

jenige, welche unseren Versuchen zugrunde lag, hat gerade für Antimonoxyde ein sehr hohes Lösungsvermögen. Der aus „dreiwertigem“ Antimon entstehende giftige Brechweinstein kommt also in praxi kaum zur Bildung. Aber selbst, wenn er sich gelegentlich einer Speisenerbereitung einmal bilden sollte, so sind die aus der Emaille ausgelösten Mengen so gering, daß die Frage zu erwägen ist, ob ihnen noch eine schädliche Wirkung zuzusprechen ist.

Die gefundenen Mengen Sb_2O_3 , welche bei den Kochungen als Brechweinstein aus Leukoningschirren in Lösung gingen, liegen weit unter der medizinischen Dosis für Brechweinstein, welche ursprünglich als größte Einzelgabe mit 0,1 g und als größte Tagesgabe mit 0,3 angegeben und später auf die Hälfte herabgesetzt wurde.

Nach der toxikologischen Literatur wirkt „dreiwertiges“ Antimon ähnlich wie Arsenik und zeigt Entzündungen und Nachkrankheiten des Magen-Darmkanals. Besonders sind auch chronische Vergiftungen beim öfteren Eingeben kleinerer Dosen zustande gekommen.

Bischoff schrieb 1884 über zwei Todesfälle von Kindern nach Dosen von 30 mg Antimon-Oxyd.

Dosen von 30 mg wurden bei unseren Versuchen selbst bei Berechnung auf die kaum je in Betracht kommende Flüssigkeitsmenge von einem Liter aber nie erreicht, sondern im höchsten Falle die Hälfte der obigen Menge und dies nur bei 3% iger Weinsäure, während bei geringeren Stärken und anderen Arten der Agentien und bei den der Praxis entnommenen Versuchen weit geringere Mengen bis kaum greifbare Spuren in Lösung gingen.

Daß „fünfwertiges“ Antimon, welches bei allen Versuchen, auch mit Leukoninemailen in geringen Mengen in Lösung ging, völlig unschädlich ist, geht aus den Arbeiten²⁾ von Prof. Cloetta, Zürich, und Dr. Rewald, Berlin-Wilmersdorf³⁾, zur Genüge hervor. Diesem Umstand ist in der toxikologischen Literatur, welche im wesentlichen sich auf die Giftigkeit des „dreiwertigen“ Antimons (des Brechweinsteines) gründet, bisher nicht genügend Rechnung getragen worden.

Das „dreiwertige“ Antimon ist aber, wenn es nur in ganz geringen Spuren auftritt, nicht anders zu beurteilen wie ebenso geringe Spuren von Arsen, Wismut, Kupfer, Blei, Zink und anderen Metallen, welche in größerer Menge und bestimmten Verbindungsformen tödlich wirkende Gifte sind und in greifbaren kleineren Mengen, regelmäßig genossen, chronische Vergiftungen hervorrufen können. In Spuren von nur wenigen Milligrammen werden sie aber vom Körper ohne feststellbare Störung wieder ausgeschieden, ja teilweise sogar heute dauernd in solchen Mengen als Heilmittel benutzt.

Die bei normaler Verwendung der Kochgeschirre mit Leukoninemailen in Lösung gehenden Mengen „dreiwertigen“ Antimons sind aber so gering, daß sie für eine Giftwirkung nicht in Betracht kommen. Es ist hierbei besonders zu berücksichtigen, daß 3% ige Weinsäure, welche die stärkste Lösungswirkung auf das in der Emaille enthaltene Antimon, in den regelmäßig zu kochenden Speisen nicht vorkommt und daß den andern in den Speisen vorkommenden organischen Säuren eine bei weitem nicht so große Lösungswirkung innewohnt. Ferner sei nochmals darauf hingewiesen, daß die bei Auskochung mit Speisen erhaltenen Zahlen die Gesamtantimonmenge wiedergeben und daß hiervon, wie aus den Versuchen mit 1% iger Weinsäurelösung und

Essigsäure zu schließen ist, nur ein sehr geringer Teil aus dreiwertigem Antimon bestehen wird.

