittel für wissenschaftliche Zwecke herangezogen worden, und doch können sie, wie im folgenden gezeigt werden soll, bei der Untersuchung mineralischer Objekte in ähnlicher Weise von Nutzen sein, wie sie es seit der Einführung der allmählich so hoch entwickelten Färbetechnik bei der Untersuchung pflanzlicher und tierischer Gewebe und Substanzen gewesen sind.

Es braucht kaum besonders hervorgehoben zu werden, daß es sich im vorliegenden Falle nur um solche Reaktionen handeln kann, die am festen Objekt (Dünnschliff, Mineralpulver, Stückpräparat usw.), nicht aber an Lösungen der Mineralstoffe zur Ausübung kommen, in denen hingegen das färbende Agens in Form einer Lösung angewandt wird.

An Farbreaktionen dieser Art, die auf anorganischer Grundlage beruhen, fehlt es ja keineswegs: Ich nenne hier nur als typische Beispiele die Reaktionen, welche auf der Bildung charakteristisch gefärbter Oxyde oder Hydroxyde oder Sulfide oder komplexer Cyanide oder Phosphormolybdänverbindungen beruhen. Organische Farbkörper hingegen haben bis jetzt als Reagens der Mineralanalyse nur eine recht beschränkte Anwendung gefunden. Meines Wissens sind die bekannten Anwendungen etwa folgende:

Nach H. Rosenbusch<sup>1)</sup> bedient man sich des Fuchsin in verdünnter wässriger Lösung zum Nachweis der aus leichtzersetzlichen Silicaten durch stärkere Säuren abgeschiedenen Kieselgallerte, die für das genannte Färbmittel — wie auch für viele andere basische Farbstoffe, worüber später näheres — ein ausgesprochenes Absorptionsvermögen besitzt. — Ferner benutzte Fr. Becke<sup>2)</sup> Anilinfarbstoffe, insbesondere das Baumwollblau, zur Unterscheidung von Quarz und Feldspat in dichten Gemengen von sehr feinem Korn, indem er die Präparate schwach mit Flußsäure anätzte, die den Quarz einfach löste, auf dem Feldspat aber eine Haut von amorphem Aluminiumkieselfluorid erzeugte, welche den Farbstoff fixiert. — In ähnlicher Weise verfuhr Becke<sup>3)</sup> und Pelikan<sup>4)</sup> zur Unterscheidung der sauren und basischen Feldspate. — Weiter hat H. Lemberg<sup>5)</sup> bei der mikroskopischen Untersuchung von Calcit, Dolomit, und Predazzit für die Unterscheidung dieser Mineralien die Eigenschaft des Calcits, im Gegensatz zum Dolomit, neutrale kalte Aluminiumsalzlösung rasch unter Abscheidung von Aluminiumhydrat zu zersetzen, und die Fähigkeit des letzteren, mit geeigneten Farbstoffen Lacke zu bilden, verwertet, indem er auf die zu untersuchenden Objekte eine mit Blauholzfarbstoff versetzte Aluminiumchloridlösung einwirken ließ, die auf den reagierenden Mineralteilen einen farbigen Lackniederschlag erzeugte. — Neuerdings wurde von E. Stahlecker in seinen „Untersuchungen über Thallusbildung und Thallusbau in ihren Beziehungen zum Substrat bei siliciden Krustenflechten“<sup>6)</sup> in interessanter Weise von der Fähigkeit der amorphen Kieselsäure, Farbstoffe zu absorbieren, Gebrauch gemacht, indem er (ähnlich wie Rosenbusch auf die abgeschiedene Kieselgallerte) wässrige Fuchsinlösung auf die

Oberfläche des quarzigen Flechtensubstrats einwirken ließ, das den Farbstoff nur an den Stellen aufnahm, wo es durch die Lebenstätigkeit des Pilzhyphengewebes in seiner Molekularstruktur verändert war. — Es wäre hier allenfalls noch die von F. Mylius<sup>7)</sup> empfohlene Methode zur Prüfung von Gläsern auf den Grad ihrer Widerstandsfähigkeit gegen den Angriff von Wasser zu erwähnen, die darauf beruht, daß die durch Wasseraufnahme veränderte Oberflächenschicht leicht zersetzlicher, insbesondere übermäßig alkalischer Gläser, im Gegensatz zu der Oberflächenschicht guter, widerstandsfähiger Gläser, sich mit feuchter ätherischer Jodfluoresceinlösung, infolge der Bildung einer alkalischen Farbstoffverbindung, um so intensiver rot färbt, je mehr das Glas zur Zersetzung neigt; ferner das von Herm. Frank in seiner Arbeit: „Über das p-Nitrobenzolzoresorcin, einige seiner Derivate, sowie sein physikalisch-chemisches Verhalten als Farbstoff“<sup>8)</sup> angewandte bequeme Verfahren zum Nachweis von Magnesia in Brunnenwasser usw., das auf der Bildung einer intensiv blaugefärbten Farbstoffverbindung des durch eine alkalische Lösung der Farbsäure gefällten Magnesiumhydrats beruht, jedoch in passender Abänderung auch unmittelbar an festen Substraten zur Anwendung kommen kann. — Ich selbst endlich habe in einer Studie: „Zum Chemismus der Kombinationsfärbungen“<sup>9)</sup>, bei der Besprechung der diagnostischen Verwertung der „farbenanalytischen“ Reaktionen der organischen Gewebelemente und der sie zusammensetzenden Stoffe darauf hingewiesen, daß auch viele Mineralkörper, insbesondere die amorphe Kieselsäure, die Tonsubstanz (beide sowohl im wasserhaltigen wie im geglähten Zustande), auch andere Silicate, ferner manche Phosphate, Oxyde usw. in ausgezeichnetem Maße die Fähigkeit besitzen, organische Farbstoffe, einerseits basische, andererseits saure, zu fixieren. — In der Folge konnte ich meine Beobachtungen über das färberische Verhalten der Mineralstoffe und natürlichen Mineralien erweitern und bei manchen Untersuchungen von der spezifischen Färbbarkeit oder Nichtfärbbarkeit der Mineralkörper als Unterscheidungsmittel nützlichen Gebrauch machen.

Wenn auch durch die inzwischen erschienenen Arbeiten von W. Suida „Über das Verhalten von Teerfarbstoffen gegenüber Stärke, Kieselsäure und Silicaten“<sup>10)</sup> und von Pellet und L. Grand: „Über die Bindung einiger Farbstoffe durch unlösliche Mineralsubstanzen“<sup>11)</sup>, der Gegenstand, allerdings unter anderen Gesichtspunkten, schon etwas eingehender behandelt worden ist, so glaube ich doch, daß eine kurze Darstellung und Sichtung meines eigenen Beobachtungsmaterials und die Mitteilung einiger neuer Anwendungen der diagnostischen Färbung für die Zwecke der Mineralanalyse einiges wissenschaftliche und praktische Interesse beanspruchen darf. Ich bin mir wohl be-

<sup>1)</sup> Rosenbusch-Wülfig, Mikroskopische Physiographie der Mineralien und Gesteine. 4. Aufl., Bd. 1, 1. Hälfte, S. 409. Hier findet sich auch eine Anzahl der nachfolgend erwähnten Anwendungen beschrieben.

<sup>2)</sup> Mineralog. u. petrograph. Mitt., gesammelt von Tschermak, Wien 1888, 10, 90.

<sup>3)</sup> Ebenda 12, 257 (1892).

<sup>4)</sup> Ebenda 12, 158 (1892.)

<sup>5)</sup> Z. d. Deutsch. Geolog. Ges. Berlin 39, 489 (1887); 40, 357 (1887).

<sup>6)</sup> Inauguraldissertation, Würzburg 1905, S. 14.

<sup>7)</sup> Z. f. Instrumentenkunde 9, 50.

<sup>8)</sup> Dissertation, Stuttgart 1907.

<sup>9)</sup> Z. öff. Chem. 1902, Heft 12 u. ff., Abschnitt VI u. VII.

<sup>10)</sup> Wiener Monatshefte 25, 1107—1143 (1904); Chem. Zentralbl. 1905, I, 128.

<sup>11)</sup> Chem.-Ztg. 1907, 803 (Eigenbericht).

wußt, daß das Gebotene noch sehr ergänzungsbedürftig ist; dennoch ergeben sich schon jetzt einige Gesetzmäßigkeiten, die den Keim zum methodischen Ausbau der Farbenreaktionen enthalten und wertvolle Aufschlüsse über das Wesen des Färbeprozesses überhaupt versprechen. Sodann werde ich Veranlassung haben, einige auffallende Widersprüche hervorzuheben, die zwischen meinen eigenen Feststellungen und denen der vorgenannten Beobachter bestehen. Hauptzweck meiner Veröffentlichung ist es jedoch, die Aufmerksamkeit der Chemiker, Physiker und Mineralogen auf ein interessantes Feld zu lenken, das bis jetzt noch merkwürdig wenig beachtet worden ist, dessen systematische Bearbeitung aber in verschiedener Richtung reiche Ausbeute in Aussicht stellt.

