

Präparat müsse fertig sein, was den außerdem durch vielerlei Arbeit in Anspruch genommenen Assistenten kränkte und veranlaßte, bis spät abends an der Arbeit zu bleiben. Als Liebig um halb zehn Uhr abends noch Licht im Laboratorium sah, kam er und fragte, was Guckelberger da mache. „Reine Kobaltlösung“, war die in etwas ärgerlichem Ton gegebene Antwort; zugleich zeigte Guckelberger die Proben auf die Reinheit der Lösung. „Gut, gut,“ sagte Liebig freundlich nickend, „aber nun kommen Sie herauf, und trinken Sie eine Tasse Tee mit uns.“ „Ioh ließ mir das nicht zweimal sagen,“ heißt es weiter in Guckelbergers Bericht, „denn einmal ersah ich daraus, daß Liebig mit mir zufrieden war, und sodann — Agnes!“

Liebigs älteste Tochter Agnes stand damals in schönster Jugendblüte; ihr Bild aus jener Zeit habe ich deutlicher in der Erinnerung als das ihres Vaters, eine bezaubernde Erscheinung. Armer Guckelberger! Darum also Junggeselle bis zum 71. Jahre.

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

Von Dr. FRANZ HUNDESHAGEN-Stuttgart.

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

(Schluß von Seite 2415.)

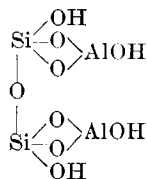
Daß bei Mineralkörpern, welche gesättigte Verbindungen darstellen, im allgemeinen, auch bei amorpher Struktur, ein spezifisches Farbenbindungsvermögen nicht zu erwarten ist, erscheint nach den vorstehend verzeichneten Tatsachen einigermassen selbstverständlich. In Wirklichkeit ist auch die Substanz der großen Mehrzahl chemisch neutraler mineralischer Substrate färberisch indifferent, so im allgemeinen die der Sulfate, Chromate, Carbonate, Sulfide, Haloidsalze (außer Fluoriden) und anderer. Merkwürdigerweise finden sich aber doch auch unter chemisch neutralen Verbindungen solche mit ausgesprochen chromatophilen Eigenschaften.

Stark oxyphil, jedoch basophilen Färbungen nicht zugänglich, sind z. B. die amorphen, künstlich gefällten Fluoride des Magnesiums und Calciums, weniger deutlich, wegen einer Neigung zur krystallinen Ausbildung, die des Strontiums und Bariums. Stark oxyphil, zugleich aber auch stark basophil, also typisch amphophil, zeigen sich die amorphen Silicofluoride des Magnesiums und Calciums (das des Strontiums eignet sich wegen zu großer Löslichkeit, das des Bariums wegen zu krystalliner Ausbildung nicht als Substrat). Nicht mehr oxyphil, jedoch stark basophil, selbst in saurer Lösung färbbar, sind das amorphe Fluorid und besonders das Silicofluorid des Aluminiums. Stark basophil, jedoch in geringem Grade auch (pseudo-)oxyphil färbbar, sind das amorphe Aluminiumphosphat und Arseniat; die gebundenen basischen Farbstoffe werden durch

verdünnte Säuren leicht wieder ausgezogen, ebenso, außer wenn echte Beizenfarbstoffe, die gebundenen sauren Farbstoffe durch schwache alkalische Agenzien. Ähnlich die amorphen Phosphate und Arseniate des Eisens und Chroms. Die krystallisierten natürlichen Phosphate und Arseniate dieser und anderer Metalle zeigen sich indifferent, wenn wasserhaltig und durch Glühen des Wassers und der ursprünglichen Krystallstruktur beraubt, deutlich, wenn auch nur schwach chromatophil. Mehr oder weniger deutliche, pseudochromatisch verstärkbare Oxy- und Basophilie finden wir bei den amorphen Phosphaten und Arseniaten der Erdalkalien und anderer basischer Oxyde. Die Oxyphilie wächst im allgemeinen mit der relativen Basizität, die Basophilie mit dem relativen Gehalt an Phosphor- oder Arsensäure; so erscheinen die ortho-Verbindungen am schwächsten, die pyro-Salze stärker, die meta-Salze am stärksten basophil: Der  $P_2O_5$ -Rest hat hier also auf die chromatostatischen Eigenschaften der mineralischen Phosphate einen ähnlichen Einfluß, wie der  $P_2O_5$ -Rest in der prosthetischen Gruppe auf diejenigen der phosphorhaltigen Proteide und Nucleinkörper. Durch starkes Glühen bis zur Sinterung oder gar Schmelzung wird, wie zu erwarten, die Färbbarkeit auch bei den Phosphaten und Arseniaten zerstört. — Auf die oben abgehandelten Fluorverbindungen zurückgreifend sei noch auf das merkwürdige Verhalten des Fluors hingewiesen, das, abweichend vom Halogen anderer Halogenverbindungen, die Chromatophilie nicht viel anders beeinflußt, als der Sauerstoff in den entsprechenden färbbaren Sauerstoffverbindungen!

Besonderes Interesse beansprucht das Verhalten der Silicate gegenüber Farbstoffen. Auch in dieser wichtigen Mineralgruppe bestätigt sich im allgemeinen die Regel, daß die krystallisierte Substanz, selbst in feinsten mechanischer Verteilung, als solche, d. h. wenn nicht Zersetzungsvorgänge mitspielen, nicht färbbar ist. Außerordentlich stark chromatophil, und zwar im allgemeinen ausschließlich oder vorwiegend basophil, sind dagegen die natürlichen oder künstlichen amorphen und kryptokrystallinen Silicate, sowohl im wasserhaltigen, wie im geglühten, wasserfreien Zustande, von natürlichen z. B. die Magnesiumsilicate der Meerschamgruppe, ferner das wasserreiche Calciumsilicat Plombierit. Jedoch auch bei einigen Silicaten von deutlicherer krystallographischer Individualisierung findet sich ausnahmsweise eine bedeutende Chromatophilie, so vor allem beim Kaolin, auf den ich noch näher einzugehen haben werde. Bemerkenswert ist ferner noch die zwar viel schwächere, aber doch noch recht beträchtliche Basophilie der feinschuppigen oder feinfaserigen Ausbildungsformen gewisser Silicate, wie des Talks, Serpentin, mancher Glimmer und glimmerähnlicher Mineralien. Da jedoch bei diesen Mineralien die einzelnen Teilchen ein und desselben Präparats sich oft sehr verschieden stark anfärben, die einen, anscheinend besonders frischen, schwächer oder fast gar nicht, die andern, Spuren einer mechanischen oder chemischen Umwandlung (Aufblätterung, Auffaserung, Trübung) zeigend, intensiver, manchmal sehr stark, so ist es immerhin sehr fraglich, ob es sich bei den letzteren um eine typische Chromatophilie des reinen Minerals handelt. Viele infolge ihrer krystallinen