Es ist deshalb vom hygienischen Standpunkt aus dahin zu schließen, daß die mit reinem Leukonin und ähnlichen nur aus fünfwertigem Antimon bestehenden Präparaten hergestellten Emaillegeschirre unschädlich sind.

Das im Handel vorkommende Antimontrübungsmittel „Timonox“ besteht hingegen hauptsächlich aus „dreiwertigem“ Antimon und ist zur Herstellung von Geschirremailen für Nahrungsmittel aus hygienischen Gründen daher keinesfalls verwendbar.

Die Antimonemailen haben sich nach unseren Befunden anders verhalten als die von Beck untersuchten Bleiglasuren⁴⁾, da dieser zu dem Schluß kommt, daß die Bleiabgabe der Glasuren an saure Flüssigkeiten bei öfterem Auskochen der Geschirre abnimmt und schließlich (bei hartgebrannten Geschirren) in praktischem Sinne bedeutungslos wird. Bei den Antimonemailen dagegen bleibt die Abgabe von Antimon an solche Flüssigkeiten auch bei weiteren Kochungen, wenn auch in praktisch bedeutungslosen Spuren, bestehen.

Bei den Arbeiten haben uns unsere Mitarbeiter, Herr Dr. W. Steffens und Fräulein L. Richter in Bautzen, sowie Dr. H. Popp und Dr. K. Jung in Frankfurt a. M. wirksam unterstützt. [A. 9.]

Kolloide als Farberreger in allochromatischen Mineralien

von R. KLEMM, Darmstadt.

Vorgetragen auf der 39. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Kiel.

(Eingeg. 3. Sept. 1926.)

Die Allochromie der Mineralien beruht auf zwei Hauptursachen, sofern man diejenigen ausschließt, bei denen eine Verunreinigung im wahrsten Sinne des Wortes vorliegt. Dies käme z. B. für rotes Steinsalz, gemeinen Quarz usw. in Betracht, wo Eisenoxyd als unwesentlicher Bestandteil beigemengt ist, also nur ein Gemisch vorliegt.

Sieht man davon ab, so bleibt als Ursache der Allochromie einerseits die feste Lösung oder komplexe Bindung artfremder Elemente, andererseits deren kolloide Verteilung. Auch hierbei sind zwei Gruppen zu erkennen, nämlich erstens die der Färbung durch elementare Bestandteile des Moleküls des betreffenden Minerals, die durch irgendwelche Einflüsse frei darin verteilt sind, und zweitens durch artfremde Elemente oder Verbindungen, die bei der Kristallisation im Zustand der Ultramikronen mit eingeschlossen wurden. Diese Betrachtung zeigt klar, daß der Begriff Allochromie noch keineswegs scharf umrissen das Wesen der Erscheinung erfaßt.

Klassisch für die Klärung dieser Fragen sind die Untersuchungen, die an blauem Steinsalz ausgeführt wurden. Die ältesten Annahmen, die sowohl bei Steinsalz als auch bei Flußspat und Quarz Kohlenwasserstoffe als färbendes Prinzip einführen, können hier vernachlässigt werden, da sie mittlerweile als haltlos verlassen sind. Schon recht lange bestand die Annahme, daß diese Farbe auf metallisches Natrium zurückzuführen sei. In den neunziger Jahren gelang es Ester und Geitel¹⁾,

¹⁾ „Zur Kenntnis der bleihaltigen Glasuren und deren Bleiabgabe an saure Flüssigkeiten.“ *Arbb. Reichsgesundh.-Amt XXXIII*, 2. 1910.

²⁾ Wiedemanns *Ann.* 59, 487 ff. [1896]; 62, 599 [1897].

³⁾ Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 64, 352.

⁴⁾ Therapie d. Gegenwart, Aug. 1914 und Chem.-Ztg. 1924, Nr. 53, S. 280.

