Die Suche nach dem „Neuen Kernschwarz“

Bericht über den Stand der Bonner Versuche

1. Zielsetzung

Die Kernschwarz-Färbung ist eine über 130 Jahre alte Methode, die wegen der schwierigen Beschaffung des Farbstoffes und dessen rätselhafter Zusammensetzung in Vergessenheit geraten ist. Wegen der als hervorragend geltenden Färbeergebnisse wollen wir das Verfahren wiederbeleben.

Das gewünschte Resultat der Kernschwarz-Färbung hat Thaler 1931 gut beschrieben: „Die Färbung ist sehr scharf und betrifft nur die unverholzten Zellwände, die auch bei intensiver Beleuchtung sich wie mit Tusche gezeichnet abheben. Der Farbstoff vergreift sich also nicht, wie andere, auch an den schwachverholzten Membranen.“ (1)

Als Gegenfärbung der verholzten Teile eignen sich viele Farbstoffe, Thaler empfiehlt Chrysoidin: „ Es entsteht so ein außerordentlich schöner Kontrast von Tiefschwarz gegen ein leuchtendes Goldgelb.“

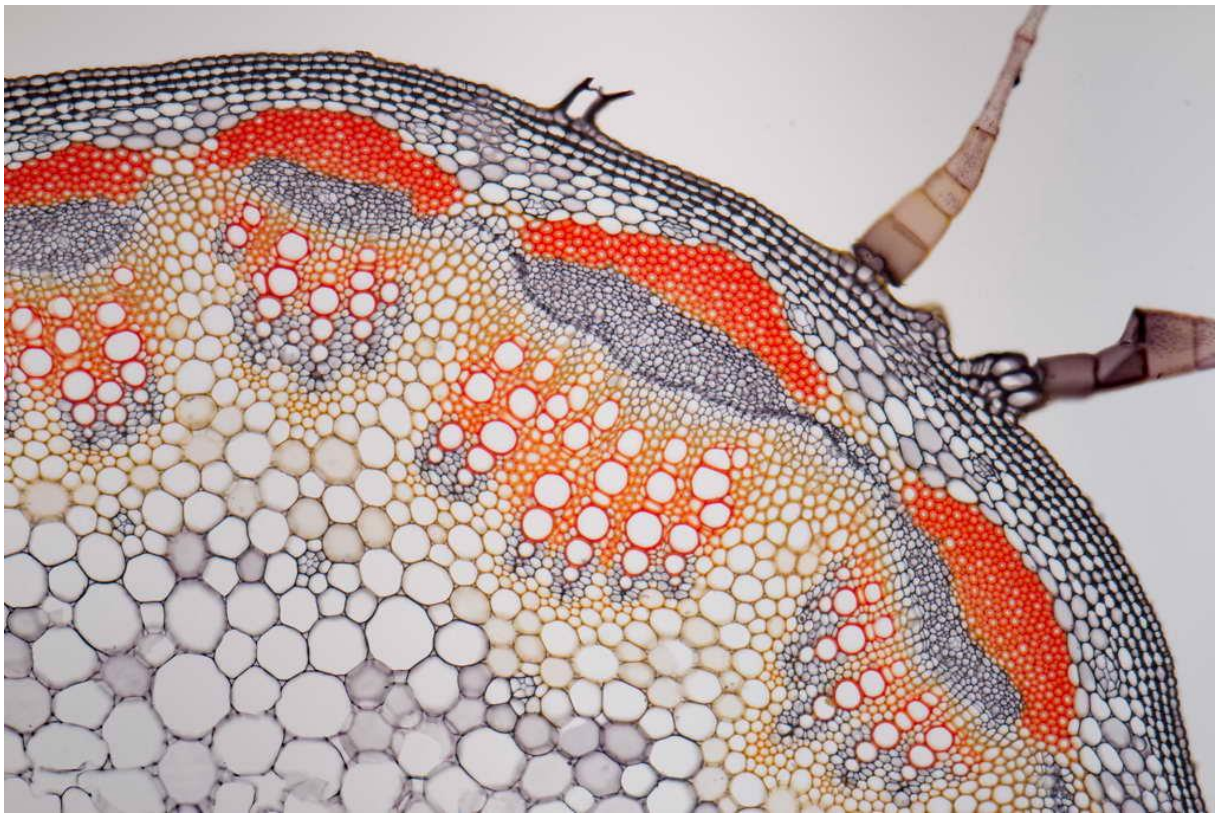


Bild 1: Ambrosia, Chroma-Kernschwarz-Färbung, Gegenfärbung Chrysoidin. Präparat und Foto Rolf-Dieter Müller, siehe MKB-Webseite

Für den praktischen Gebrauch sollten zur Herstellung gut erhältliche, reine Chemikalien verwendet werden. Die Methode muß gut reproduzierbar sein und stabile, dauerhafte Färbungen liefern, die idealerweise auch haltbare Dauerpräparate ergeben.

2. Kernschwarz - die Geschichte

Kernschwarz wurde erstmals 1887 von Gustav Platner vorgestellt. Von ihm stammt auch der Name „Kernschwarz“ (2), wegen der Verwendung zur Kernfärbung[1]. Er beschreibt es als schwarzen, in gelöster Form in den Handel kommender Farbstoff, der aus Russland von der Leipziger Firma Dr. Grübler importiert wird. Der Farbstoff sei nach Grüblers Angabe eine Metallbase, gebunden an eine Säure organischer Natur. Wie spätere Autoren nutzt Platner den Farbstoff zur Kernfärbung in histologischen Präparaten; er hebt besonders hervor, daß er sich „für solche Präparate sehr eignet, die später photographirt werden sollen“.