In meiner oben erwähnten Studie habe ich, die Untersuchungen von A. Kossel, L. Lilienfeld, C. Posner und Anderen ergänzend, angestrebt, für die die organischen, insbesondere tierischen Gewebe zusammensetzenden Körper: Proteine, Proteide, Nucleinstoffe, Albuminoide usw. die Beziehungen nachzuweisen und aufzuklären, welche zwischen der chemischen Konstitution dieser Stoffe und ihrem färberischen Verhalten bestehen, wobei der Einfluß auch des physikalischen Zustandes der Stoffe gebührende Berücksichtigung fand. Die dort gewonnenen Erfahrungen und Anschauungen konnte ich nun auf das Studium der Färbungsvorgänge bei mineralischen Substraten übertragen. Hierbei stieß ich auf geradezu überraschende Analogien, angesichts deren es wünschenswert erscheint, zunächst in Kürze die Grunderscheinungen der Färbung organischer Substrate zu entwickeln, um dann in dem so gewonnenen Rahmen die an den mineralischen Substraten sich vollziehenden Färbungsvorgänge um so verständlicher zur Darstellung zu bringen.

In der Organohistologie und den sogen. „farbenanalytischen“ Methoden der Untersuchung organischer Körper (wie auch in der Technik der Färberei der Textilfasern — von den durch Beizen vermittelten Färbungen ist hier natürlich abzusehen —) macht man bekanntlich Gebrauch von der Fähigkeit gewisser Gewebeelemente oder überhaupt fester organischer Stoffe, aus Lösungen organischer Farbstoffe letztere in einer bestimmten Auswahl an sich zu ziehen und damit mehr oder weniger intensive und hartnäckige Färbungen zu erzeugen. Nach dem Vorgang von P. Ehrlich bezeichnet man solche Gewebeelemente oder Stoffe, die eine besondere Wahlverwandtschaft zu basischen Farbstoffen besitzen, als basophil, solche, die sich mit sauren Farbstoffen färben, als acidophil oder oxyphil und solche, die beide Arten von Farbstoffen zu binden vermögen, als amphophil oder, wo sich die beiderlei Affinitäten ungefähr die Wage halten, als neutrophil. Wenn nacheinander in verschiedenen Lösungen oder gleichzeitig in einer gemischten Lösung ein geeigneter saurer und basischer Farbstoff dem zu färbenden Körper dargeboten werden, bedingt Oxyphilie nur eine Färbung mit dem sauren, Basophilie nur eine Färbung mit dem basischen Farbstoff, während Amphophilie eine (sukzessive oder gleichzeitige) Färbung mit den beiderlei Farbstoffen, eine Mischfärbung erzeugend, zur Folge hat. In

mechanischen Mischungen von Körpern verschieden gerichteter Chromatophilie kommt nach sukzessiver Behandlung mit verschiedenartigen Farbstofflösungen oder nach Behandlung mit einer passend zusammengesetzten gemischten Farbstofflösung (sogen. differentieller Simultanfärbung) jedes Gewebeelement oder Substanzteilchen in der seiner spezifischen Affinität entsprechenden Färbung zum Vorschein.

Zu derartigen, auf eine scharfe diagnostische Unterscheidung abzielenden Färbungsverfahren bedient man sich naturgemäß solcher Kombinationen von Farbkörpern, in denen der Farbcharakter der sauren und der basischen Farbstoffe einen möglichst großen Gegensatz in der Farbenskala erreicht. Die Auswahl unter den von der Natur, besonders aber von der schöpferischen Industrie der Teerfarben gebotenen Färbemitteln ist schier unerschöpflich groß, wenn sich auch unter den einzelnen Gruppen und Reihen von Farbstoffen und deren Unterarten nur eine begrenzte Anzahl als für diagnostische Zwecke besonders geeignet herausgestellt hat und jeweils erst durch die Erfahrung herausgefunden werden muß, welche Farbindividuen und welche Kombinationen für bestimmte Nachweise die zuverlässigsten Hilfsmittel sind. Seit es Ehrlich gelungen ist, durch einen Kunstgriff kombinierte Farblösungen zu erhalten, in denen der wirksame saure und basische Farbstoff sich nicht gegenseitig ausfällen, sondern nebeneinander gelöst bleiben, haben die „neutralen Triacidgemische“ in der wissenschaftlichen Färbetechnik ausgedehnte Anwendung gefunden. Deren gebräuchlichsten sind (von den vorwiegend wirksamen Farbkörpern setze ich jeweils den sauren an erste, den basischen an zweite Stelle) die Farblösungen nach Ehrlich — von Biondi, Heidenhain und Anderen für bestimmte Zwecke modifiziert — (Fuchsin S, Methylgrün), Pappenheim (Fuchsin S, Methylgrün oder Indazin oder Paraphenylblau), Griesbach (Rhodamin, Methylgrün), Müller (Eosin, Methylblau), Benda (Lichtgrün, Safranin). Von den zahlreichen sauren und basischen Farbstoffen, die sonst noch, zum Teil für spezielle Zwecke, als Färbemittel in der Histologie Anwendung finden, nenne ich nur noch die bekannteren: Alizarin, Ponceau, Hämatoxylin (und Hämatein), Carmin, Pikrinsäure einerseits, Fuchsin, Thionin (Lauths Violett), Methylviolett, Vesuvium (Bismarckbraun), Anilingrün andererseits.

Was nun die unterschiedliche Chromatophilie der organischen Gewebeelemente und der sie zusammensetzenden Stoffe selbst betrifft, so ist als fundamentale Erscheinung hervorzuheben der Gegensatz der oxyphilen Elemente, die hauptsächlich durch die protoplasmatischen Teile der Zellen verkörpert werden und wesentlich sogen. einfache, phosphorfreie Proteine: Albumine, Globuline usw. darstellen, und der basophilen Elemente, die vornehmlich im Kerngerüst ihren Sitz haben und als spezifische Kernsubstanzen Nucleoproteide (und Glykonucleoproteide) und die aus ihnen hervorgehenden Nucleine und Nucleinsäuren enthalten, betrachtet werden. Als vermittelndes Glied sind die amphophilen Elemente zu bezeichnen, die als Spongoplasma oder spezifische Körnung auftreten und wesentlich als Nucleoalbumine zu deuten sind. — In der Reihe: Proteine,

Nucleoalbumine, Nucleoproteide, Nucleine, Nucleinsäuren, ist das zuerst fehlende oder sehr untergeordnete, im Endglied am stärksten entwickelte, die oxyphilen Färbungen unterdrückende, die basophilen Färbungen und den basophilen Anteil der amphophilen Färbungen beherrschende Prinzip die von A. Kossel so genannte „prothetische Gruppe“, ein phosphorsäurehaltiger Komplex, der den zuerst genannten Eiweißkörpern ganz oder so gut wie völlig fehlt, in den Nucleinsäuren aber seine stärkste Anhäufung gefunden hat. Bei manchen Proteiden (z. B. den zu den Glykoproteiden gehörigen Mucinen) und Albuminoiden ist jedoch eine ausgesprochene Basophilie auch unabhängig von einer prothetischen Gruppe entwickelt und, wie ich besonders durch synthetische Versuche nachgewiesen habe, durch andere saure Gruppen im Molekül des Eiweißkörpers, z. B. Carboxyl, Halogen, die Sulfongruppe bedingt. Im ganzen kann man die Regel aufstellen, daß bei den fraglichen Stickstoffkörpern, die in einem gewissen Sinne Basen und Säuren zu gleicher Zeit sind<sup>12)</sup>, die Oxyphilie um so reiner in die Erscheinung tritt, je stärker die im Molekül gebundenen basischen Stickstoffgruppen walten, die sauren Gruppen zurücktreten, und daß die Basophilie um so kräftiger und ungemischerter zum Vorschein kommt, je mehr die sauren Gruppen im Molekül angehäuft, die basischen unterdrückt sind.

Nun habe ich aber gefunden, daß die Färbungen ihrem chemischen Sinne nach keineswegs lediglich von der Natur der Substrate abhängen, sondern in hervorragendem Maße durch andere Momente mitbestimmt werden können, die unter Umständen die Regel völlig auf den Kopf stellen. Die in den rein oxyphilen Körpern schlummernden und in den amphophilen Körpern schwächer oder stärker ent-

wickelten basophilen Energien lassen sich auf Kosten der oxyphilen, umgekehrt die in den rein basophilen Körpern ruhenden und in den amphophilen Körpern schwächer oder stärker entwickelten oxyphilen Energien auf Kosten der basophilen hervorlocken, indem man einerseits den basischen Farbstoff in Gegenwart eines basischen Agens, andererseits den sauren Farbstoff in Gegenwart eines sauren Agens auf das Substrat einwirken läßt. Dieselbe Wirkung tritt ein, wenn in dem zu färbenden Substrat von vornherein die sauren Gruppen durch Base, die basischen durch Säure ganz oder teilweise abgesättigt sind und die Lösung des neutralen Farbsalzes zur Anwendung kommt, in welchem Falle der färberische Vorgang offenbar auf einer wechselseitigen Umsetzung des Farbsalzes mit der in salzartiger Verbindung vorliegenden chromatophilen Gruppe beruht.