Kreutz²⁾ u. a.³⁾ Steinsalz durch Natriumdampf Farbe zu geben. Siedentopf⁴⁾ wies dann 1905 nach, daß zwischen der Färbung natürlichen und künstlich gefärbten Steinsalzes so nahe Beziehungen bestehen, daß wohl gleiche Ursachen vorliegen. Die ursprüngliche Annahme, daß hier Subhaloide in der Form Na_2Cl vorlägen⁵⁾, dürfte wohl durch die überwunden sein, daß metallisches Natrium in kolloider Verteilung, wie sie von Siedentopf nachgewiesen wird, die Farbe hervorruft. Die alkalische Reaktion künstlich gefärbten Steinsalzes könnte schließlich auch durch das Subhaloid entstehen. Jedoch ist es unwahrscheinlich, daß die einmal erzeugte Anfangsfarbe, falls sie der des Na_2Cl entspräche, so leicht zu ändern sei, wie dies der Fall ist. Da analytische Methoden hier ganz oder nahezu ganz versagen, ist die Bestimmung der Teilchengröße hier beim Steinsalz sowohl wie bei den später besprochenen Mineralien nicht möglich. Wenn ich also von verschiedener Teilchengröße rede, so kommt hier nur ein roher qualitativer Vergleich in Frage. Doch es läßt sich unzweideutig mit dem Wechsel der Intensität und Farbe ein Wechsel in Teilchenzahl und -größe beobachten.

Was bei Steinsalz schon bekannt war, übertrug der Verfasser in einer Arbeit gemeinsam mit Prof. L. Wöhler auf Flußspat. Da Flußspat ja desgleichen ein Haloidsalz darstellt, dessen natürliche Farben sich ganz ähnlich wie bei Steinsalz verhalten, so lag ein Analogieschluß sehr nahe. Nach Überwindung experimenteller Schwierigkeiten gelang es auch hier, durch Calciumdampf intensive Farben zu erzeugen. Es ließ sich in gleicher Weise mit dem Ultramikroskop eine weitgehende Ähnlichkeit natürlicher und künstlicher Färbung feststellen. Da auch die Abhängigkeiten von Teilchenzahl und -größe die gleichen waren, können die beiden Fälle gemeinsam betrachtet werden; da von der hier nebensächlichen Intensität in Farbe, Teilchen und Zahl abgesehen, die Abhängigkeit von dem Durchmesser der Teilchen bei beiden Arten die gleiche ist. Es ist dabei nur zu berücksichtigen, daß Steinsalz an natürlichen Farben nur blau und hellviolett aufweist, während künstlich mehr Farben zu erreichen sind. Bei Flußspat ist das Verhältnis umgekehrt.

Die Teilchen, die besonders bei den natürlichen Färbungen eine regelmäßige Anordnung zeigen, steigern ihre Teilchengröße von Violett, das stets die feinste Verteilung aufweist, über braune, grüne und graue Töne zu blau. Hier ist der Durchmesser durchweg am größten. Nur eine Art von Rostrot im Flußspat wies noch größere Teilchen auf.

So einfach, wie die Verhältnisse bei diesen Halogenverbindungen liegen, sind sie leider bei andern Mineralien nicht mehr. Besonders fällt die künstliche Färbung mit Hilfe des fraglichen Elementes oder einer Verbindung weg.

Aber in vieler Hinsicht dürfte es unzweifelhaft sein, daß die Quarzvarietäten in ganz gleicher Weise auf das molekülbildende Metall oder besser feste Element gefärbt sind, wenigstens Rauchquarz und Citrin. Früher stellte der Verfasser unbedenklich auch den Amethyst in die gleiche Reihe. Doch nach verschiedenen Erfahrungen, die inzwischen gemacht wurden, scheint dies unsicher. Doch darüber später. Bei Rauchquarz und

Citrin tritt stets ein deutliches Tyndallphänomen auf, das bei zonar gefärbten Stücken, besonders bei Rauchquarz, sich nur in den braunen Zonen zeigt, in den farblosen stets ausbleibt, ebenso wie es bei Bergkristall fehlt (s. Fig. 1). Bei der Vergrößerung, mit der die folgenden Aufnahmen gemacht wurden, gelang es nicht, den Lichtkegel aufzulösen. Die Beobachtung, die feine Teilchen zeigte, mußte deshalb als zweifelhaft angesehen werden oder aber es ist möglich, daß das optische System und die Beleuchtung zu schwach waren. Denn hier wurde eine homogene Immersion von ein Siebentel benutzt, während früher ein Zwölftel zur Verfügung stand.