Struktur nicht färbbare Silicate werden durch Glühen, sofern dadurch ihre krystalline Struktur zerstört wird, wie es namentlich bei wasserhaltigen der Fall ist, mehr oder weniger stark chromatophil, insbesondere basophil. Durch Säuren leicht zersetzbar, an sich nicht färbbare krystalline Silicate können durch Anätzen mit Säure in der zersetzten, amorphe Kieselsäure abscheidenden Oberflächenschicht stark basophil und deshalb, wie z. B. Olivine (Forsterit, Monticellit), Zeolith usw., auch in der angesäuerten Lösung eines basischen Farbstoffs mehr oder weniger deutlich angefärbt werden, wosich hingegen säurefeste Mineralien, wie Feldspate, Granate, Augite, Hornblenden (teilweise), manche Glimmer, nicht verändern und nicht anfärben. Andere chemische und physikalische Einwirkungen aber können auch auf diesen widerstandsfähigen Silicaten eine Umwandlungsschicht hervorbringen, die ihnen in den veränderten Teilen im einen oder andern Sinne chromatophile Eigenschaften verleiht, seien es nun künstliche Einwirkungen, wie die eingangs erwähnte Anätzung mit Flußsäure (Beck, Pelikan), seien es natürliche Zersetzungsvorgänge, wie Korrosion, Hydrat-, Zeolith-, Serpentin-, Kaolin- oder Beauxitierung. — Auf das Verhalten einiger der genannten Silicate und Silicatgruppen möchte ich noch etwas ausführlicher zurückkommen; Eine eigentümliche Form der Amphochromatophilie begegnet uns beim Kaolin. Es hat bei diesem Tonerdesilicat den Anschein, als ob gewissermaßen die aktiven Gruppen der (ortho-)Kieselsäure und der Tonerde den Farbstoffen gegenüber selbständig in Tätigkeit träten. Bei weitem überwiegend ist allerdings der Einfluß der Kieselsäure, welcher eine äußerst intensive Basophilie der Tonsubstanz bedingt, die jener der freien amorphen Kieselsäure in jeder Richtung gleicht; daneben besteht aber eine wenn auch bei weitem nicht gleich starke, so doch unverkennbare, besonders pseudochromatisch erweckbare, Oxyphilie, die wiederum vollkommene Analogien bietet zur Oxyphilie der freien Tonerde. Man könnte, diesen Erscheinungen Rechnung tragend, versucht sein, im Kaolinmolekül sowohl freie Kieselsäure- wie freie Tonerdehydroxyle anzunehmen und sich die Konstitution desselben etwa durch folgende Strukturformel ausgedrückt denken:



in welcher die mit dem Si-Rest verbundenen Hydroxyle lediglich als saure, basophile, die mit dem Al-Rest verbundenen Hydroxyle, der Natur des amphoteren Aluminiumoxyds und der Art der Farblösung entsprechend, einmal als saure, basophile, ein andermal als basische, oxyphile Gruppen fungieren, eine Vorstellung, die sich sehr gut mit der Beobachtung verträgt und durch diese noch gestützt wird, daß Kaolin sauren Lösungen Säure, basischen Lösungen Base zu entziehen vermag, um beim Auswaschen das lose gebundene Agens allmählich wieder abzugeben. Obige Formel genügt auch der Tatsache, daß von dem Konstitutionswasser des Kaolins die

Hälfte schon bei verhältnismäßig niederen Temperaturen (Si-Hydroxyle?), die andere Hälfte erst bei angehender Glühhitze (Al-Hydroxyle?) entweicht. — Von den „komplexen“ Lacken des Kaolins spielen die sehr beständigen, mit basischen Farbstoffen erzeugten, diagnostisch, wie auch in der Technik der Farblacke<sup>26)</sup> eine wichtige Rolle, während die, ähnlich den Tonerdelacken, in labile und stabile zu unterscheidenden, jedoch außerordentlich viel weniger farbkraftigen, saure Farbstoffe enthaltenden Kaolinlacke diagnostisch wie praktisch von untergeordneter Bedeutung sind. Ein sicheres unterscheidendes Merkmal für die basophilen Färbungen der Kieselsäure und des Kaolins aufzufinden, ist mir leider bis jetzt nicht gelungen; eine Unterscheidung der (im übrigen durchaus analogen) oxyphilen, bzw. pseudooxyphilen, Färbungen der Tonerde und des Kaolins ist jedoch dadurch ermöglicht, daß erstere nicht nur im wässerigen, sondern auch im alkoholisch-wässerigen, ja auch im alkoholischen Medium intensiv zur Entwicklung kommen, während letztere nur im wässerigen oder höchstens schwach alkoholisch-wässerigen Medium, und auch dann nur verhältnismäßig schwach, entstehen. Bei manchen Kaolinen scheint übrigens eine etwas stärker entwickelte Oxyphilie mit einem Gehalt an freier Tonerde zusammenzuhängen; bei solchen kann durch eine Behandlung mit Säuren oder Alkalien eine Veränderung im Sinne einer Verminderung der Oxyphilie hervorgerufen werden. Bei reinen Kaolinen werden jedoch durch eine solche Behandlung die Eigenschaften nicht dauernd und nicht anders als etwa durch pseudochromatische Wirkung beeinflusst, vorausgesetzt, daß nicht eine Zersetzung des Silicats eingetreten ist. — Der halb entwässerte und der durch Glühen vollständig entwässerte Kaolin verhalten sich nicht wesentlich anders als der natürliche: der nach der Wasserabspaltung hinterbleibende Hydroxyl-, „Torso“ des Moleküls scheint demnach, wie es übrigens auch bei vielen andern durch Glühen entwässerten Silicaten der Fall ist, nicht wesentlich in seinem Farbenbindungsvermögen geschwächt zu sein, auch ohne Regeneration der aktiven Hydroxyle, unmittelbar in Wirkung zu treten. Selbst durch scharfen Brand wird bei reinen Kaolinen die Chromatophilie nicht erheblich vermindert; je weniger reinen Tonen hingegen kann sie, je stärker die Sinterung in der Glühhitze fortschreitet, um so vollständiger vernichtet werden.

Der Nacrit, welcher wohl von den meisten Mineralogen als die phanokrystalline Ausbildungsform des Kaolinit betrachtet wird, zeigt sich nur schwach und ungleich chromatophil (basophil), auffallenderweise auch nicht wesentlich anders im durch Glühen entwässerten Zustande. Gleiches gilt von dem ihm nahestehenden Pyrophyllit.

<sup>26)</sup> Unverständlich ist es deshalb, wie man noch heute in der Fachliteratur der Angabe begegnen kann, „Kaolin fixierte Farbstoffe nicht“ (vgl. „Die Herstellung von Farblacken aus künstlichen Farbstoffen“ von Francis H. Jennison. Autorisierte Übersetzung aus dem Englischen von Dr. R. Rübenkamp, S. 69). Allerdings ist nicht zu leugnen, daß nicht alle Kaoline in ihrer molekularen und sonstigen Beschaffenheit als Grundlage für Farblacke gleich gut geeignet sind.

Äußerst stark chromatophil, im ganzen dem Kaolin analog, sind die künstlichen amorphen Tonerdesilicate, die ja teilweise auch als Entfärbungs- und Klärmittel technische Verwendung finden.