Die so hervorgerufenen basophilen oder oxyphilen Färbungen typisch oxyphiler oder basophiler, oder amphophiler Körper habe ich, mit Rücksicht auf die diagnostisch wichtige Tatsache, daß schon durch kleine Mengen basischer oder saurer Stoffe, die oft nur als akzessorische oder zufällige Beimischungen in den zu prüfenden Objekten oder auch in den Farblösungen enthalten sind, eine andere Art der Chromatophilie als die typische vorgetauscht wird, zum Unterschied von den typischen oder spezifischen Färbungen als *pseudobasophile* und *pseudooxyphile*, allgemein: *pseudochromatische* oder *Pseudofärbungen* bezeichnet<sup>13)</sup>. Diese Pseudofärbungen werden im allgemeinen schon durch sehr geringe Mengen der den Ausschlag gebenden basischen oder sauren Agenzien, die eben genügen, einen Teil der Farbbase oder Farbsäure in der Farbstofflösung in Freiheit zu setzen oder einen Teil der aktiven Gruppen des Substrats zu sättigen, hervorgerufen und beruhen jedenfalls darauf, daß — im Gegensatz zu den typischen Färbungen, bei denen die Affinität der chromatophilen Gruppe des Substrats kräftig genug ist, um das Farbsalz zu zersetzen — die schwachen Affinitäten der nicht typischen sauren oder basischen Gruppen ausreichen, um den Farbstoff zu binden, wenn dieser ihnen als freie Farbbase oder freie Farbsäure dargeboten oder aber die Färbung auf dem Wege der doppelten Umsetzung vermittelt wird. Allerdings kommen die Pseudofärbungen, insbesondere die pseudooxy-

<sup>12)</sup> Leicht zu erkennen an ihrem alkali- und acidimetrischen Verhalten: Als Base treten sie auf gegenüber den Indicatoren Methylorange, Carmin, Alizarin u. a., als Säuren gegenüber den Indicatoren Lackmus, Phenolphthalein u. a. Um mit jenen Stickstoffkörpern Verbindungen zu erzeugen, die den ersteren Indicatoren gegenüber neutral reagieren, ist, je nach der Art des Körpers, eine gewisse geringere oder größere Menge Säure erforderlich; umgekehrt zur Erzeugung von Verbindungen, die mit der zweiten Gruppe von Indicatoren neutral erscheinen, eine gewisse geringere oder größere Menge alkalischer Substanz. Eine größere Basizität gegenüber Methylorange usw. geht im allgemeinen mit einer geringeren Acidität gegenüber Lackmus usw. Hand in Hand, umgekehrt eine geringere Basizität einerseits mit einer größeren Acidität andererseits. Am stärksten basisch und am schwächsten sauer erscheinen die einfachen Eiweißstoffe, schwächer basisch und stärker sauer schon die Nucleoalbumine und Nucleoproteide, sowie die Mucine; eine weitere Verminderung der Basizität und Steigerung der Acidität zeigt sich bei den Nucleinen, welche nur noch eine schwache basische Phase aufweisen, die endlich bei den Nucleinsäuren fast gänzlich verschwunden ist und einer starken, reinen Acidität Platz gemacht hat. Übrigens ist die Indication von Lackmus und Phenolphthalein bei der acidimetrischen Sättigung der Eiweißstoffe usw. keine gleichwertige: Letztere zeigen dem Phthalein gegenüber eine stärkere Acidität als Lackmus gegenüber; die phthalein-neutralen Proteate usw. enthalten deshalb eine größere Menge Alkali als die lackmus-neutralen.

<sup>13)</sup> Als bezeichnendes Beispiel für die Natur und Bedeutung der typischen und der Pseudofärbungen diene das färberische Verhalten eines Caseinpräparates, das aus a) reinem Casein, b) einem technischen säurehaltigen Casein und c) einem Caseat (d. i. an eine Base, z. B. Kalk, Natron, Ammoniak, gebundenes Casein) gemischt und mit den neutralen Lösungen eines sauren und eines basischen Farbstoffs in beliebiger Reihenfolge, oder besser auf einmal mit einer zusammengesetzten neutralen Farblösung gefärbt worden sei, und zwar seien die Farbstoffe Fuchsin S und Methylblau. Nach dem Auswaschen des ungebundenen Farbstoffs erscheinen die Teilchen von a) in der für das Nucleoalbumin typischen amphophilen Mischfarbe: Violett, die von b) (pseudo)oxyphil: rot, die von c) (pseudo)basophil: blau — ein und derselbe Eiweißkörper in drei verschiedenen Färbungen, von denen nur die eine (a) typisch ist.

philen, auch zustande, wenn von dem sie hervor-  
rufenden Agens ein Überschuß vorhanden ist, so-  
lange dieser nicht so groß ist, daß er dazu führt,  
das Substrat oder den Farbstoff wesentlich zu ver-  
ändern<sup>14</sup>). Das Hervortreten der Pseudoaffinitäten  
ist mit dem Zurücktreten bis gänzlichen Verschwin-  
den der typischen Affinitäten verknüpft, was wohl  
damit zusammenhängt, daß das die Pseudofärbung  
bedingende, basische oder saure, Agens, besonders  
wenn im Überschuß vorhanden, der Zerlegung des  
bei den typischen Färbungen beanspruchten Farb-  
salzes durch die typischen sauren oder basischen  
Gruppen des Substrats entgegenwirkt. Andererseits  
sind die Pseudofärbungen stets weit intensiver als  
die gleichnamigen typischen Färbungen; der mit  
einer typischen Färbung vergesellschaftete und diese  
verstärkende Pseudoanteil, wie auch der Gesamt-  
betrag einer reinen Pseudofärbung, unterscheiden  
sich von der gleichartigen typischen Färbung da-  
durch, daß sie im allgemeinen nur in Gegenwart  
des die Pseudofärbung bedingenden, basischen oder  
sauren, Agens beständig sind, der pseudochroma-  
tisch gebundene Farbstoff schon durch neutrales  
Wasser mehr und mehr ausgelaugt wird, während der  
typisch gebundene Farbstoff von diesem nicht oder  
nur wenig beeinflusst wird. Wir hätten demnach bei  
den pseudochromatischen Färbungen zu unter-  
scheiden: solche, die eine „pseudochromatische  
Verstärkung“ typischer Färbungen bewirken,  
und solche, die eine den typischen Färbungen „ent-  
gegengesetzte Pseudochromasie“ erzeugen.

So wie (mit den sogleich zu besprechenden Aus-  
nahmen) basophile Färbungen nicht im sauren,  
oxyphile Färbungen nicht im basischen Medium zu-  
stande kommen, umgekehrt basophile Färbungen  
durch basische, oxyphile Färbungen durch saure  
Beschaffenheit des färbenden Mediums begünstigt  
und (pseudochromatisch) verstärkt werden, so  
werden schon vorhandene typisch basophile oder  
pseudobasophile Färbungen durch verdünnte Sä-  
uren, typisch oxyphile oder pseudooxyphile Färbun-  
gen durch verdünnte basische Lösungen zerstört  
oder abgeschwächt, indem der gebundene Farbstoff  
durch das chemisch entgegengesetzte Agens dem  
chemisch schwächeren Substrat mehr oder weniger  
leicht und vollständig als lösliches Farbstoffsalz  
entzogen wird. Bei Mischfärbungen, seien sie nun  
typisch amphophil oder pseudochromatisch beein-  
flußt, läßt sich durch sukzessive Behandlung des  
gefärbten Substrats erst mit einem mild wirkenden  
sauren Agens (etwa sehr verdünnter Essig- oder  
Salzsäure), dann mit einem mild wirkenden basischen  
Agens (z. B. Anilinwasser oder sehr verdünntem  
Ammoniak) zuerst der basische, dann der saure

<sup>14</sup>) Manche Farbstoffe sind in dieser Beziehung  
sehr empfindlich. Während z. B. Methylenblau  
und Methylgrün mit lackmus-neutralen Proteaten  
(vgl. Fußnote <sup>12</sup>), z. B. dem Caseat, intensiv baso-  
phile Färbungen geben, erzeugt mit den alkali-  
reicheren phthalein-neutralen Proteaten wohl Me-  
thylenblau noch starke basophile Färbungen, ver-  
sagt aber das alkaliempfindliche Methylgrün gänz-  
lich. Die phthalein-neutralen Proteate enthalten  
offenbar — infolge der Unwirksamkeit des basischen  
Stickstoffs gegenüber dem Phthalein — neben den  
durch Alkali in Freiheit gesetzten basischen Gruppen  
schon etwas freies Alkali.

Farbstoff ausziehen (die Operation kann auch  
in umgekehrter Reihenfolge der Agenzien aus-  
geführt werden), so daß je unter Entstehung  
einer charakteristisch gefärbten Lösung, welche  
nur die eine Art des Farbstoffs gelöst ent-  
hält, am Substrat die andere Färbung, vielleicht  
als vorher verdeckt gewesene schwächere Phase,  
für sich allein, in ungemischter Form, zum Vor-  
schein kommt, schließlich aber, nach gründlichem  
Auswaschen, das Substrat ungefärbt, und zwar in  
einem Zustande erhalten wird, in dem es, neutralen  
Farbstofflösungen gegenüber, seine typischen  
Affinitäten, unbeeinflusst durch akzessorische basi-  
sche oder saure Agenzien, also pseudochromatische  
Vorgänge, zur Erscheinung bringt. Die diagno-  
stisch oft wichtige Operation der sukzessiven Auf-  
lösung der beiderlei Phasen der Färbung habe  
ich als „Phaseolyse“ (ich ziehe im folgenden vor,  
zu sagen „Chromatolyse“), die Operation der Zu-  
rückführung des Präparats auf den Zustand der  
typischen Chromatophilie als „Anathese“ bezeich-  
net, die Färbung des Präparats im rohen (also  
unter Umständen nicht typischen) Zustande als  
„primäre“, die Färbung nach Herstellung des „ana-  
thetischen“ Zustandes als „typische“ oder „spezi-  
fische“ Färbung, dementsprechend auch eine „pri-  
märe“ von einer „typischen“ oder „spezifischen“  
Phaseolyse (Chromatolyse), unterschieden<sup>15</sup>).