Nach diesem Bild entsteht der Eindruck, daß eine Verteilung des Pigmentes in Submikronen vorliegt. Diese scheinen einerseits eine gewisse optimale Größe und Zahl zu haben. Bei Citrin ist der Tyndalleffekt ganz wesentlich geringer, so daß bei einer Aufnahme mit gleicher Belichtungszeit und gleicher Lichtquelle fast kein Bild zu erhalten ist, wie überhaupt die ganze Erscheinung sehr schwer erkennbar ist. Es waren beides sehr dunkle Stücke, der Rauchquarz ein sogenannter Morion, der Citrin dunkelgoldgelb. Es wäre naheliegend anzunehmen, daß nur ein Unterschied in der Teilchenzahl die verschiedene Farbe der beiden bedingt. Doch selbst die hellsten Rauchquarze sind deutlich graubraun, die Citrine stets ausgesprochen gelb. Also eine verschiedene Größe scheint auch hier den Unterschied zu bedingen. Man scheint nach verschiedenen Ursachen, zumal nach der relativen Seltenheit von Citrin, annehmen zu dürfen, daß dieser mehr die Jugendform mit kleineren Teilchen darstellt, während bei Rauchquarz diese zu größerem Durchmesser gereift sind.

Die dritte Quarzvarietät, der Amethyst, zeigt eine ganz abweichende Stellung. Hierzu einige Aufnahmen. Die erste stammt von einem sehr dunklen und gleichmäßig gefärbten Stück. Es zeigt sich dementsprechend eine gleichmäßige Verteilung ziemlich gleichgroßer Teilchen (Fig. 2). Es wäre möglich, daß diese ohne Zusammenhang mit der Farbe sind. Die folgenden Aufnahmen zerstreuen diesen Zweifel. Für Amethyst ist es im Gegensatz zu den beiden anderen Varietäten typisch, daß die Farbe in den weitaus meisten Fällen, wohl immer, in Zonen angeordnet ist, die nach den Rhomboeder- und Prismenflächen orientiert sind. Die Zonen sind oft so fein und zahlreich, daß sie mit dem unbewaffneten Auge nicht oder nur sehr schwer erkennbar sind. Mit dem Ultramikroskop zeigt sich aber hier in jedem Fall die Feinstruktur dieser Zonen, wie das nächste Bild deutlich beweist (Fig. 3). Hier erkennt man eine gleichmäßige Anordnung in Bändern, die durch schmale, optisch leere Räume getrennt sind. Bei schärferem Betrachten kann man eine gleichsinnige Anordnung der Teilchen erkennen. Dies tritt noch schärfer bei den folgenden Bildern heraus. Die Teilchen sind hier klar zu streng parallelen Linien angeordnet, die im Sinne der Zonen verlaufen (Fig. 4). Das nächste Bild zeigt die Ecke oder besser Kante einer solchen Zone (Fig. 5). Hier erkennt man deutlich, wie die Linien, die die farbgebenden Ultramikronen bilden, im Winkel der Zone aufeinander zu laufen. Diese Aufnahmen dürften wohl unzweifelhaft machen, daß Farbe und Ultramikronen in direktem Zusammenhang stehen.

Nun erhebt sich die Frage nach der chemischen Zusammensetzung der Teilchen. Dies ist nur sehr schwer zu sagen. Der Verfasser versuchte zusammen mit G. O. Wild aus Idar diese Frage spektralanalytisch zu lösen. Die gefärbten Quarzarten wurden im Kohlelichtbogen verdampft, und so das Spektrum photographiert.

²⁾ Ztschr. Krystallogr. 24, 626 [1895].

³⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30, 156 [1897]; Wiedemanns Ann. 64, 78 [1898].

⁴⁾ Verhandl. Deutsch. Physik. Ges. 7, 268 [1905].

⁵⁾ Ztschr. anorgan. u. allg. Chem. 47, 353 ff. [1905]; 61, 54 ff. [1909]; Wiedemanns Ann. 64, 78 ff. [1898].