Die höchst merkwürdigen Verhältnisse, denen wir in der interessanten Silicatsfamilie der Zeolithe bezüglich der Rolle des Wassers und der Basen im Mineralmolekül begegnen, über welche wir u. a. besonders den Arbeiten von D a m o u r, L e m b e r g, G e o r g e s F r i e d e l, F. R i n n e, C. D o e l t e r wertvolle Aufschlüsse verdanken, ließen mir ein wenigstens orientierendes Studium des Verhaltens einiger Hauptvertreter dieser Gruppe gegenüber Farbstoffen angezeigt erscheinen. Die Möglichkeit, das (Krystall- oder Konstitutions-?) Wasser gewisser Zeolithe, nach wenigstens teilweiser Austreibung, dem Mineral, unter wesentlicher Wiederherstellung seiner Individualität, wieder einzuverleiben, oder aber das ausgetriebene Wasser durch gänzlich heterogene Stoffe, wie z. B. Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Alkohol zu ersetzen, so zwar, daß — wenigstens nach der Auffassung von R i n n e — die absorbierten Stoffe, unter spezifischer Änderung der optischen Eigenschaften des Minerals, nach bestimmten Verhältnissen in den molekularen Verband des Zeoliths eintreten; die Möglichkeit ferner, typische Zeolithe durch Austausch basischer Bestandteile gegen andere in andere Minerale und wieder zurückzuverwandeln (z. B. die reziproke Umwandlung Analcim-Leucit nach L e m b e r g; oder die Umwandlung und Regeneration künstlicher Zeolithe nach R. G a n s <sup>27)</sup>), machten es a priori wahrscheinlich, daß die Zeolithe oder doch manche Vertreter dieser Gruppe, wie anderen Agenzien, so ebenfalls den Farbstoffen gegenüber ein charakteristisches Reaktionsvermögen bekunden würden, und zwar wohl selbst im krystallinen Zustande. Es schien sogar nicht ausgeschlossen, die diagnostische Färbung als ein Hilfsmittel zu verwerten zur Aufklärung konstitutioneller Fragen, etwa nach der Funktion der Hydroxylgruppen, der Art der Bindung der Basen im Zeolith (ob z. B. ein Zeolith Silicat im gewöhnlichen Sinne oder aber ein Aluminat-Silicat, d. h. ein komplexes Silicat, in dem Al und Alkali- oder Erdalkalimetall nicht einander koordiniert sind, sondern ersteres die Copula bildet zwischen letzterem und dem Kieselsäurerest in dem Sinne, daß von den Valenzen des amphoteren Al ein Teil der Kieselsäure gegenüber als elektropositive, basische, ein anderer Teil dem Alkali oder Erdalkali gegenüber als elektronegative, saure, Einheit in Wirkung tritt). Diese Erwartung hat sich nun freilich bei weitem nicht erfüllt; dennoch zweifle ich nicht, daß bei feinerem Ausbau der Methodik sich im angedeuteten Sinne noch manche wertvolle Aufschlüsse werden gewinnen lassen.

Auch bei den Zeolithen nun trifft die allgemeine Regel wieder zu, daß die krystallisierte Substanz der Chromatophilie ermangelt; hingegen sind die natürlichen amorphen oder kryptokrystallinen Zeolithe (z. B. der bisher nur amorph bekannte — vielleicht etwas zweifelhafte Zeolith — Plombierit,

oder die manchmal mit dem gut individualisierten Mineral verwachsenen hypokrystallinen Ausbildungsformen von Zeolithen, etwa vom Phillipsit), ebenso die künstlichen analogen Silicate, äußerst stark chromatophil, insbesondere basophil, und — sofern tonerdehaltig — teilweise im Verhalten ähnlich dem Kaolin. Entwässerung durch Glühen zerstört nicht ihr Farbenbindungsvermögen, solange nicht Sinterung eintritt. Bei den krystallinen Zeolithen aber wird durch Entwässerung, allerdings bei den verschiedenen Mineralien in sehr verschiedenen Graden, die Chromatophilie erst geweckt. Zweifellos hängt auch hier deren Erweckung mit der Zerstörung der Krystallstruktur zusammen, die meist mit einer Trübung, Schwindung oder Auftreibung und mehr oder weniger feinnissiger Zerklüftung des Krystallkörpers verknüpft ist. Klare Beziehungen zwischen Konstitution und krystallographischer Stellung der Zeolithe einer- und Art und Betrag der Chromatophilie andererseits konnte ich bis jetzt noch nicht erkennen: Zeolithe von analoger Konstitution und übereinstimmendem krystallographischen Charakter zeigen teilweise ein recht verschiedenes, solche von auseinanderliegender systematischer Stellung oft ein ähnliches Verhalten in bezug auf Färbbarkeit, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt, in der die Mineralien nach der Stärke der Basophilie der mäßig geglühten Substanz in ansteigender Reihe geordnet sind:

So gut wie indifferent: Prehnit.

Schwach basophil: Heulandit (Stillbit), Laumontit; Desmin.

Ausgesprochen basophil: Analcim; Chabasit; Comptonit, Phillipsit und Harmotom.

Stark basophil: Natrolith; Apophyllit; Plombierit.

Wenn nun auch der wasserärmste Zeolith: Prehnit ( $H : O = 1 : 6$ ), als so gut wie indifferent, das Anfangsglied dieser Reihe bildet und unter den stark basophilen Endgliedern der Reihe sich gerade der wasserreichste Zeolith: Plombierit ( $H : O = 4 : 5$ ) befindet, so ist doch die Beziehung des  $H$ -Gehalts des Moleküls, der ja eigentlich für den Grad der Strukturänderung beim Glühen in erster Linie maßgebend sein sollte, zum Grad der Chromatophilie durchaus nicht durchgreifend, wie ja die beiden andern hochbasophilen Endglieder der Reihe: Natrolith und Apophyllit, nur einen mittleren Wassergehalt ( $1 : 3$ ) aufweisen, während der viel wasserreichere Chabasit ( $2 : 3$ ) nur einen mittleren und nicht viel höheren Grad der Basophilie entwickelt als der weit wasserärmere Analcim ( $2 : 7$ ), und die übrigen der genannten Zeolithe ( $H : O$  um  $1 : 2$ ) teils der ausgesprochen basophilen, teils der schwach basophilen Stufe angehören. Auch im übrigen, so in bezug auf die relative Sättigung der Silicate und die Struktur des Si-Komplexes sind, wie schon angedeutet, vor der Hand noch keine Zusammenhänge zu erkennen; der Sättigungsgrad scheint aber bei der Chromatophilie keine ausschlaggebende Rolle zu spielen, ebensowenig wie die Art, in der die Lockerung des Krystallgebäudes eines Zeoliths unter dem Einfluß starker Säuren (F. R i n n e), ob mit Abscheidung einer Kieselsgallerte oder mit Beibehaltung der Gestalt des Silicats durch die pulverig gefällte Kieselsäure, sich vollzieht. — Auch in der nur sehr schwach entwickelten Oxy-

<sup>27)</sup> Als „Permutite“ technisch verwendet für Zwecke der Wasserreinigung und zur Reinigung der Zuckersäfte.

philie der Zeolithes ist, außer daß sie an das Vorhandensein von Tonerde gebunden zu sein scheint, im besonderen noch keine Regelmäßigkeit zu entdecken. — Soviel vor der Hand über die Chromatostatik der Zeolithes und der Silicate überhaupt.