Bemerkenswert ist nun die Tatsache, daß in der  
oben gekennzeichneten Reihe der organischen  
Stickstoffkörper in dem Maße als die basischen  
Gruppen im Molekül zurücktreten (demgemäß die  
Oxyphilie abnimmt) und die sauren Gruppen im  
Molekül sich häufen (demgemäß die Basophilie  
wächst), die Widerstandsfähigkeit zwar nicht der  
oxyphilen Färbungen gegen basische, wohl aber der  
basophilen Färbungen gegen saure Agenzien schritt-  
weise größer, zugleich die Fähigkeit zur Erzeu-  
gung pseudooxyphiler Färbungen kleiner wird.

<sup>15</sup>) In dem vorhin als Beispiel gewählten Casein-  
gemisch würde bei der (primären) Chromatolyse, erst  
mit Anilinwasser, dann mit sehr verd. Essigsäure,  
zuerst, unter Rotfärbung der Flüssigkeit, der saure  
Farbstoff (Fuchsin S) ausgezogen werden und nun a)  
nur noch blau erscheinen, b) entfärbt werden, c) un-  
verändert (stärker als a) blau bleiben; dann, unter  
Blaufärbung der Flüssigkeit, a) sich vollends ent-  
färben, b) entfärbt bleiben, c) sich ebenfalls ent-  
färben, indem sich der basische Farbstoff (Methylen-  
blau) löst. Bei Umkehrung der Operation würden  
die Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge ein-  
treten. In beiden Fällen aber resultiert, nach Aus-  
waschung des zuletzt angewandten Agens, das Prä-  
parat in einheitlich anathetischem Zustande: alle  
drei Caseine färben sich nunmehr mit dem neutralen  
Triacidgemisch gleichmäßig (typisch amphophil)  
violett und verhalten sich auch bei der (typischen)  
Chromatolyse übereinstimmend wie vorher a)  
allein. Im schwach sauren Medium aber färben sie  
sich übereinstimmend (pseudooxyphil) rot, wie vor-  
her b) im schwach basischen Medium übereinstim-  
mend (pseudobasophil) blau, wie vorher c). —  
Würde man den Färberversuch mit einem basischen  
und einem sauren Farbstoff von übereinstimmendem  
Farbcharakter, etwa mit Fuchsin und seiner Sulfon-  
säure, dem Fuchsin S, ausführen, so würden die baso-  
philen und die oxyphilen, die typischen und die  
Pseudofärbungen zwar nicht durch den Farbenton,  
wohl aber durch das chromatolytische Verhalten  
sogleich zu unterscheiden sein.

Die rein oxyphilen, phosphorfreien, oder überwiegend oxyphilen, phosphorarmen, Proteine bilden, wie schon hervorgehoben, das Anfangsglied der Reihe. Noch bei den amphophilen Proteiden und den rein basophilen Mucinen ist die basophile Phase gegen Säuren äußerst empfindlich und wird schon von sehr verdünnter Essigsäure leicht ausgezogen, auch beim Färben im ganz schwach essigsauren Medium basophile Färbung völlig verhindert, während oxyphile Färbung, durch Pseudofärbung unterstützt (bei den Mucinen überhaupt nur pseudochromatisch erzeugbar), leicht und intensiv zustande kommt. Bei den rein basophilen Nucleinen ist schon eine etwas stärkere Essigsäure erforderlich, um den fixierten basischen Farbstoff auszuziehen oder beim Färben im sauren Medium reine Pseudooxyphilie ohne basophile Beimischung zu erzielen. Die stark und rein basophilen Nucleinsäuren endlich sind, basophil gefärbt, recht widerstandsfähig gegen verdünnte Essigsäure und vermögen sogar der essigsauren, ja selbst einer ganz schwach salzsauren Farblösung den basischen Farbstoff zu entziehen. Erst in etwas stärker (immerhin noch schwach) salzsauren Farblösungen wird hier die Basophilie gänzlich unterdrückt und reine Pseudooxyphilie erweckt. Übrigens bestehen sowohl bei den Nucleinen wie bei den Nucleinsäuren, je nach der Abstammung der Substanzen, hinsichtlich des chromatolytischen Verhaltens im einzelnen ziemlich große graduelle Unterschiede.

Als Formbestandteile, die besonders bei der Untersuchung pflanzlicher Objekte eine große Rolle spielen, sind noch die Cellulose und die Stärke zu berücksichtigen. Erstere ist in ihren meisten Modifikationen, sowohl im gereinigten Zustande, wie mit ihren natürlichen Begleitstoffen, namentlich als Bestandteil der verholzten Gewebe, stark basophil und auch im nicht zu sauren Medium färbbar, hingegen im allgemeinen oxyphilen, auch pseudooxyphilen, Färbungen nicht zugänglich<sup>16)</sup>. Bei den diagnostischen Reaktionen mit den Triacidlösungen tritt die Cellulose, insbesondere in der Form der Spelzgewebe, auffallend in die Erscheinung; in anderen Fällen wiederum (u. a. Endospermgewebe der Steinnuß<sup>17)</sup>) verhält sie sich färberisch merkwürdig indifferent. — Die Stärke, obwohl mit vielen basischen Farbstoffen, selbst im schwach sauren Medium, mehr oder weniger echte und ausgesprochene Färbungen gebend (technisch bekanntlich in den „Stärkelacken“ verwertet), auch in geringerem Maße oxyphilen Färbungen zugänglich, die übrigens, wie auch die basophilen, pseudochromatisch verstärkbar sind, bleibt doch bei Anwendung der gebräuchlichen Triacidlösungen diagnostisch so gut wie unbeteiligt.

Das färberische Verhalten der Cellulose und der Stärke ist jedenfalls sehr eigentümlich, da bei diesen Stoffen von basischen und sauren Gruppen in dem

Sinne, wie bei den vorher besprochenen Körpern, keine Rede sein kann. Dennoch können wir nicht umhin — und es berechtigen uns dazu auch manche andere Erscheinungen im chemischen Verhalten dieser Stoffe — auch im Molekül der Cellulose und der Stärke Atomgruppen einerseits von saurer, andererseits von basischer Funktion anzunehmen<sup>18)</sup>.

Körper von ausschließlich saurem und ausschließlich basischem Charakter, denen logischerweise eine ausschließliche Basophilie und eine ausschließliche Oxyphilie (ev. unter Mitwirkung der verstärkenden Pseudochromasien) zukommen, die Fähigkeit, entgegengesetzte Pseudofärbungen anzunehmen, aber mangeln müßte, sind uns unter den bisher besprochenen organischen Substraten, in der Hauptsache tierischen oder pflanzlichen Gewebeelementen oder Bestandteilen solcher, nicht begegnet. Von Körpern, welche geeignet sind, diese Lücke im System auszufüllen, (es kommen hier natürlich ebenfalls nur solche in Frage, die infolge genügender Schwerlöslichkeit gegenüber dem färbenden Medium als Substrat für Färbungen dienen können) möchte ich nur erwähnen: einerseits die (von basischen Gruppen freien) Fett- und Harzsäuren (und ihre Salze), andererseits die (von sauren Gruppen freien) aromatischen Amine, z. B. Homologe des Anilins<sup>19)</sup>.

Hatten wir es bisher nur mit Erscheinungen zu tun, die mehr oder weniger unverkennbar mit der chemischen Affinität saurer oder basischer Gruppen gegenüber basischen oder sauren Farbstoffen im allgemeinen zusammenhängen und auf einer chemischen Auswahl im weiteren Sinne beruhen, so soll wenigstens kurz auf eine Klasse von Erscheinungen hingewiesen werden, die als Auswahl (Elektron) im engeren Sinne zu bezeichnen und dadurch gekennzeichnet ist, daß ein bestimmtes Substrat verschiedenen Farbstoffen derselben Gruppe — selbst ziemlich nahe verwandten — gegenüber sehr verschiedene Affinität entwickeln kann, so daß z. B. ein oxyphiler Körper aus einem Gemisch verschiedener saurer Farbstoffe oder ein basophiler Körper aus einem Gemisch verschiedener basischer Farbstoffe einen bestimmten Farbstoff, zu dem er die größte chemische Verwandtschaft besitzt, aus-

<sup>18)</sup> W. Suida kommt allerdings auf Grund seiner Untersuchungen: „Über den Einfluß der aktiven Atomgruppen in den Textilfasern auf das Zustandekommen von Färbungen“ (Wiener Monatshefte 26, 413—427; Chem. Zentralbl. 1905, I, 1347) zu dem Standpunkt, das Vorhandensein aktiver Gruppen in der Baumwolle zu leugnen und die Färbungsvorgänge hier mehr als physikalische Erscheinungen aufzufassen; seine Deutung der Färbvorgänge bei animalischen Fasern deckt sich in den Hauptpunkten mit den sich aus meiner (hier im Auszug gebrachten) Studie (1902) ergebenden, allerdings umfassenderen Schlußfolgerungen.