Dabei treten natürlich die Linien der Verunreinigung der Kohlen mit auf. Doch diese lassen sich leicht dadurch ausschalten, daß man das reine Kohlenspektrum darüber photographiert. Bei Citrin und Rauchquarz ist stets ganz eindeutig nur das Siliciumspektrum zu erkennen. Bei Amethyst, bei ganz dunklen Stücken, ist zweifelhaft, ob nicht einige schwache Eisenlinien neu auftreten. Doch der Befund ist so unsicher, daß man darauf keine bestimmte Annahme gründen kann. Danach ist wohl die Annahme gerechtfertigt, daß bei Rauchquarz und Citrin kolloidales Silicium in höchster Dispersion die Farben bedingt. Bei Amethyst ist dieses anfechtbar, und die Frage noch offen. Eine neue Arbeit des Amerikaners E. F. Holden⁶⁾ ergibt ähnliche Schlüsse. Holden nimmt aber für Amethyst Eisenverbindungen an. Er gelangt zu diesem Ergebnis auf Grund von Absorptionsspektren, die er mit denen anderer Eisenverbindungen vergleicht. Jedoch muß der Verfasser dieses Ergebnis sehr anzweifeln, da es ihm nicht gelang, selbst bei ganz reinen, tief violetten Stücken irgend ein Absorptionsspektrum festzustellen. Das Abweichende in den Eigenschaften des Amethystes ließe sich vielleicht durch eine spezifische Amethyststruktur erklären, die nach der Eigenart des Vorkommens von Amethyst als reines Drusenmineral keineswegs ausgeschlossen erscheint.

Aus diesen Gründen kann man Amethyst einstweilen noch als ein zweifelhaftes Zwischenglied zu der nächsten letzten Gruppe von kolloid gefärbten Mineralien annehmen, als deren Typus ich den Saphir betrachten möchte.

Als erstes Bild sei die Aufnahme eines dunkelblauen Ceylonsaphirs gezeigt (Fig. 6). Das Stück war sehr gleichmäßig und dunkel gefärbt, also besonders gut. Dementsprechend zeigt sich eine sehr gleichmäßige und intensive Verteilung des Pigmentes. Die Teilchen sind recht klein, aber gut erkennbar. Diese gleichmäßige Verteilung ist bei dem blauen Ceylonsaphir typisch. Daß aber unzweifelhaft die Farbe von den kolloiden Teilchen abhängt, beweisen die beiden folgenden Aufnahmen an zwei dunklen Australsaphiren. Für dieses Vorkommen ist es charakteristisch, daß die Farbe nach den Anwachszonen parallel den Kristallflächen verteilt ist (Fig. 7).

Bei der ersten Aufnahme tritt diese Regelmäßigkeit nicht so klar hervor. Es lassen sich aber recht gut die breiten Bänder erkennen, die von schmalen, optisch fast ganz leeren Räumen getrennt sind. Doch bei der nächsten Aufnahme sind diese Zonen scharf ausgeprägt (Fig. 8). Sämtliche Teilchen folgen einer strengen Anordnung in parallelen Streifen. Die Bänderung ist sehr gleichmäßig und fein und war bei diesem Stück mit bloßem Auge nicht zu bemerken. Es dürfte also kein Zweifel sein, daß auch hier Farbe und Teilchen in genetischem Zusammenhang stehen. Auch bei Saphir ließ sich ein Unterschied in Größe und Verteilung nur schätzen. Die kleinsten und wenigsten Teilchen weisen die hellgelben Arten auf. Mit steigender Tendenz der Farbe nach Grün hin, nimmt der Durchmesser zu. Die blauen häufigsten Arten zeigen die derbsten Teilchen, weshalb alle hier gezeigten Aufnahmen an blauen Saphiren gemacht wurden. Bei den rotblauen und violetten Saphiren waren die Teilchen ganz verschieden. Die rotblauen Steine zeigen ein Bild ähnlich wie Amethyst, eine Unzahl feinsten Teilchen in sehr gleichmäßiger Verteilung. Dementsprechend müßte diese bei den violetten