Einige allgemeinere Bemerkungen und Beobachtungen mögen hier jedoch noch Platz finden. Haben wir aus den entwickelten Tatsachen zur Genüge entnehmen können, daß das Farbenbindungsvermögen bei chromatophilen mineralischen Substraten durch Glühen im allgemeinen nicht vernichtet, bei vielen wegen krystalliner Struktur nicht färbbaren Körpern aber durch die mit dem Glühen verbundene Strukturänderung, manchmal auch zugleich chemische Veränderung, erst geweckt wird, so stehen diese Feststellungen in auffallendem Widerspruch zu der Angabe von S u i d a (a. a. O.), daß sämtliche Mineralien durch Glühen die Fähigkeit, Farbstoffe zu absorbieren, verlieren. Auch in einigen andern Punkten weichen meine Beobachtungen von den seinen ab, doch würde es zu weit führen, hier auf die Einzelheiten der Beobachtungen und Schlußfolgerungen näher einzugehen. — Von den oben erwähnten Erscheinungen der Auswahl (Elekktion) im engeren Sinne und der metachromatischen und apochromatischen Färbungen möchte ich noch kurz einige charakteristische Beispiele anführen: In ganz analoger Weise, wie organischen Substraten, z. B. Stärke gegenüber, äußert sich die verschieden starke Affinität gewisser Farbstoffe der gleichen Klasse auch gegenüber mineralischen Substraten, z. B. Kieselsäure, Kaolin. So wird eine auf diesen Substraten durch Fuchsin erzeugte satte Färbung ziemlich rasch und leicht durch Methylenblau verdrängt, während umgekehrt letzterer Farbstoff einer Verdrängung durch Fuchsin hartnäckig, wenn auch nicht absolut, widerstrebt. In einer gewissen Phase der Einwirkung des zweiten, „stärkeren“ Farbstoffs auf das bereits gefärbte Substrat ist das zonenweise Eindringen des verdrängenden Farbstoffs in das anders gefärbte Innere des Kornes (ähnlich wie bei Stärke sehr schön zu beobachten bei kolloidal-körniger Kieselsäure) zu verfolgen. Aus einer gemischten Lösung der beiden Farbstoffe wird, selbst wenn Fuchsin bedeutend vorwaltet, doch überwiegend Methylenblau ausgezogen. — Metachromatischen Färbungen begegnen wir bei mineralischen Substraten, wie oben schon angedeutet, ziemlich häufig: So bildet das Alizarin, dessen Verbindungen mit Basen im allgemeinen blauviolette bis blaue Färbungen zeigen, mit Tonerde den bekannten leuchtend roten Krapplack, mit Beryllerde einen diesem ähnlichen, aber mehr ins Bordeauxrote ziehenden Lack. Ein anderes gutes Beispiel der Metachromasie bietet das p-Nitrobenzolzoresorcin (F r a n k), dessen Neutralsalzen (auch in Gegenwart von überschüssigem Alkali) im allgemeinen eine rotviolette Färbung eigen ist, das jedoch mit Magnesia den schon erwähnten, zum qualitativen Nachweis der letzteren geeigneten, prachtvoll indigblauen Lack<sup>28)</sup> bildet.

<sup>28)</sup> Nach genanntem Autor soll der blaue Lack durch Adsorption des kolloidalen Dinatriumsalzes des Farbstoffs an die kolloidale Magnesia zustande kommen. Der blaue Körper entsteht jedoch auch unter gänzlichem Ausschluß der in den Versuchen F r a n k's als Agens angewandten Natronlauge und

— Einer Erscheinung sei hier gleich Erwähnung getan, die den Vorgang der Färbung wenigstens von der mechanischen Seite zu beleuchten vermag: Bei chromatophilen Körpern von unregelmäßiger Form ist oft zu beobachten, daß die am weitesten in die Farblösung hervorragenden Teile sich viel rascher und intensiver anfärben, als die im einspringenden Winkel liegenden, daß die ersteren den letzteren die Farbstoffmoleküle wie durch Spitzenwirkung abfangen, so lange, bis ihr Absorptionsvermögen erschöpft ist. Sehr schön ist diese Erscheinung z. B. zu beobachten an der Calcinationspseudomorphose des in prachtvollen Büscheln krystallisierenden Magnesiumcarbonats  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ , die, aus stark oxyphilem Magnesiumoxyd bestehend, sehr energisch saure Farbstoffe bindet und manche derselben, u. a. die zuletzt genannte F r a n k'sche Farbsäure, in der Weise fixiert, daß zunächst nur die Spitzen der strahlig gestellten Krystallnadeln sich färben, und dann die Färbung erst allmählich zum Fuß der Krystalle fortschreitet. Die Saugwirkung solcher Spitzen läßt sich besonders anschaulich darstellen, indem man das Substrat in eine zur Gallerte verfestigte Farblösung einbettet, in welchem Falle dann um das Substrat herum eine in charakteristischer Weise begrenzte Entfärbungszone zur Ausbildung kommt. Für den Versuch mit basophilen Substraten eignet sich z. B. eine mit einem basischen Farbstoff imprägnierte neutrale Leimgallerte, mit oxyphilen Substraten eine mit einem sauren Farbstoff getränkte Kieselgallerte. Aber auch ohne Spitzenwirkung hat, bei mehr oder weniger runden Aggregaten feinkörnig-amorpher oder kolloider Substanzen, ausgesprochene Chromatophilie ein Abfangen der Farbstoffmoleküle in den äußeren Schichten zur Folge, so daß, selbst bei sehr kleinen Massen, die inneren Teile längere Zeit oder dauernd der Wirkung des Farbstoffs entzogen und infolgedessen ungefärbt bleiben können. Es leuchtet deshalb ein, wie gewagt es ist, von dem Produkt der Färbung solcher, nach Lage der Dinge nicht homogen durchfärbbarer Substrate bestimmte molekulare Beziehungen zwischen der Menge des absorbierten Farbstoffs und des Substrats zu erwarten; vielmehr wird, selbst bei äußerst feiner mechanischer Vertei-

zwar schön und leicht unmittelbar aus reinem Magnesiumoxyd (z. B. geglühtem Brucit oder Magnesit usw.) und der in wässriger oder alkoholisch wässriger oder gar alkoholischer Lösung gebotenen, NB. mit einem ausgezeichneten Krystallisationsvermögen begabten, freien Farbsäure. Das feste Substrat färbt sich in der Flüssigkeit in kürzerer Zeit prachtvoll blau und behält, vor der Einwirkung von Kohlensäure geschützt, die blaue Farbe unbegrenzt lange bei. An freier Luft geht die blaue Verbindung, offenbar das neutrale Magnesiumsalz des Farbstoffs, ziemlich rasch in einen gelbbraunen Körper über, zweifellos das (etwas lösliche, krystallisierbare) saure Magnesiumsalz, das, sobald man der gefärbten Schicht durch eine starke Base, wie Natron- oder Kalilauge, Baryt- oder Kalkwasser, ja selbst Ammoniak, Kohlensäure entzieht, also Magnesiumhydrat regeneriert, oder aber, was in der Wirkung auf dasselbe hinauskommt, Farbsäure entzieht, sofort wieder in den blauen Lack zurückverwandelt wird. — Der übrigens nur pseudochromatisch zu erzeugende Tonerdelack dieser Farbsäure ist, wie deren saure Salze im allgemeinen, gelbbraun gefärbt.