<sup>19)</sup> Bei den genannten organischen Basen darf die Fähigkeit, der alkalisierten Lösung eines basischen Farbstoffs diesen bis zu einem gewissen Grade zu entziehen und sich damit mehr oder weniger deutlich zu färben, nicht als eine Äußerung der Chromatophilie gedeutet werden. Bei dieser Art von Färbungen, die an Intensität nicht mit den typischen oder mit den pseudochromatisch verstärkten oxyphilen Färbungen zu vergleichen sind, spielt die organische Base lediglich die Rolle eines Lösungsmittels.

<sup>16)</sup> Hervorzuheben ist darum hier das abweichende Verhalten einer Gruppe saurer Farbstoffe von besonderer Konstitution, der sogen. Benzidin-farben, die als „direkte Baumwollfarbstoffe“ in der Färberei eine wichtige Rolle spielen, indem sie ohne Vermittlung von Beizen direkt von der Pflanzenfaser gebunden werden.

<sup>17)</sup> Deren technische Färbung übrigens deswegen keinen Schwierigkeiten begegnet.

sucht und, unbekümmert um die Konkurrenten, sich damit allein oder doch vorherrschend färbt, oder daß ein bereits von einem Substrat gebundener Farbstoff durch einen andern, bevorzugten Farbstoff mehr oder weniger vollständig verdrängt wird, umgekehrt aber der schon absorbierte Farbstoff, wenn bevorzugt, dem Ansturm anderer, analoger Farbstoffe hartnäckig Stand hält. Unter Umständen kann allerdings die Elektion auch in dem Sinne wirken, daß mehrere Farbstoffe derselben Gruppe in einer Färbung konkurrieren und eine Mischfarbe erzeugen (in anderem Sinne natürlich als in den oben besprochenen amphophilen Färbungen!) oder daß, nach den Gesetzen der Massenwirkung, bei nicht zu ungleicher Wahlverwandschaft der konkurrierenden Farbstoffe, der in der Masse überwiegende den Vorrang erhält. — Zu erwähnen wäre hier noch die Erscheinung der von P. Ehrlich so benannten „metachromatischen“ Färbungen, die sich darin äußern, daß ein Farbstoff mit einem bestimmten Substrat eine von seinem allgemeinen Farbcharakter wesentlich abweichende Färbung gibt. Als Beispiele seien hier nur angeführt: die Rotfärbung der Mucine mit Thionin (Lauths Violett) und (nach Hammarsten) die Rotfärbung des Amyloids mit Anilingrün.

Von ganz hervorragender Bedeutung für das Zustandekommen der Färbungen ist aber, neben den chemischen Voraussetzungen, der physikalische Zustand der Substrate. Die Bindung der Farbstoffe seitens der organischen Substrate ist wesentlich mit eine Funktion der Fläche und des Molekularbaues. Je feiner die mechanische Verteilung eines färbbaren Substrats, je größer seine Durchdringbarkeit, um so größer die von einer gegebenen Menge der Substanz absorbierte Menge des Farbstoffs<sup>20)</sup>, um so intensiver die entstehende Färbung. Hand in Hand mit der leichteren und ausgiebigeren Aufnahme des Farbstoffs geht die Fähigkeit, den absorbierten Farbstoff bei der Chromatolyse wieder abzugeben. So sind im allgemeinen Gewebe im gequollenen Zustande oder solche von protoplasmatischer oder wässrig-hyaliner Beschaffenheit, Körper von feinfaseriger oder feinkörnig-amorpher Textur dem Färbeprozess besonders leicht zugänglich und reagieren mehr oder weniger prompt bei der Chromatolyse. Hingegen setzen Gewebe von derberer, dicht hyaliner Struktur, schwer durchdringbare Körper von glasig-amorpher Beschaffenheit, dem Eindringen und der Bindung der Farbstoffe großen Widerstand entgegen und lassen sich ohne Mitwirkung von Quellmitteln oder chemischen Agenzien, insbesondere solchen, die den Färbeprozess pseudochromatisch unterstützen, nur ausgiebiger färben unter Aufwand längerer Zeit oder erhöhter Temperatur. Einmal gefärbt aber, widersetzen sie sich ebenso hartnäckig der Wirkung der Chromatolyse,

<sup>20)</sup> In einzelnen Fällen, unter besonders günstigen Verhältnissen, mag die absorbierte Farbstoffmenge das einem bestimmten molekularen Sättigungsverhältnis entsprechende Maximum erreichen; meist aber bleibt sie aus mechanischen Gründen mehr oder weniger weit davon entfernt und hat es mit einer von den äußeren nach den inneren Schichten der Aggregate abnehmenden Intensität der Sättigung mit Farbstoff sein Bewenden.

und selbst die Pseudofärbungen zeigen dann eine bemerkenswerte, oft erstaunlich große Widerstandsfähigkeit. Auf die Bedeutung dieser Verhältnisse im Hinblick auf die technischen Färbungen der Ge-spinnstfasern, wo die Vorgänge, die im Zusammenhang der oben geschilderten Tatsachen als „Pseudofärbungen“ bezeichnet wurden, vielfach geradezu in den Vordergrund treten, so daß hier diese Bezeichnung fast paradox klingt, kann nur flüchtig hingewiesen werden. Auch muß ich mir es für eine andere Gelegenheit vorbehalten, auf die verschiedenen Theorien der Färbung, von denen im Lichte der skizzierten Tatsachen jede zu ihrem Rechte kommt, kritisch näher einzugehen. — Der Einfluß des Molekularbaues ist aber besonders augenfällig bei einem Vergleich des färberischen Verhaltens ein und derselben Substanz in amorphem und im kristallinen Zustande. Letzterer bildet direkt ein Hindernis für die Entfaltung der chromatophilen Eigenschaften eines Substrats. Feste kristalline Fettsäuren oder Harzsäuren z. B. oder kristalline organische Basen, sind, selbst bei feiner mechanischer Verteilung, Farbstoffen gegenüber mehr oder weniger indifferent. Durch Verflüssigung (Schmelzen) jedoch in den amorphen Zustand übergeführt, entwickeln sie, ebenso wie die von vornherein flüssigen Säuren oder Basen<sup>21)</sup>, sofort ihre spezifischen färberischen Eigenschaften und färben sich, die einen mit den basischen, die andern mit den sauren Farbstoffen, intensiv an, manche allerdings nur unter den Bedingungen der

<sup>21)</sup> Streng genommen ist ja mit dem flüssigen Zustande der amorphe nicht notwendig verknüpft, und muß man in gewissen Fällen neben dem flüssig-amorphen noch den von O. Lehmann entdeckten und erforschten „flüssig-kristallinen“ Zustand unterscheiden. Dieser Zustand scheint der Chromatophilie nicht im Wege zu stehen, wie sich aus einer Bemerkung des genannten Autors in seiner populären Schrift: „Flüssige Krystalle und ihre Analogien zu den niedersten Organismen“ (Sonderabdruck aus „Kosmos“, Band IV, 1907, Heft 1—2, S. 6), entnehmen läßt, wonach man die „fließenden und flüssigen Krystalle . . . künstlich färben kann, wenn auch nur schwierig und wenig intensiv“, „die Färbung am besten gelingt bei Ammoniumoleat in Olivenöl mit alkoholischer Lösung von Magdalarot“; also in diesem Falle, der Regel entsprechend, basophile Färbung einer Fettsäure in Form ihres Ammoniumsalzes.

Eine gewisse, wenn auch lose Beziehung besteht zwischen den „flüssigen Krystallen“ und den mehr oder weniger plastischen Krystalloiden der sogenannten kristallisierenden Eiweißkörper. Diese scheinen sich färberisch nicht anders zu verhalten als die entsprechenden amorphen Eiweißstoffe. Die schönen Krystalloide des Palmkern-Endosperm sind z. B. typisch oxyphil, intensiv pseudobasophil färbbar und charakterisieren sich auch hierin als reine und freie Globuline. Von einer wirklichen Krystallnatur kann jedenfalls bei den Eiweißkrystalloiden in dem Augenblick, wo sie ihren natürlichen Medien entzogen und mit der Farbstofflösung in Berührung gebracht sind, nicht mehr die Rede sein. — Die Tatsache, daß der kristalline Zustand des Substrats der Entfaltung der Chromatophilie hinderlich ist, schließt natürlich nicht aus, daß die Farbstoffverbindung des chromatophilen Körpers selbst, unter geeigneten Bedingungen, kristalline Form annehmen befähigt ist.



verstärkenden Pseudochromasie, d. h., wenn ihnen Farbbase oder Farbsäure im freien Zustande, im basischen oder sauren Medium, dargeboten werden, oder wenn sie den neutralen Farbsalzlösungen gegenüber in Form eines Salzes in Reaktion treten.