Pfeiffer von Wellheim hat wohl 1896 als erster das Kernschwarz für botanische Zwecke verwendet (3).
Im Strasburger von 1902 (4) erscheint dann Kernschwarz schon im Lehrbuch, empfohlen für botanische Färbungen, für Kern- und Membranfärbungen (Methodenregister, S. 692).

Im Jahre 1909 veröffentlichte P. Mayer eine Untersuchung „Zur Färbung des Glykogens“ (5), in dem er den Farbstoff zur Kernfärbung für gänzlich unbrauchbar hielt. Mayer suchte schon damals nach einem Ersatz für Kernschwarz. Er fand in einer 1908 von Silbermann und Ozorovitz (6) veröffentlichte Methode zur „*Gewinnung des ammoniumoxyferrigallusauren Ammoniums*“ einen nach Modifikationen brauchbaren Stoff. Grübler & Hollborn haben nach seinem Rezept den Farbstoff als Pulver hergestellt und vertrieben, Herstellungsvorschrift siehe Abschnitt 6. Mayer beschreibt ausschließlich die Glykogenfärbung, mit gutem Erfolg auch an aufgeklebten Paraffinschnitten.

Kisser berichtet 1926 über „Kernschwarz und seine Anwendungsmöglichkeiten für botanische Zwecke“ (7) und im selben Band über „ein neues Kernschwarz-Präparat und die Multikolor-Solution von Hollborn“ (8). Über die chemische Natur dieses Farbstoffes rätselt auch er. Hollborn selbst hat unter Bezug auf (8) für sein „Kernschwarz „H“ sicc.“ 1935 nur ein Färberezept für botanische und histologische Präparate angegeben, aber die Zu-

[1] Die Firma Kremer Pigmente vertreibt ein Pigment „Kernschwarz“; das besteht jedoch aus pulverisierter Kohle aus Kirsch- u.a. Kernen.

sammensetzung bleibt geheim (9). Über dieses Produkt schreibt auch H. Thaler im Mikrokosmos 1931 in den Kurzmitteilungen (1), daß die Firma Hollborn in Leipzig eine neue Kernschwarz-Sorte unter dem Namen Kernschwarz H in den Handel gebracht habe. Er hält den Farbstoff für hervorragend geeignet zur Färbung unverholzter Zellwände. Die Zusammensetzung ist weiterhin unbekannt.