lung, in den meisten Fällen nur ein Bruchteil derjenigen Menge von Farbstoff gebunden werden können, die das Substrat seiner chemischen Natur nach zu binden vermag. Die Verhältnisse können übrigens in einzelnen Fällen auch im entgegengesetzten Sinne noch kompliziert werden durch die Eigentümlichkeit mancher leicht dissoziierender, insbesondere basischer Farbstoffe, durch Anstoß eines chromatophilen, unter Umständen auch eines indifferenten Körpers, Farbstoff in unlöslicher Form abzuscheiden und etwa erzeugte spezifische Färbungen durch rein mechanisch gefällten Farbstoff zu verstärken oder gar spezifische Färbungen vorzutäuschen, wo solche überhaupt nicht bestehen. Solche Täuschungen lassen sich durch Anwendung nicht zu konzentrierter Farbstofflösungen und nicht zu langer Einwirkungsdauer im allgemeinen leicht umgehen; übrigens lassen sich die durch mechanische Fällung des Farbstoffs erzeugten Trugfärbungen von den durch chemische Bindung entstandenen typischen oder pseudochromatischen Färbungen leicht dadurch unterscheiden, daß sie durch spezifische indifferente Lösungsmittel für den Farbstoff (z. B. Alkohol) leicht wieder abgezogen werden, was bei den durch chemische Affinität vermittelten nur in geringem Maße möglich ist. Die Besonderheit mancher organischer Farbstoffe, in fester Form charakteristische metallische Reflexfarben (Kantharidenglanz) zu entwickeln, tritt auch bisweilen, bei passender physikalischer Beschaffenheit, bei den damit gefärbten Substraten in der Erscheinung: Der bekannte „Harnisch“ z. B., jene besonders an Schiefertönen häufig zu findende, durch Gebirgsdruck hervorgerufene natürliche Politur, erglänzt bei diesen in kupferrotem oder grünlichem Metallschimmer, je nachdem man das infolge seines Tongehaltes stark basophile Gestein mit Methylenblau oder mit Fuchsin, Methylviolett usw. gefärbt hat, wobei natürlich vorausgesetzt ist, daß der nicht gebundene Farbstoff durch gründliches Waschen beseitigt wurde. — Auf die erstaunliche Kraft, mit der durch manche Körper den Farbsalzen die Farbsäure oder Farbbase entzogen wird, vermöge welcher z. B. die Kieselsäure sich in einer stark salzsauren Methylenblaulösung, die Magnesia sich in einer alkalischen Ponceau- oder Cochenillelösung, wenn auch nicht ebenso intensiv zu färben vermag, wie in einer neutralen oder die freie Farbsäure, bzw. Farbbase enthaltenden Farbstofflösung, sei hier nochmals besonders hingewiesen. Im Gegensatz dazu steht das oben erläuterte „apochromatische“ Verhalten mancher Substrate, das z. B. an den amorphen Fluorverbindungen zu beobachten ist.

Ich habe in meiner Darstellung bisher geflissentlich den Ausdruck „Adsorption“ vermieden, welcher gegenwärtig, besonders von den Vertretern der Kolloidalchemie, fast ausschließlich für Vorgänge der Art, wie ich sie besprochen habe, gebraucht wird, und mich der neutraleren Ausdrücke Bindung, Fixierung oder Absorption bediente. Dies aus dem Grunde, weil in der Tat in der großen Mehrzahl der angeführten Reaktionen ein *chemischer* Sinn so unverkennbar in die Erscheinung tritt, daß die einseitige Bezeichnung, welche nur der physikalischen Seite des Vorgangs gerecht wird, nicht am Platze erscheint. Es war nicht der Zweck der vor-

liegenden, wesentlich auf diagnostische Ziele gerichteten Untersuchung, die Grenzlinien zwischen dem chemischen und dem physikalischen Prinzip im einzelnen Falle abzustecken; ich muß deshalb auch darauf verzichten, das von mir behandelte Material im Lichte der so umfangreichen und fruchtbaren neueren Forschungen auf dem Gebiete der Molekular-, insbesondere Kolloidalchemie eingehender zu würdigen; doch glaube ich, daß eine objektive Betrachtung der von mir festgestellten Gesetzmäßigkeiten, auch ohne tieferes Eindringen in die physikalisch-chemischen Zusammenhänge, vor einer einseitigen Deutung der Tatsachen bewahren und etwa zu einer Anschauung führen wird, wie sie W. Fahrion kürzlich in seiner kritischen Studie „Gerbung und Färbung“<sup>29)</sup> entwickelt hat. Damit soll nicht in Frage gestellt werden, daß es auch eine große Reihe von Absorptionsvorgängen gibt, in denen chemische Kräfte in den Hintergrund treten oder ganz ausgeschaltet sind, also eine Adsorption im eigentlichen Sinne stattfindet, wie bei der Wirkung feinmolekularer Kohle<sup>30)</sup> auf Farb- und Gerbstoffe und viele andere gelöste Substanzen, oder — um ein Beispiel zu wählen, das allerdings aus dem engeren Rahmen unserer Betrachtung herausfällt — von amorpher Kohle oder Schwammmetallen (Platin, Palladium usw.) auf Gase.

Wenn auch an eine streng systematische Verwertung der besprochenen Farbenreaktionen im analytischen Sinne nicht zu denken ist, so sind letztere doch vortrefflich geeignet, die eingangs erwähnten älteren Anwendungen zu ergänzen und zu erweitern, insbesondere wo es sich darum handelt, durch differentielle Färbungen, sei es im Dünnschliff oder im Handstück, versteckte Texturverhältnisse zu veranschaulichen oder überhaupt erst sichtbar zu machen, oder aber, z. B. in einem Mineralpulver, gewisse Beimischungen zu kennzeichnen. Von den vielfältigen Möglichkeiten einer praktischen Anwendung der Färbemethoden möchte ich zum Schluß noch eine Auswahl charakteristischer Beispiele von diagnostischen Färbungen an Stückpräparaten von Gesteinen und an pulverigen natürlichen Zersetzungsprodukten solcher, sowie an einigen Objekten aus dem Gebiete der Technik vorführen<sup>31)</sup>.

#### 1. Dichter Magnesit (Euboea), fast schneeweiß

<sup>29)</sup> Chem.-Ztg. 28, 357 (1908). In dieser Arbeit, zusammen mit der mehr dem physikalischen Standpunkte in der Erklärung der „Adsorptions“vorgänge zuneigenden Abhandlung von Edm. Stiasny „Ist die Annahme chemischer Vorgänge zur Erklärung der Gerbprozesse notwendig?“ (Chem.-Ztg. 1908, 50, 593) ist in ziemlich erschöpfender Weise auf die einschlägige Literatur Bezug genommen; ich begnüge mich, hier auf jene Literaturangaben zu verweisen.

<sup>30)</sup> Suida nimmt allerdings auch für das Absorptionsvermögen der wirksamen Formen der Kohle die Tätigkeit aktiver chemischer Gruppen in Anspruch.