Alle diese Verhältnisse finden wir nun wesentlich bei der Färbung der mineralischen Substrate wieder: Auch hier können wir, neben indifferenten, typisch oxyphile, typisch basophile und typisch amphophile Körper unterscheiden, auch hier zeigen sich verschiedene Abstufungen der Chromatophilie, auch hier können wir typische Färbungen pseudochromatisch verstärken und entgegengesetzte Pseudofärbungen erzeugen, auch hier Gebrauch machen von den Operationen der Phaseolyse (Chromatolyse) und Anathese, auch hier werden die Färbungen von den Regeln der Auswahl im engeren Sinne, der Massenwirkung, des chemischen Gleichgewichts usw. beherrscht, auch hier, und zwar besonders häufig, begegnen wir den Erscheinungen der metachromatischen Färbungen, auch hier endlich ist neben den chemischen Voraussetzungen der physikalische Zustand des Substrats von ausschlaggebender Bedeutung, der Vorgang der Färbung wesentlich mit Funktion der Fläche und des Molekularbaues. Letzteres in dem Maße, daß man die allgemeine Regel aufstellen kann: Färbbar sind nur Körper von mangelnder oder in niederem Grade entwickelter krystallographischer Individualisierung, am intensivsten färbbar gelatinöse oder feinkörnig-amorphe oder krypto- bis mikrokristalline, auch feinschuppige oder feinfaserige Substrate, sofern nämlich die Mineralsubstanz überhaupt chromatophil. Mit der krystallinen Entwicklung schwindet bei an sich chromatophilen Körpern die Fähigkeit zur Bindung der Farbstoffe; auch der glasig-amorphe Zustand (hyaline Struktur) steht der Chromatophilie im Wege. Bei krystallinen, besonders aber bei glasig-amorphen Körpern läßt sich zwar durch weitgehende Zerkleinerung eine gewisse schwache Färbbarkeit erzeugen; diese steht jedoch in keinem Verhältnis zur eigentlichen Chromatophilie und scheint überdies häufig mit einer chemischen Veränderung des feinverteilten Substrats (Wasseraufnahme usw.) zu beruhen, durch welche erst das Farbenbindungsvermögen geweckt wird. Vielfach ist auch mit einer Strukturänderung, z. B. durch Erhitzen, auch ohne eingreifende Änderung des chemischen Charakters eines mineralischen Substrats, der Übergang aus dem indifferenten in den chromatophilen Zustand verbunden; umgekehrt kann eine chromatophile Substanz durch Strukturänderung (z. B. Überführung in den krystallinen Zustand, Verdichtung, Sinterung) ihre Färbbarkeit mehr oder weniger vollständig einbüßen.

Im einzelnen möchte ich folgendes entwickeln, wobei ich absehe von Erscheinungen, die mit den wirklichen Färbungsvorgängen nichts zu tun haben, wie die auf bloßer Capillarwirkung beruhende Färbung durch Imbibition, die manchmal, wenigstens vorübergehend, eine Absorption des Farbstoffs vortäuschen kann, oder wie die an vielen indifferenten Mineralstoffen bei sehr feiner Verteilung entstehenden schwachen Färbungen, sofern sie nur auf rein mechanischer Fällung von Farbstoffspuren beruhen.

Als eigentliche, diagnostisch maßgebende, be-

trachte ich nur diejenigen intensiveren Färbungen, die nach ausreichend langer Behandlung des Substrats mit der von ungelösten Teilchen freien, also klaren, Farblösung, nach Auswaschung des nicht absorbierten Farbstoffs, nicht nur makro-, sondern auch mikroskopisch ins Gewicht fallen. Mit einzuschließen ist aber eine, übrigens auch bei organischen Substraten vorkommende Form der Farbstoffbindung, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Körper zwar im färbenden Medium sich im Sinne seiner spezifischen Chromatophilie intensiv (jedenfalls viel bedeutender, als es durch bloße Imbibition geschehen würde) anfärbt, auch nach dem Auswaschen der überschüssigen Farbstofflösung sich noch intensiv gefärbt zeigt, jedoch (ähnlich den pseudochromatisch gefärbten Substraten) bei fortgesetztem Auswaschen mit der indifferenten Waschflüssigkeit (Wasser, Alkohol) den bereits gebundenen Farbstoff mehr oder weniger leicht, in manchen Fällen schließlich bis zur vollständigen Entfärbung, wieder von sich gibt. Man könnte diese Form der labilen Färbung als „apochromatische“ bezeichnen<sup>22)</sup>. — Im allgemeinen bedient man sich der nicht zu konzentrierten, immerhin intensiv gefärbten, wässrigen Farbstofflösungen, die meist schon nach wenigen Minuten bis größeren Bruchteilen einer Stunde die gewünschten Färbungen hervorrufen; in manchen Fällen ist das färbende Medium zur Erzielung eines bestimmten Effekts mit einer kleinen Menge Essig- oder Salzsäure anzusäuern oder mit einer kleinen Menge Ammoniak usw. alkalisch zu machen, wieder in anderen mit einem gewissen Zusatz von Alkohol zu versehen oder auch ganz alkoholisch anzuwenden. Auch eine sukzessive Behandlung mit mehreren Farbstofflösungen oder eine gleichzeitige Anwendung verschiedener Farbstoffe in gemischter Lösung (simultane Kombinationsfärbung) leistet in vielen Fällen, wie bei der „farbenanalytischen“ Untersuchung organischer Objekte, auch bei den mineralischen Untersuchungen ausgezeichnete Dienste..

Welcher enger Zusammenhang besteht zwischen dem Farbenbindungsvermögen der Mineralstoffe und ihrem allgemeinen chemischen Charakter, mögen folgende Stichproben beweisen:

Eine ausschließliche, typische Oxyphilie, ohne die Fähigkeit, basische Farbstoffe, auch nur pseudochromatisch, zu binden, treffen wir unter den Mineralkörpern bei solchen

<sup>22)</sup> Die allmähliche Zersetzung der unbeständigen Farbstoffverbindungen, sowohl der pseudo-, wie der apochromatischen, unter dem Einfluß des indifferenten Waschmittels entspricht durchaus der Dissoziation vieler anderer chemischer Verbindungen in Berührung mit neutralem Wasser, wie z. B. des Ammoniumphosphormolybdats, des Ammonium-Magnesiumphosphats, des gefällten amorphen Calciumsilicats usw., Verbindungen, die im wässrigen Medium nur entstehen und darin beständig sind unter dem der Zersetzung entgegenwirkenden „osmotischen Druck“ bestimmter Lösungsbestandteile, bei einem bestimmten Zustand des Mediums oder der Waschflüssigkeit, den ich bei einer früheren Gelegenheit (Analytische Studien über die Phosphordodekamolybdänsäure. Fresenius, Z. anal. Chem. **28**, 161 (1889)) als den „isostaten“ — im Gegensatz zum „heterostaten“ — Zustand bezeichnet habe.



Oxyden und ihren Hydraten, die ausschließlich elektropositiven Charakter besitzen, ausgesprochene Basen und nur solche sind. Wegen der großen Löslichkeit ihrer Hydrate und ebenfalls ihrer Farbstoffverbindungen scheiden für unsere Betrachtungen aus die Alkalien; hingegen zeigen, vermöge ihrer Eigenschaft, unlösliche oder schwerlösliche Farblacke zu bilden, besonders schön die Erscheinungen typischer Oxyphilie die Oxyde und Hydrate der Erdalkalien, insbesondere die in Form ihres Hydrats in Wasser so gut wie unlösliche Magnesia. Ein bezeichnender Gegensatz ist hier zu konstatieren zwischen dem Verhalten des Oxyds und Hydrats einerseits im kristallisierten, andererseits im amorphen oder kryptokristallinen Zustande: Sowohl das natürliche wie das künstlich erzeugte kristallisierte Oxyd: Periklas, sowohl das natürliche, wie das künstliche kristallisierte Hydrat: Brucit, sind färberisch völlig indifferent. Das amorphe oder kryptokristalline Oxyd, etwa durch Glühen von Magnesit oder Magnesitpat, oder wasserhaltig kristallisiertem Carbonat oder von Brucit (unter Erhaltung der äußern Form des Ausgangsprodukts, als Pseudomorphose mit gestörter Krystallstruktur) erhalten, wie auch das aus solchem Oxyd in Berührung mit Wasser hervorgehende amorphe Hydrat hingegen sind stark oxyphil und färben sich mit wässerigen oder wässrig-alkoholischen oder selbst alkoholischen Lösungen saurer Farbstoffe, seien sie nun als freie Farbsäure oder als Farbsalze oder als solche in Gegenwart von freiem Alkali vorhanden, echt und charakteristisch an, fast ebenso intensiv, wie die durch Fällung einer Magnesiumsalzlösung durch Lauge erzeugte Magnesia. Übrigens vermag das Magnesiumoxyd auch ohne Vermittlung von Wasser, z. B. im absolut alkoholischen Medium, viele saure Farbstoffe direkt zu binden. Durch die Wirkung sehr hoher Hitzgrade wird die Magnesia, wie auch in ihrer sonstigen chemischen Reaktionsfähigkeit, in ihrer Färbbarkeit mehr und mehr beeinträchtigt (totgebrannt). Ganz analog der Magnesia verhalten sich die übrigen Oxyde der alkalischen Erden: Kalk, Strontian und Baryt, nur daß das Verhalten ihrer Hydrate als ausgesprochen kristallinen Körpern scheinbar der oben aufgestellten Regel widerspricht; es ist hier, wie in manchen analogen Fällen, nicht das kristallisierte Substrat selbst, das den Farbstoff fixiert, sondern vermöge der mehr oder weniger beträchtlichen Löslichkeit dieser Hydrate wird durch Vermittlung der sich lösenden Teile aus dem färbenden Medium eine unlösliche Farbstoffverbindung (im vorliegenden Falle der Farblack eines Erdalkalis) gefällt, wobei, unter passenden Bedingungen, der entstehende Niederschlag auf den ungelösten Teilen des reagierenden Körpers festhaftet und so eine regelrechte Anfärbung vortäuschen kann.