Schömmer gibt in seinem „Kryptogamen-Praktikum“ (10) in § 197 eine Vorschrift zur Färbung unverholzter Zellwände und Kernen an, die sich schwarz bis blau färben lassen, mit Kernschwarz als „Eisentinte von nicht näher bekanntgegebener Zusammensetzung“. In § 177 beschreibt Schömmer die Färbung nach Pfeiffer v. Wellheim, eine zweistufige Färbung mit vorheriger Eisenbeizung und anschließender Gallussäure-Behandlung, in §198 desgl. mit Tannin statt Gallussäure.

3. Kernschwarz - die unbekannte Zusammensetzung

Seit über 100 Jahren wird über die Zusammensetzung von Kernschwarz gerätselt, ohne jemals hinter das Geheimnis zu kommen.
Hollborn lieferte den Farbstoff in Lösung und als „schwärzliches, krümeliges Pulver“, nach Kissers Beschreibung (7) im mikroskopischen Bild aus farblosen, zitronengelben und leuchtend orangeroten Partikeln bestehend, also ein Gemisch verschiedener Komponenten. Das Präparat löste sich nur unvollkommen in Wasser unter schwacher Färbung; erst das Zerreiben der Masse mit wenig destilliertem Wasser brachte nach Filtration eine tief dunkle, klare Lösung. Der Filterrückstand erwies sich als unbrauchbar.
Die Lösung zersetzte sich beim Kochen und beim langsamen Eintrocknen an der Luft und ist danach nicht mehr verwendbar. Dagegen ist bemerkenswert, daß die Kernschwarz-„H“-Lösung von Hollborn durch Eintrag des Pulvers in heißes destillierten Wasser hergestellt wurde (9), ein Widerspruch zu obiger Feststellung.

Kisser (7) wies in der käuflichen Hollborn-Lösung einen Schwefelsäure-Anteil nach, vermutete eine Eisen-Gerbstoff-Verbindung, wie auch schon Mayer (5). Mayers eigene Methode basierend auf Eisenchlorid und Gallussäure scheint dem Original jedenfalls nach seiner eigenen Einschätzung sehr nahe.

Sowohl die beschriebenen physikalischen und chemischen Eigenschaften als auch die tiefschwarze Farbe deuten auf eine Eisen-Gallussäure-Verbindung hin. Unsere weiteren Untersuchungen gingen also in Richtung Galläpfel-Tinten.

4. Eisengallustinten

Tinten auf der Basis von Eisensalzen und Gallussäure oder Tannin sind seit der Antike nachweisbar. Im frühen Mittelalter haben sich diese Tinten gegenüber den Rußtinten durchgesetzt. Sie bekamen im 19. Jahrhundert Konkurrenz durch Farbstofftinten, sind aber bis heute im Gebrauch. Sie zeichnen sich durch tiefschwarze Färbung und Dokumentenechtheit aus (11).

Wegen des Gehaltes an Säure (Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure) oder einem Überschuß an Eisensalzen in den alten Tinten neigen sie zum Tintenfraß unter Zerstörung von Tinte und Papier; aufgrund der enormen Bedeutung für die Konservierung alter Schriften ist deshalb die Chemie der Gallustinten gut untersucht, aber bis heute Objekt weiterer Forschung (12), (13), (14).

Tintenrezepte:

Galläpfeltinte (13)

8 Galläpfelpulver, 4 Kampeschholzspäne mit 200 Wasser, eine Stunde gekocht, filtriert, in der Flüssigkeit mit 4 Eisenvitriol, 1 Kupfervitriol, 3 arabischem Gummi, 1 Zucker gelöst.