<sup>31)</sup> Eine Anzahl der nachstehend beschriebenen diagnostischen Gesteinsfärbungen habe ich im Anschluß an eine gelegentlich der Naturforscherversammlung im September 1906 im mineralogischen Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Stuttgart stattfindende Demonstration einigen sich dafür interessierenden Herren vorgezeigt.

und in kleineren Stücken nahezu homogen erscheinend. Einige Brocken in einer verdünnten wässerigen Lösung von a) Fuchsin, b) Methylenblau gefärbt, nach einigen Minuten durch gründliches Auswaschen mit destilliertem Wasser vom ungebundenen Farbstoff befreit: Gestein im ganzen weiß geblieben, jedoch stellenweise intensive Anfärbung a) in Rot oder b) in Blau zeigend, die eine ausgesprochen breccienartige Struktur des Gesteins, zugleich nester- und schlierenartige Einlagerungen von im Carbonat feinverteilten, stark basophilen Mineralien enthüllen. Letztere bestehen aus Ton (Kaolin) und (wasserhaltigen?) amorphen Magnesiumsilicaten.

2. Liparitische Tuffbreccie (Sumatra), Granite, Porphyre usw. in verschiedenen Stadien der Kaolinisierung. Mit Fuchsin oder Methylenblau behandelt: Je nach dem Grad der Zersetzung der Feldspate usw. mehr oder weniger intensive basophile Anfärbung der zersetzten Teile.

3. Harter roher Bolus (Westerwald), mit verdünnter Methylenblaulösung behandelt: Rote Grundmasse infolge starker Beimischung von feinstverteiltem Kaolin gleichmäßig bläulich verfärbt. Weißliche feine Spaltenausfüllungen und nierig- traubige Überzüge von mikrosphärolithischem Chalcodon infolge reichlichen Gehalts an noch amorpher hydratischer Kieselsäure intensiv blau gefärbt; Nester und Trümmer von gelblichem Opal ebenfalls bläulich verfärbt, nach dem Glühen intensiver basophil. NB. Hydrargillit (siehe unter 10) durch Farbenreaktion nicht nachweisbar, nach der Gesamtzusammensetzung des Bolus auch nicht als vorhanden anzunehmen.

4. Grobkristalliner Marmor (Kontaktgestein, Westsumatra) mit Nestern von strahlig-faserigem Wollastonit und gelbem, körnigem Granat, die Silicate stellenweise etwas verwittert. Mit Fuchsin oder Methylenblau behandelt: Von den neutralen Farblösungen wird der Calcit gar nicht, Wollastonit und Granat nur an denjenigen Stellen gefärbt, wo durch Verwitterung wasserhaltige Silicate (Apophyllit? Kaolin) gebildet worden sind. Salzsaurer Farbstofflösungen erzeugen auf dem Wollastonit, (auch den noch frischen Teilen) eine intensiv gefärbte Zersetzungsschicht (amorphe wasserhaltige Kieselsäure), ebenso neutrale Farbstofflösungen nach vorherigem Anätzen des Gesteins mit Salzsäure.

5. Grobkörnig kristalliner dolomitischer Marmor (Kontaktgestein, Westsumatra) mit Nestern und feinen Schnüren von hellgelbem Serpentin. Schon durch die neutralen Lösungen der basischen Farbstoffe wird der Serpentin deutlich angefärbt, während der Calcit und Dolomit völlig farblos bleiben. Besonders schöne Strukturbilder werden erhalten, wenn man das Gestein mit verdünnter Salzsäure leicht anätzt und dann färbt oder direkt mit angesäuerter Farbstofflösung behandelt: Hervortreten des Serpentin in Form intensiv gefärbter Bänder, sichtbar werden selbst der haarfeinsten Schnüre. Bei mikroskopischer Betrachtung des Gesteins — im Stück, bei auffallendem Licht: Scharf absetzend vom farblosen Grundgestein intensiv (z. B. rot oder blau) gefärbte traubige oder drusige Aggregate radialfaseriger ellipsoider Körperchen (pikrolithische Ausbildung), sowohl des dichteren Gewebes des Serpentin, als auch dessen feinste

Verzweigungen zusammensetzend, stellenweise Übergang zu blättriger Struktur (antigoritischer Ausbildung) zeigend.

6. Hornblende-(Amphibol-) und Serpentin-Asbest (Chrysotil), mit basischen Farbstoffen behandelt. Ersterer weder unmittelbar, noch nach dem Kochen selbst mit starker Salzsäure färbbar. Serpentin-asbest dagegen schon unmittelbar von den neutralen Lösungen der basischen Farbstoffe deutlich angefärbt. Auffallend und auf eine abweichende molekulare oder chemische Beschaffenheit des Materials dieser Teile schließen lassend, ist die besonders stark entwickelte Basophilie gewisser Schichten der senkrecht zur Faserrichtung des Minerals verlaufenden Stauchzonen. Der durch Behandlung mit Säure, ohne Änderung seiner äußeren Form, zu Fasern von amorpher Kieselsäure zersetzte Chrysotil zeigt sich äußerst intensiv und in allen Teilen gleichmäßig basophil.

7. Lauchgrüner dichter Serpentin mit nephritischen Teilen (Westsumatra). Die letzteren zeigen sich, auch nach Behandlung des Gesteins mit Säure, im Gegensatz zum Serpentin, den basischen Farbstoffen gegenüber indifferent.

8. Koppit-Kalkstein der Schelinger Matten (Kaiserstuhl), mit basischen Farbstoffen behandelt. An frischen Gesteinsstücken zeigt weder der schuppig-kristalline Calcit, welcher die Grundmasse des Gesteins bildet, noch entwickeln die akzessorischen Mineralien: Forsterit, Apatit, Barytbiotit, Koppit (Dysanalyt fehlt in der Probe) ein spezifisches Farbenbindungsvermögen; nur in etwas verwitterten Teilen sind die Silicate in der Zersetzungsschicht deutlich basophil, in geringem Maße übrigens auch der Apatit. Nach der Ätzung des Gesteins mit verdünnten Säuren und darauffolgender Färbung (oder bei direkter Färbung im angesäuerten Bade) treten jedoch die leichter zersetzlichen Silicate, insbesondere der in Nestern und Trümmern eingesprenkte Forsterit, durch ausgesprochene Färbung hervor.

9. Magnesit, Dolomit, Calcit, und zwar a) dichter Magnesit (Euboea, vgl. 1., b) grobkörnig-kristalliner dolomitischer Marmor (vgl. 5.) und c) zuckerkörniger reiner Marmor (Italien), mit verdünnten Lösungen saurer Farbstoffe (z. B. Martiusgelb, Orange G, Krystallponceau, Naphtholgrün B, Indigocarmin, p-Nitrobenzolauresorcin usw.) behandelt:

a) direkt: keines der Gesteine sich färbend;

β) nach gemeinschaftlichem Erhitzen von Brocken der drei Gesteine auf dunkle Rotglut: intensive Färbung des Magnesits; Dolomit und Calcit ungefärbt;

γ) desgleichen auf schwache Rotglut: intensive Färbung des Magnesits, wie vorher, ebenso der in Körnern, Nestern und Streifen in den Calcit eingesprenkten dolomitischen Teile des Marmors b); calcitische Teile des letzteren und reiner Marmor c) hingegen ungefärbt.

δ) Splitter des Magnesits a) von einer Kante aus mit direkter Flamme teilweise angeglüht, nach dem Erkalten mit obigen Farblösungen behandelt: unzersetzte Teile farblos bleibend, gebrannte Teile sich intensiv färbend. Die gefärbte Zone gegen die ungefärbte scharf absetzend, als Beweis dafür, daß die Zersetzung des Magnesits durch Hitze an eine

scharfe Temperaturgrenze gebunden ist. Die Färbung des durch Hitze zersetzten Magnesiumcarbonats beruht auf der Bildung unlöslicher Farblacke des in Freiheit gesetzten Magnesiumoxyds.