Jedoch auch andere basische Oxyde als die vom Typus  $RO$ , so von Oxyden des Typus  $R_2O_3$ , das Wismutoxyd, von solchen des Typus  $RO_2$ , das Thor- und Zirkonoxyd, entwickeln, besonders in Form ihrer Hydrate, noch mehr oder weniger deutliche, wenn auch entsprechend der Verminderung der elektropositiven Natur, bedeutend abgeschwächte oxyphile Affinitäten.

Die Oxyde von chemisch amphoterem Charakter, d. h. die sich gegen starke Säuren basisch

oder elektropositiv, gegen starke Basen sauer oder elektronegativer verhalten, verleugnen auch färberisch nicht ihre Zwitternatur: Sie zeigen sich mehr oder weniger deutlich ampho-chromatophil (amphophil). Beim Zink- und Bleioxyd und deren Hydraten überwiegt noch der oxyphile Charakter, beim Oxyd und Hydrat des Berylls und der eigentlichen Erden tritt schon die Basophilie sehr deutlich hervor, bei der Tonerde hat der amphotere und mit ihm der amphochromatophile Charakter seine höchste und reinste Entwicklung erreicht. Das sehr instructive Verhalten des Beryll- und des Aluminiumoxyds möge hier etwas ausführlicher entwickelt werden:

Das amorphe Beryllhydrat und das durch mäßiges Glühen daraus hervorgehende wasserfreie Oxyd zeigen sich typisch ausgesprochen oxyphil und färben sich besonders intensiv pseudooxyphil. Basophile Färbungen sind — dann allerdings ebenfalls sehr intensiv — nur auf pseudochromatischem Wege zu erzeugen, d. h. durch Darbietung der Farbase im freien Zustande oder im alkalischen Medium. Bei der Chromatolyse wird der gebundene basische Farbstoff langsam durch neutrales, leicht und rasch durch schwach angesäuertes Wasser, der gebundene saure Farbstoff durch schwach alkalisches Wasser wieder ausgezogen, das Substrat nach dem Auswaschen dann wieder „anathetisch“ erhalten. Nur mit einer bestimmten Klasse saurer Farbstoffe (worüber näheres bei Tonerde) werden alkalibeständige, ja sogar im alkalischen Medium direkt erzeugbare Lacke gebildet. Der Farbenton der Berylllacke steht im allgemeinen zwischen dem der entsprechenden Erdalkali- und Tonerdelacke, mit großer Annäherung an die letzteren. — Das amorphe Tonerdehydrat und wasserfreie Oxyd werden im völlig reinen Zustande von neutralen Farbsalzen — mit Ausnahmen, worüber später — weder oxyphil, noch basophil angefärbt, sind jedoch in gleichem Maße intensiv pseudooxyphil und pseudobasophil färbbar, in diesem Sinne also nach beiden Richtungen hin gleichmäßig amphophil (neutrophil<sup>23</sup>).

<sup>23</sup> Ihrer Fähigkeit, im sauren Medium saure Farbstoffe zu binden, entspricht auch ihr, je nach der molekularen Beschaffenheit mehr oder weniger ausgeprägtes Absorptionsvermögen für Gerbstoffe, welches bekanntlich, unter Verwendung der sogen. „gewachsenen“ Tonerde, dem von H. Wislicenus vorgeschlagenen Verfahren zur Gerbstoffanalyse zugrunde liegt. — Die Angabe von Pelet und L. Grand (a. a. O.), wonach Aluminiumoxyd, wie gewisse andere Mineralsubstanzen, basische Farbstoffe (insbesondere Methylenblau) „ebenso fixiert, wie Gewebefasern“, ist nach meinen obigen Feststellungen dahin zu berichtigen und zu erweitern, daß es, unter dem Einfluß einerseits basischer, andererseits saurer Agenzien, sowohl basische wie saure Farbstoffe zu fixieren vermag. — Der die Richtung der Chromatophilie bestimmende Einfluß der Agenzien läßt sich (ähnlich, wie bei dem oben gebrachten Beispiel des Caseins) sehr anschaulich darstellen, wenn man eine gemischte Farbstofflösung (z. B. wieder Fuchsin S und Methylenblau) auf eine mechanische Mischung eines in dreierlei Weise behandelten Aluminiumoxyds, und zwar a) reines Aluminiumoxyd, b) solches, das durch kurzes Verweilen in essigsäurehaltiger Luft schwach angesäuert, c) solches, das durch kurzes Verweilen in ammoniakalischer Luft schwach alkalisiert ist, enthaltend, kurze Zeit einwirken läßt: Es färben

Die basophil gebundenen Farbstoffe werden durch schwach angesäuertes Wasser, die oxyphil gebundenen durch schwach alkalisiertes Wasser dem Substrat leicht entzogen, das dann wieder im anathetischen Zustande erhalten werden kann. Die basische Chromatolyse gelingt jedoch nur bei bestimmten Arten von sauren Farbstoffen, z. B. Eosinen, Krystallponceau, Orange G, Naphtholgrün, Lichtgrün, Fuchsin S, Indigearmin und zahlreichen andern, während wieder bei anderen, z. B. Alizarin, Carmin, Hämatoxilin, bzw. Hämatein, auch Anthrachryson usw., die Färbung mehr oder weniger alkalibeständig ist, ja direkt im alkalischen Medium zustande kommt, also auch nicht an die Bedingung des (pseudooxyphilen) Färbens im sauren Bade geknüpft ist. Den ersteren, der Chromatolyse nicht widerstehenden Farbstoffverbindungen könnte man, als „labilen“ Lacken, die alkalibeständigen Verbindungen der Tonerde mit Farbsäuren als „stabile“ Lacke gegenüberstellen<sup>24)</sup>. Es zeigt sich, daß die letzteren hauptsächlich den von der Technik bevorzugten Tonerdelacken zugrunde liegen, und daß die in ihnen enthaltenen Farbkörper der Gruppe der eigentlichen „Beizen“-Farbstoffe angehören, deren Wirkung nach C. Liebermann's Theorie — allerdings mit manchen Ausnahmen — durch gewisse gemeinsame konstitutionelle Eigentümlichkeiten (Vorhandensein von Hydroxylgruppen in ortho-Stellung) bedingt sein soll. — Auch die Tonerde wird durch scharfes und anhaltendes Glühen mehr und mehr ihrer Färbbarkeit beraubt, auffallenderweise aber nicht in dem Maße, als man es nach der Abnahme ihrer sonstigen chemischen Reaktionsfähigkeit erwarten sollte, was sich wohl in der Weise erklärt, daß selbst dem Molekularverhältnis nach verschwindend kleine Mengen adsorbierten Farbstoffs schon recht deutliche Färbungen erzeugen können. — Die krystallinen Formen der Tonerde nun, das wasserfreie Oxyd Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und die Hydrate Diaspor ( $\text{AlO}_2\text{H}$ ) und Hydrargillit ( $\text{AlO}_3\text{H}_3$ ) sind nicht färbbar; die durch Glühen aus den Hydraten hervorgehenden Entwässerungspseudomorphosen verhalten sich jedoch färberisch in jeder Beziehung wie die vorher be-

sprochenen amorphe Tonerde! Nur ist der gegläute Diaspor, wie zu erwarten, etwas weniger ausgesprochen chromatophil als der gegläute Hydrargillit. Eine Übergangsform bilden die hypokrystallinen Teile des Hydrargillits mancher Beauxite, die schon im rohen, wie im geglähten Zustande schwach chromatophil erscheinen.

Im Prinzip analog dem Aluminiumoxyd verhalten sich die Sesquioxyde des Eisens und Chroms, nur daß hier das Farbenbindungsvermögen geringer ist, und die Farbstoffaufnahme wegen der Eigenfärbung des Substrats nicht so deutlich in die Erscheinung tritt, vielmehr, wo nicht gerade ein charakteristisch gefärbter Lack entsteht, erst durch Chromatolyse erkannt werden kann.