Stücken noch feiner sein. Doch im Gegenteil sind die Teilchen wesentlich größer. Dafür tritt ein schwach erkennbarer intensiv roter Tyndallkegel auf. Dieses Phänomen ist für die Rubinarten charakteristisch. Die Rubine zeigen nie kolloide Teilchen, sondern stets, entsprechend der Farbintensität, ein mehr oder weniger hellen, carminroten Tyndallkegel. Diese Erscheinung kann nur durch Fluoreszenz bedingt sein. Sie entspricht auch ganz der Fluoreszenz, wie sie Lecoq de Boisboudran⁷⁾ beschrieben hat. Da sie gleichmäßig bei synthetischen und echten Steinen auftritt, dürfte auch dies beweisen, daß zwischen dem Kunst- und Naturprodukt kein prinzipieller Unterschied besteht, somit also die Annahme der Färbung der echten Rubine durch Chrom als richtig erscheint. Danach sind zweifellos die roten Montansaphire keine Saphire, sondern Rubine; denn hier ist nur der rote Fluoreszenzkegel zu beobachten. Weiterhin stellen also die violetten Steine dann ein Übergangsglied von Saphir zu Rubin dar, deren Farbe eine Mischfarbe beider Arten ist.

Doch den Ultra- und Submikronen verdanken die Saphire noch zwei interessante Erscheinungen, die „Seide“ und den „Asterismus“ des Sternsaphirs. Manche Steine sind nicht klar durchsichtig, sondern zeigen einen leichten, trüben, eigenartigen Schimmer, die Seide, die sich soweit verstärken kann, daß eine charakteristische, sternförmige Lichterscheinung auftritt. Dieses Lichtspiel wurde lange durch eine besondere streng regelmäßige Anordnung feinsten Rutilnadelchen erklärt. Doch dies trifft nur in den seltensten Fällen zu und dann nur bei Ceylonsteinen. Folgendes Bild zeigt die Aufnahme eines Ceylonsaphirs mit Nadelseide (Fig. 9). Die feinen Kriställchen in streng paralleler Anordnung sind gut zu erkennen.

Aber in den weitaus meisten Fällen beruht Seide und Asterismus auf einer besonderen Verteilung. Es treten in diesem Fall stets Submikronen auf, d. h. Teilchen, die wohl einen Tyndalleffekt erregen, aber nicht mehr zu erkennen sind. Diese sind dann mit großen fargebenden Teilchen in schmale Lamellen geordnet, die streng regelmäßig verlaufen und sich gegenseitig überschneiden. Folgendes Bild stammt von einem hellgelben Seidensaphir (Fig. 10). Man erkennt deutlich die parallelen schmalen Bänder. Bei genauer Betrachtung lösen sich die breiten Zonen in viele schmale, scharfe auf, die in diesem Falle fast ausschließlich aus Submikronen bestehen. Darunter treten im Winkel dazu andere Bänder hervor, in denen mehr größere Teilchen liegen. Es ist dies ein typisches Bild eines Saphirs mit Teilchenseide.

Die beiden nächsten und letzten Bilder stammen von zwei australischen Sternsaphiren (Fig. 11). Hier ist die Regelmäßigkeit womöglich noch gesteigert, die Bänder sind schmaler und schärfer und überschneiden sich, genau parallel verlaufend in drei Richtungen. Dieses tritt bei der nächsten Aufnahme noch deutlicher hervor (Fig. 12). Die Wirkung, die dadurch entsteht, möchte ich mit derjenigen vergleichen, die man bei gedrehten runden Metallgegenständen beobachten kann. Dort sind infolge des Drehens und Polierens ganz feine, oft kaum sichtbare konzentrische Rillen entstanden, wodurch sich dann an dem Gegenstand ein eigenartiges kreuzförmiges Lichtspiel zeigt.

Welche Zusammensetzung haben nun in diesem Fall die fremden Teilchen? Bei dieser letzten Gruppe kolloider Färbung muß das von Fall zu Fall entschieden wer-

⁶⁾ Amer. Mineralogist 10, 203 ff. [1925].