10. Diaspor, Hydrargillit, Beauxite, Laterite, Tone usw.

a) Hydrargillit (Capão longo): Sinterartige oder drusig-krystalline Überzüge, eckige Bruchstücke eines tonigen Gesteins verkittend. Hydrargillit weder durch basische noch durch saure Farbstoffe färbbar, tonige Teile intensiv basophil. Nach schwachem Glühen äußerlich ziemlich unveränderter Hydrargillit stark (pseudo-)oxyphil färbbar, tonige Teile nach wie vor intensiv basophil; ersterer z. B. mit den schwach essigsauren wässerigen, bzw. wässrig-alkoholischen Lösungen von Martiusgelb gelb, Orange G orange, Krystallponceau feuerrot, Naphtholgrün B moosgrün, Indigocarmin blau, alkoholischem oder wässrig-alkoholischem Alizarin krapprot usw., letztere z. B. mit Methylenblau blau, Methylviolett violett, Chrysoidin gelb, Fuchsin rot usw. Prächtige Kombinationsfärbungen, auch auf dem Wege der Simultanfärbung, mit gemischten Farbstofflösungen, zu erhalten.

b) Diaspor (Schemnitz), eingesprengt in toniges Muttergestein (Dillnit?). Verhalten durchaus analog vorigem, nur Färbungen weniger lebhaft.

c) Serie heller, dichter Beauxite (Montpellier). Roh nur Andeutung von (pseudo-)oxyphiler Färbbarkeit; mit wachsendem Gehalt an Kieselsäure, bzw. toniger Beimischung, zunehmende Basophilie. Nach dem Glühen mehr oder weniger stark entwickelte (Pseudo-)Oxyphilie, im umgekehrten Verhältnis der unverändert gebliebenen Basophilie. Nach erfolgter Färbung mikroskopisch schlieren- oder lagenweise Sonderung der oxy- und basophilen Mischungsbestandteile des feinschuppigen Mineralgemenges stellenweise deutlich zu erkennen. NB. Vereinzelt Beauxite mit auffallend schwach entwickelter Chromatophilie.

d) Hellgelber, konkretionärer Beauxit (Linwood). Mikrokrystalline dichte Grundmasse sowohl basischen wie sauren Farbstoffen gegenüber so gut wie indifferent, oolithische, meist konzentrisch geschichtete erdige Einschlüsse intensiv basophil, zugleich schwach (pseudo-)oxyphil. Nach dem Glühen: Grundmasse intensiv (pseudo-)oxyphil, Einschlüsse stärker oxyphil als vor dem Glühen, unverändert stark basophil. Schöne Kombinationsfärbungen z. B. mit Alizarin (Grundmasse rot) und Methylenblau (Einschlüsse blau) oder mit Naphtholgrün (Grundmasse grün) und Methylviolett (Einschlüsse violett) usw. Nach den Farbenreaktionen zu schließen, Grundmasse: Hydrargillit, oolithische Einschlüsse: Kaolin (wohl auch etwas amorphe Kieselsäure), gemischt mit vorwiegend amorphem oder hypokrystallinem Tonerdehydrat.

e) Beauxite (eigentlich beauxitisch zersetzte Basalte) vom Vogelsberg: Schwammiges Eisenhydroxyd mit reichlich eingesprengten Mineraltrümmern verschiedenster Art. Kleinere und größere drusige Hohlräume, ausgekleidet mit krystallinem Hydrargillit, der, nach dem Glühen intensiv (pseudo-)oxyphil (wie unter a), gegen die Wandungen der Hohlräume hin durch eine schmale, scharfe Zone stark basophiler Mineralsubstanz begrenzt ist. Letztere ist Kaolin, anscheinend mit

etwas amorpher Kieselsäure gemischt. Prächtige Kombinationsfärbungen. — Anderes Vorkommen mit Hydrargillit, der häufig noch die Formen der primären Mineralindividuen zeigt und als krystalline Auskleidung der Hohlräume nur stellenweise von einer basophilen Zone begrenzt ist.

f) Laterit und in lateritischer Verwitterung begriffener Gneis und Granit (Ostafrika): Roter, stark eisenschüssiger, zellig-konkretionärer erdiger Laterit. Die Poren und Hohlräume des schwammigen Eisenoxyds mit einem feinschuppig-krystallinen Überzug austapeziert, welcher vor dem Glühen stark basophil, nach dem Glühen ebenfalls stark basophil, nun aber auch ausgesprochen (pseudo-)oxyphil färbbar ist, z. B. mit Methylenblau sich intensiv blau, mit schwach essigsauer alkoholisch-wässrigem Alizarin sich deutlich rosennrot, ebensolcher Lösung von Naphtholgrün deutlich grün usw. färbend. Basophile Substanz (Kaolin, anscheinend mit etwas amorpher Kieselsäure) und oxyphile Substanz (Hydrargillit, bzw. durch Glühen daraus entstandene wasserfreie Tonerde) meist in inniger Mischung, nur selten eine zonenartige Scheidung erkennen lassend. — In den lateritischen Zersetzungsprodukten von Gneis und Granit neben viel indifferentem Quarz, Feldspat, Muscovit usw. reichliche Beimischung von stark basophilem Kaolin, untermengt mit spärlichen, nach dem Glühen intensiv (pseudo-)oxyphil färbbaren Hydrargillit-, vielleicht auch Diaspor-Schüppchen.

g) Tone verschiedener Herkunft. Kaolinschüppchen intensiv basophil, Muscovitschüppchen indifferent, hier und da jedoch auch mit trüber, basophiler Randzone, wohl in kaoliniger Umwandlung begriffen. Selbst minimalste Beimischungen von Hydrargillitstäubchen durch intensive (pseudo-)oxyphile Färbung des Glühprodukts darstellbar und von den höchstens ganz schwach oxyphil färbaren Kaolinteilchen scharf zu unterscheiden.

NB. Auf Hydrargillit zu prüfende Präparate müssen, falls die Gegenwart von kohlensauren Erdalkalien anzunehmen, zur Vermeidung einer Täuschung durch die oxyphilen Oxyde, nach dem Glühen und vor der Färbung mit verdünnter Essigsäure behandelt werden, um die störenden Oxyde auszuzeihen.