Je mehr wir uns nun in der Reihe der chemisch amphoteren Oxyde — durch die Oxyde und Hydrate des Zinns und Titans hindurch — den unlöslichen oder schwerlöslichen Oxyden und Hydraten rein sauren Charakters, der Kieselsäure und Wolframsäure usw., nähern, umso mehr schwindet die oxyphile Phase, um so reiner und schärfer tritt die Basophilie hervor. Bemerkenswert ist hierbei, daß von Metallen oder Metalloiden, die verschiedene Oxydationsstufen als färbare Substrate aufweisen, wie Antimon, Zinn, Titan, das niedrigere Oxyd (mit stärker entwickeltem elektropositiven Charakter) die Oxyphilie, das höhere Oxyd (mit stärker entwickeltem elektronegativen Charakter) die Basophilie vorwalten läßt. Beim Zinn tritt der prinzipielle Unterschied zwischen dem rein oxyphilen, nicht einmal pseudobasophil färbbaren Oxydhydrat und den ausgesprochen basophilen, jedoch pseudochromatisch auch deutlich oxyphil färbbaren Zinnsäurehydraten, sowie die reine, starke Basophilie des (nicht zu stark geglähten) amorphen Zindioxyds, bei welcher bereits eine bemerkenswerte Widerstandsfähigkeit des adsorbierten basischen Farbstoffs gegen schwache Säure zum Vorschein kommt, besonders deutlich hervor. Wieder einen Schritt weiter befinden wir uns bei den Titanhydraten und den (nicht zu stark geglähten) Anhydriden: Beim Sesquioxyd noch ausgesprochene Oxyphilie, pseudochromatisch auch basophile Färbungen erzeugbar, diese aber selbst gegen sehr verdünnte Säuren unbeständig. Beim Dioxid und dessen Hydraten hingegen macht sich ein Rest von Oxyphilie nur noch gegenüber sauren Beizenfarbstoffen bemerkbar, mit denen intensiv gefärbte, sogar alkalibeständige Lacke entstehen; basische Farbstoffe aber werden hartnäckig gebunden und durch verdünnte Säuren nicht mehr ausgezogen. — Wie beim Zindioxyd der Zinnstein (Stannit), so sind beim Titandioxyd die krystallinen Modifikationen: Rutil, Anatas und Brookit färberisch indifferent.

In der Kieselsäure nun tritt uns der Typus der rein basophilen Mineralsubstanz entgegen, die nicht mehr imstande ist, irgend welche oxyphilen Färbungen anzunehmen, jedoch basische Farbstoffe in sehr fester, selbst gegen ziemlich starke Säuren widerstandsfähiger Form, ja selbst direkt aus ziemlich stark saurer Lösung heraus, zu binden vermag. In dieser Beziehung besteht — außer Abstufungen in der Intensität — kein wesentlicher Unterschied zwischen den amorphen, mehr oder weniger wasserhaltigen Hydraten und den durch Glühen daraus gewonnenen Anhydriden.

<sup>24)</sup> Übrigens zeichnen sich die Färbungen selbst der „labilen“ Tonerdelacke durch eine für pseudochromatische verhältnismäßig sehr große Widerstandsfähigkeit für neutrales Wasser aus. — Die Möglichkeit, einer alkalisierten Farbstofflösung den basischen, einer angesäuerten den sauren Farbstoff durch amorphe Tonerde zu entziehen und den adsorbierten Farbstoff einerseits durch saure, andererseits durch basische Chromatolyse (zu welchen Operationen sich, wegen ihrer Flüchtigkeit, Essigsäure und Ammoniak besonders eignen) wieder aus der Verbindung abzuschcheiden, macht die Tonerde (in noch höherem Maße als das seinerzeit von mir für ähnliche Zwecke vorgeschlagene Casein) zu einem wertvollen Hilfsmittel der Farbstoffanalyse. Vermöge der Auswahl im engeren Sinne lassen sich durch fraktionierte Absorption und Chromatolyse sogar Farbstoffmischungen bis zu einem gewissen Grade in ihre Bestandteile zerlegen.

Auch die natürlichen Hydrate, u. a. auch die organogene Kieselgur, sind ausgesprochen basophil; doch tritt ihr Farbenbindungsvermögen in der Erscheinung um so stärker zurück, je dichter die Struktur des Hydrats, je mehr sie sich der rein hyalinen nähert. In solchen Fällen wird dann durch die mit dem Glühen verbundene Strukturänderung die Basophilie des Minerals erhöht. Die krystallinen Modifikationen der Kieselsäure: Quarz, Chalcedon und Tridymit sind, selbst in feinsten Verteilung, so gut wie färbereich indifferent<sup>25)</sup>. (Schluß folgt.)

## Über den Estrichgips.

Von Privatdozent Dr. ROHLAND, Stuttgart.

(Eingeg. d. 2./10. 1908.)

In Nr. 45 dieser Zeitschrift 1906 habe ich über den mir mitgeteilten Fall der Bildung von Estrichgips im Destillationskolonnenapparat einer Ammoniaksodafabrik berichtet.

Das Charakteristische dieses Phänomens war, daß sich bei Temperaturen von 107—120° etwa, wie sie im Kolonnenapparat herrschen, eine anhydritische Modifikation des Calciumsulfats gebildet hatte, die alle Eigenschaften des Estrichgipses besaß.

Bei diesen Temperaturen wäre nämlich die Bildung des Hemihydrats (Stuckgips), das rasch abbindet, oder einer wasserfreien Modifikation, aber ohne die Eigenschaften des Estrichgipses, möglich gewesen. Denn die Bildung von Estrichgips erfolgt für gewöhnlich erst oberhalb 500°, nach M. Glasenapp<sup>1)</sup> sogar bei 900° und 1300°; ich halte diese Angaben nicht für richtig; denn wie neuerdings wiederum E. Leduc und M. Pellet<sup>2)</sup> konstatiert haben, ist an bei den Temperaturen 650° bis 800° entwässertem Gips keine Spur von Wasserbindung und Erhärtung mehr wahrzunehmen; und bei Gips, der bei noch höheren Temperaturen, z. B. bei 1185°, gebrannt worden war, erst recht nicht mehr.

<sup>25)</sup> Wenn manche Varietäten des Chalcedons mehr oder weniger deutlich basophil erscheinen, so ist diese Eigenschaft wohl weniger auf eine Chromatophilie der eigentlichen Chalcedonsubstanz, als vielmehr diejenige innig beigemischter Reste von amorpher, hydratischer Kieselsäure zu beziehen. Die interessanten — nicht typisch basophilen — künstlichen Färbungen aber, die mit den verschiedenartigsten Farbkörpern, organischen und anorganischen (Teerfarbstoffen, Eisen- und Kupfercyaniden, Eisen- und Manganoxiden bzw. basischen Oxydsalzen, ja auch mit dem durch Schwefelsäure aus organischen Stoffen — z. B. Zucker, Honig — abgeschiedenen feinstverteilten Kohlenstoff) an Achaten erzeugt werden, hängen wohl in erster Linie mit dem großen Imbibitionsvermögen dieser Strukturform der Kieselsäure zusammen. — Eine an manchen natürlichen Tridymiten hervortretende deutliche Basophilie der Oberflächenschicht der Krystalle ist anscheinend nur auf eine Korrosion durch pneumatolytische Einwirkungen zurückzuführen.

<sup>1)</sup> Tonindustriezeitung 32, 75 u. f. (1908).

<sup>2)</sup> Compt. rend. 143, 317 (1907).

In bezug auf die merkwürdige Bildung einer anhydritischen Modifikation bei 107—120° mit den Eigenschaften des Estrichgipses hatte ich mich der van't Hoff'schen Vermutung angeschlossen, daß möglicherweise eine unter besonderen Bedingungen bei ca. 100° hergestellte, wasserfreie Modifikation im Estrichgips eine Rolle spielt.

Ferner hat A. Davis<sup>3)</sup> durch Erhitzen von Dihydrat mit siedendem Wasser eine zweite Form, eine Modifikation des Hemihydrats erhalten, die beim Anrühren mit Wasser nur langsam und unvollständig gesteht.

Jedenfalls ist die Natur des Estrichgipses noch keineswegs aufgeklärt, wie ich hier nochmals hervorheben will.

Die erwähnte Bildung aber von Estrichgips im Destillationskolonnenapparat einer Ammoniaksodafabrik ist nunmehr kein Einzelfall mehr. Ein weiterer Fall aus der Technik ist mir mitgeteilt worden.

Wie mir Herr Dr. Hermann Teichmann, Chemiker der Firma Kunheim & Co.-Berlin freundlichst mitteilt, hat auch er die Bildung von Estrichgips bei Temperaturen von 100° bis 110° bzw. 120° in Kolonnenapparaten beobachtet.

Neben Estrichgips konnten stets auch Spuren von schwefligsaurem Kalk, der durch Oxydation des Sulfidchwefels aus dem Gaswasser entstanden war, konstatiert werden.

Stuttgart.

Institut für technische Chemie und Elektrochemie der technischen Hochschule.

## Nachtragsbericht des vereidigten Stadtchemikers des Laboratorio Municipal de Lourenço Marques

vom 1./1. bis 30./6. 1908.

(Eingeg. d. 23./10. 1908.)

Lourenço Marques stand seit Anfang Dezember 1907 bis in die ersten Monate 1908 unter dem Verdachte der Pest. Die schleunigst einberufene Pestkommission unter Leitung des Spezialisten Dr. Oliveiri wandte sofort energischste Gegenmaßnahmen an und erstickte die Seuche (wenn sie überhaupt deutlich zutage getreten ist, was nicht absolut feststeht) im Keime. Die Vermutung, daß die vielen toten Ratten durch Metallgifte, wie Arsen, Antimon, Quecksilber oder Wismut, vergiftet sein könnten, fand durch die chemische Analyse keine Bestätigung. Die anhaltende, natürliche Rattensterbe wurde darauf noch künstlich unterstützt durch Aussetzen von Sublimatpaste, die vom Gesundheitsamt an Interessenten kostenlos abgegeben wurde. Diese Reispaste sollte nach der Zubereitung 2% Quecksilberchlorid enthalten; in der dem Chemiker eingesandten Stichprobe konnten noch 1,45% HgCl<sub>2</sub> isoliert werden.

<sup>3)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 26, 727 (1907).