⁷⁾ Compt. rend. Acad. 103, 1107; 104, 554; 104, 824.

den. Zur Untersuchung wurde auch hier eine Reihe Spektralanalysen gemacht. Es traten hier unzweifelhaft verschiedene neue Eisenlinien und einige wenige Titanlinien auf. Auch dies Ergebnis wird durch die Synthese erhärtet, die mit gleichen Stoffen gleiche Farben erzielt, d. h. besonders nur mit Eisen. Nun scheint zwischen Eisen und Titan auch hier ein bestimmtes Verhältnis zu bestehen, woraus sich die Annahme der Färbung durch ein bestimmtes Mineral in kolloider Verteilung schließen ließe. Es wäre also möglich, daß winzigste Kristalle oder besser Kristallkeime von Titaneisen in Form von Ilmenit die Teilchen bilden, da diese beiden ja Glieder der Korund-Eisenglanzgruppe sind. Da Korund stets als Begleiter in Ergußgesteinen oder als deren Kontaktmineral zu finden ist, wäre dann weiter zu schließen, daß infolge der vorzüglichen Kristallisationsfähigkeit des Aluminiumoxyds dieses bei gleichzeitiger Auskristallisation des Titaneisens dasselbe einschloß und seine Weiterausbildung über den Zustand des Keims hinaus unmöglich machte. Dies über die Entstehung der Farbe bei Saphiren. Die Möglichkeit der Bildung von Ultramikronen bei Mineralien mit völlig artfremden Teilchen ist natürlich von Fall zu Fall zu betrachten.

Bei den zuerst besprochenen Mineralien Steinsalz, Flußspat und Quarz, wohl auch noch anderen mit entsprechender Färbung, läßt sich die Frage allgemein behandeln. Hier ist nach den Versuchen von Doelter⁸⁾, Goldstein⁹⁾ u. a. m.¹⁰⁾ anzunehmen, daß der Einfluß radioaktiver Strahlung die Färbung veranlaßt. Es ist wohl zu denken, daß durch diese energetische Behandlung eine teilweise Aufspaltung von Molekülen stattfinden kann, soweit es die Beständigkeit des betreffenden Kristallgitters zuläßt. Bestärkt wird diese Annahme dadurch, daß sehr häufig, fast meistens radioaktive Erscheinungen in Verbindung mit diesen Mineralien auftreten. So zeigen in bezug auf Steinsalz sehr viele Solquellen diese Wirkung, die Barytausscheidungen aus diesen sind öfters radiumhaltig. Als Beispiel erwähne ich Bad Kreuznach und Münster am Stein. Bei Flußspat hat Mügge im Mineral selbst solche Verbindungen nachgewiesen. Bei Quarz führt häufig das Muttergestein radioaktive Mineralien, z. B. Orthit. Es ist aber auch möglich, daß bei der Entstehung des Minerals aus Lösungen diese solche Stoffe enthielten.

Zusammenfassend sei nochmals gesagt, daß die Farbe des blauen und violetten Steinsalzes nach zahlreichen Untersuchungen sicher auf der kolloiden Verteilung von metallischem Natrium beruht. Ganz ähnlich sind die Farben bei Flußspat, der metallisches Calcium enthalten dürfte, und bei Quarz, besonders Rauchquarz und Citrin zu denken, bei denen die Farbe durch elementares Silicium bedingt ist. Diese freien Elemente sind wohl sicher durch radioaktiven Einfluß während und nach der Bildung des Minerals durch Molekülaufspaltung freigemacht worden.

Allochromatische, kolloid gefärbte Mineralien vom Typus des Saphirs enthalten als färbendes Agens einen völlig molekülfremden Körper, der bei der Bildung des Kristalls in höchster Dispersion eingeschlossen wurde. Hier im besonderen Falle des Saphirs scheint zweifellos Titaneisen die entscheidende Rolle zu spielen. [A. 250.]

⁸⁾ N. J. 1910, S. 10; 1910, S. 165; 1911, S. 163; 1912, S. 11; 1913, S. 358; 1922, S. 143.

⁹⁾ Wiedemanns Ann. 54, 371 ff. [1895].

¹⁰⁾ Wiedemanns Ann. 59, 487 ff. [1896]; N. J. 1907, II, S. 170; 1906, II, S. 178.

Über die humifizierende Einwirkung von *Merulius lacrymans* auf Hölzer.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Huminkörper

von K. KÜRSCHNER.