11. Portlandzement; sogen. natürlicher Zement; Schlackenzement usw.

a) Frischer Zement: Die von den staubfreien Anteilen befreiten Präparate mit wässrig-alkoholischen (ca. 1 : 1) Lösungen von basischen und sauren Farbstoffen behandelt: a) Krystalline Grundmasse der normalen Klinkersubstanz (wesentlich „Alit“) indifferent; stark eisenhaltige, z. T. amorphe Zwischensubstanz („Celit“ usw.) von sauren Farbstoffen, die dunkle Eisenlacke zu bilden vermögen, (Hämatein, Carmin, Alizarin usw., NB. auch von Gerbstoffen) violett-, oder braun- oder grünschwarz gefärbt, im übrigen, infolge Gehalts an reaktionsfähigen Kalk- und Tonerdesilicaten, ausgesprochen basophil. β) Schlackenteile im glasigen Zustande indifferent; wenn durch Brennen entglast, krystalline Grundmasse (Mellilith, bzw. Gehlenit) indifferent, amorphe Mutterlauge ähnlich der der Klinker. γ) Schwachbrand (das sind nicht bis zur Sinterung gebrannte Teile der Zementroh Mischung, bzw. des Rohgesteins), sofern noch frisch, d. h. noch nicht

durch Aufnahme von Kohlensäure verändert, stark oxyphil und zugleich basophil. Im Schwachbrand aus Portlandzement (d. h. Zement, der aus einer künstlichen innigen Mischung toniger und kalkiger Materialien erzeugt ist) rein oxyphile kalkige Fragmente neben schwächer oxyphilen und zugleich basophilen tonig-kalkigen Fragmenten oft mikroskopisch noch scharf zu unterscheiden. Schwachbrand aus Naturzement (das ist Zement, der unmittelbar aus dem natürlichen hydraulischen Kalkgestein gebrannt ist) im allgemeinen homogen oxyphil und zugleich basophil und nur in dem Maße stark und rein oxyphile Kalkfragmente enthaltend, als Teile von Petrefakten oder Calcitdrusen erhalten geblieben sind, die — als reines Calciumcarbonat — im Brand in reinen Ätzkalk verwandelt wurden. Basophilie unter dem Einfluß der Kohlensäureaufnahme nicht, wie die Oxyphilie verschwindend, sondern eher deutlicher hervortretend.  $\delta$ ) Fragmente von gebranntem Kalk (Weißkalk, oft als absichtlicher Zusatz in den Zementen) wie der im Naturzement aus Petrefakten hervorgehende, intensiv und rein oxyphil.  $\epsilon$ ) Gips indifferent.  $\xi$ ) Sandige Beimischungen (Quarz und natürliche Silicate) im allgemeinen indifferent; wenn korrodiert, mehr oder weniger deutlich basophil.

b) Einwirkung von Wasser und Kohlensäure auf Zement. Streupräparat auf dem Objektträger mit wenig Wasser angemacht: a) Sobald wässrige Flüssigkeit mit Kalkhydrat gesättigt, von den Klinkerkörnern ausgehende Krystallisation von Kalkhydrat in zuerst zarten, bald derber werdenden und sich gegenseitig durchkreuzenden und verankernden Prismenbüscheln und Lamellen; zugleich, besonders im näheren Bereich der in Hydratation begriffenen Oberflächenschichten der Zementkörner, Abscheidung gallertiger bis feinkörnig-amorpher Niederschläge von wasserhaltigen Kalk-, Tonerde- usw. Silicaten. Kleinere Zementteilchen der Umwandlung rasch und vollständig anheimfallend, größere Fragmente einen mehr oder weniger beträchtlichen Teil unveränderter Klinkersubstanz als Krystallisationskern bewahrend. In diesem, dem ersten oder Hydratationsstadium des Abbinde- und Erhärtungsprozesses zeigt der Zement, mit obigen wässrig-alkoholischen Farblösungen behandelt, folgende Reaktionen: Kalkhydrat stark oxyphil, besonders in den weniger krystallinen Teilen; amorphe Silicatgerinnung stark basophil; Kerne unveränderter Klinkersubstanz wie oben unter a) a). —  $\beta$ ) Bei freiem Luftzutritt unter Erneuerung des verdunstenden Wassers: Unter dem Einfluß der atmosphärischen Kohlensäure allmähliche Umwandlung der Kalkhydratkrystalle in Aggregate von Calcit-Rhomboedern gleichzeitig auch Abscheidung von Calcit, zum Teil in Mikrosphärolithen, aus der wässrigen Flüssigkeit und aus dem amorphen Calciumsilicat, dessen Kieselsäure als Hydrat frei wird. Nach beendeter Carbonatbildung — zweites und End- oder Carbonatationsstadium des Erhärtungsprozesses — Oxyphilie erloschen, da Calcit indifferent; Basophilie der amorphen Abscheidungen verstärkt. —  $\gamma$ ) Im Hydratations- oder Carbonatations- oder einem Übergangsstadium gegläht, zeigt der Zement, infolge der Umwandlung des Calciumhydrats oder -carbonats der veränderten Außen-

schicht der Köner in Oxyd, eine gegen die Kerne noch unveränderter Klinkersubstanz scharf absetzende Zone weißlicher, stark oxyphiler Substanz.

c) Erhärteter Mörtel aus Zement- und Betonkörpern: Verhalten im Prinzip wie unter b) geschildert, nur im allgemeinen, wegen gedrängterer Anordnung der Formbestandteile, nicht so klar in die Erscheinung tretend. Hydratationsstadium bei größeren Körpern oft noch nach Dezennien im Innern erhalten, Carbonatzone oft nur in verhältnismäßig geringe Tiefe vorgedrungen, von der Hydratzone meist durch eine, an den Reaktionen leicht erkennbare, scharfe Grenze geschieden.

d) Beim Lagern verdorbener, z. B. stückig gewordener Zement: Klinkerkörner mit einer mehr oder weniger entwickelten kreidigen, an Calciumcarbonat reichen Zersetzungsschicht bedeckt; färbereiches Verhalten analog b)  $\beta$ ) und  $\gamma$ ).

Es sei noch bemerkt, daß die nach den beschriebenen Methoden hergestellten Färbungen sich, z. B. als Dauerpräparate für mikroskopische Zwecke, meist vorzüglich in Kanadabalsam konservieren lassen.

(Mitteilung aus dem Öffentlichen Chemischen Laboratorium Dr. Hundeshagen und Dr. Philip in Stuttgart.)

## Über die Schmelzbarkeit der Aschen von Brennstoffen.

Von Dr. KARL VOIGT-Hannover.

(Eingeg. d. 27./10. 1908.)

Die erheblichen Unterschiede, welche die bei der calorimetrischen Heizwertbestimmung resultierenden Rückstände äußerlich aufweisen, sind wohl den meisten, die auf diesem Gebiete länger gearbeitet haben, aufgefallen. Vor mehr als 10 Jahren habe ich bereits eine Sammlung solcher „Schlacken“ angelegt, um später jederzeit die Schmelzbarkeit einer Asche mit der einer anderen vergleichen zu können, sah jedoch bald ein, daß die praktische Verwendbarkeit eines solchen Vergleiches eine sehr beschränkte ist.

Die auf die Asche im Innern des Calorimeters oder der calorimetrischen Bombe wirkende Temperatur ist nicht immer die gleiche. Den Einfluß der Menge des Brennstoffs und des die Verbrennung bewirkenden Sauerstoffs könnte man dadurch ausschalten, daß man alle Versuche mit den gleichen Substanzmengen (und Sauerstoffdrucken) durchführt; die Maximaltemperatur, welche erreicht wird, hängt aber außerdem ab von der Art des Brennstoffmaterials, d. h. dem Heizwert und der Schnelligkeit, mit der es sich entzündet und verbrennt. Diese bei den Brennstoffen meist sehr differierenden Eigenschaften müssen erhebliche Unterschiede in der Höchsttemperatur zur Folge haben.

Nun könnte allerdings gegen meine durch vorstehendes begründete Ansicht, daß unter verschiedenen Hitzegraden erzeugte Schlacken für Vergleiche in bezug auf Schmelzbarkeit nicht gut benutzt werden können, geltend gemacht werden, daß in praxi annähernd dieselben Verhältnisse wieder-