Laboratorium der Lehrkanzel für organische, Agrikultur- und Nahrungsmittelchemie der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.

(Eingeg. 10. Aug. 1926.)

Über Ursache und Verlauf der Humifizierung verholzter Membranen kann heute noch nichts Sicheres ausgesagt werden. In Anbetracht des Umfanges und der Wichtigkeit dieser Destruktionsvorgänge, deren einzelne Abschnitte durch die allerdings sehr vage umschriebenen und schwankenden Begriffe *Vermoderung* (= unvollständiger Verwesung), *Verrotung* und *Kohlebildung*¹⁾ kurz gekennzeichnet werden mögen, erscheint es nicht überflüssig, die ersten, *rezenten* Veränderungen, wie sie das abgestorbene Pflanzenmaterial unter dem Einflusse unzweifelhaft biochemischer Prozesse durchmacht, des näheren zu untersuchen, namentlich da die Natur reichlich Gelegenheit zur Beschaffung von — allerdings nur — Gemischen solcher vorwiegend primär entstehender Abbauprodukte bietet, die gewissermaßen vor unseren Augen und ohne Mitwirkung höherer Temperaturen und tiefeingreifender Chemikalien — oft mit überraschender Schnelligkeit — gebildet werden.

Es ist solchermaßen zu erwarten, daß die „Moder“, wie sie sich unter Verlust der pflanzlichen Struktur durch den Einfluß aerober Bakterien in reichlichem Maße in unseren Wäldern bilden, nach Aufschluß über diesen ersten Umwandlungsprozeß der verholzten Membran werden geben können. Insbesondere scheinen jedoch verschiedene holzerstörende Pilze (Xylophagen) geeignet zu sein, zur Aufklärung des Baues der zunächst entstehenden Derivate „humin“-artiger Natur beizutragen; diese Pilze rufen im Holze Erscheinungen hervor, welche den mit Braunfärbung und Bildung zum Teil wasser- und alkalilöslicher (saurer?) Produkte einhergehenden, bei niedriger Temperatur und im sauren Substrat erfolgenden Vermoderungsvorgängen auch insofern ähnlich sind, als sie beide aller Wahrscheinlichkeit nach durch enzymatische Kräfte hervorgerufen, zu Körpern von huminartigem Bau führen²⁾.

Die verholzten Membranen werden durch die Holzpilze unter teilweisem Verschwinden der Cellulose³⁾ und aller Wahrscheinlichkeit nach auch auf Kosten der Ligninkörper (siehe später) humifiziert. Die Dauer einer solchen Zersetzung beträgt bei der optimalen Temperatur von etwa 20° bloß einige Monate. Wie das mikroskopische Bild zeigt, wird auch hier die Struktur der Pflanze durch die *vorzugsweise* (enzymatische) Auslaugung der

¹⁾ Vgl. K. Kürschner, „Zur Frage des Humifikationsvorganges“, Braunkohlen- und Brikettindustrie 1925; Nr. 40, 41, 42 u. 43.

²⁾ An älterer Literatur vgl. die ausgezeichneten, umfassenden Untersuchungen R. Hartigs, „Zersetzungserscheinungen des Holzes“, Berlin 1878; „Lehrbuch der Baumkrankheiten“, Berlin 1889, S. 16; „Wichtige Krankheiten der Walddölzer“, Berlin; „Der echte Hausschwamm“, Berlin 1885. Bereits damals schreibt Hartig die chemischen Änderungen der Hölzer fermentativen Einwirkungen der auf ihnen wuchernden Pilze zu. Vgl. diesbez. weiter: Hjort, Ztrbl. Physiol. 10, 192 [1896]; Bourquelot u. Hérissé, Compt. rend. Soc. Biol. Série IX, V, 804 (1893) usw.

³⁾ C. Wehmer, Ber. Dtsch. Botan. Ges. 32, 601 [1914]; B. 48, 130 [1915]; Bray u. Andrews, J. Ind. Eng. Chem. 14, 35 [1922] usw., über sonstige cellulosezerstörende Pilze vgl. van Ittersson, Ztrbl. Bakter. u. Parasitenk., II. Abt., Abt. 11, 689 [1904].