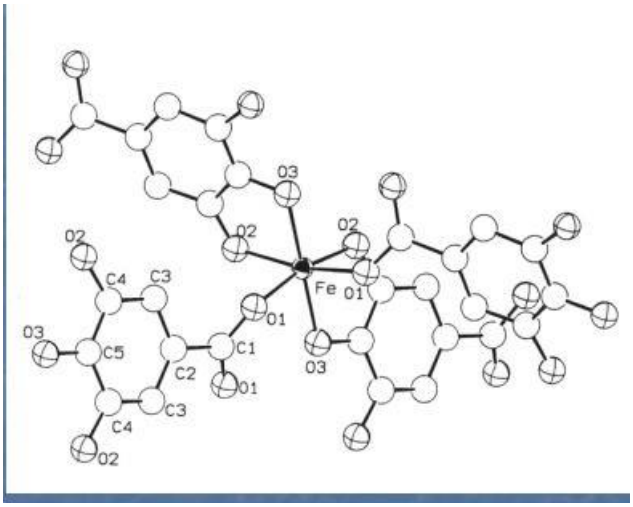
„Eisenvitriol“ ist im wesentlichen Eisen(II)sulfat; das arabische Gummi (bzw. Harze, Polysaccharide in anderen Rezepturen) dient als Bindemittel, als Stabilisator der Pigmentdispersion (11) und zur Einstellung der Viskosität. Kampescheholz (Blauholz) macht als Primärfarbstoff die Schrift sichtbar, bis sich der schwarze Eisenkomplex gebildet hat. Oft wird auch Salz- oder Essigsäure zugesetzt.

Weitere Rezepturen siehe Rouchon 2011 (14).

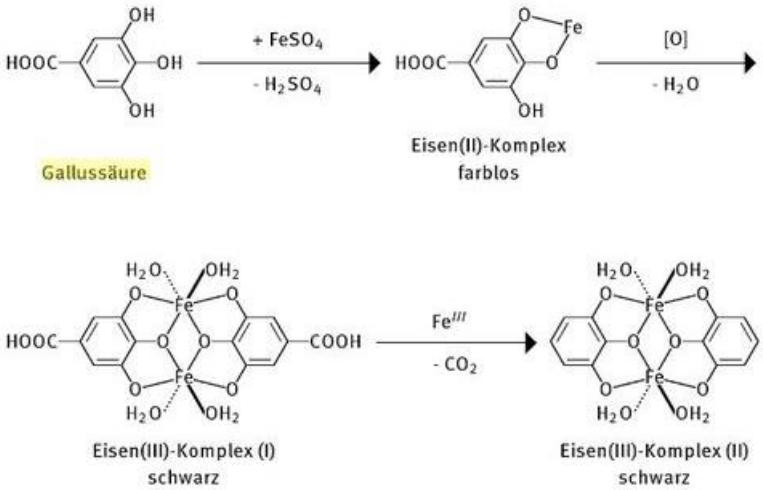
Tinten dieser Art sind grundsätzlich unbrauchbar für die Mikroskopie. Der (meist unbekannte) Primärfarbstoff färbt das Präparat in unerwünschter Weise. Gummi arabicum und andere Zusätze stören, ganz zu schweigen von der unbekannten Zusammensetzung, die sich im Laufe der Zeit auch noch ändern kann (vgl. Wikipedia-Artikel Eisengallustinte).

5. Chemie der Gallussäure/Eisen-Verbindungen

In den 1920er Jahren haben Zetsche et al. wesentliche Arbeiten zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus geleistet (15), (16) . Die Kristallstruktur des eigentlichen Farbstoffs wurde 1990 im Bonner Institut für Anorganische Chemie von Wunderlich, Weber und Bergerhoff röntgenographisch bestimmt[2] (14):



Eine neuere Arbeit von Krekel 1999 (15) schlug folgenden Mechanismus vor:
aus Eisen(II)-ionen mit Gallussäure entsteht in einem zweistufigen Prozeß zunächst ein farbloser Eisen(II)-Gallat-Komplex (I), aus dem sich durch Oxidation des Eisen(II) mit Luftsauerstoff zu Eisen(III) der schwarze Komplex(II) bildet:



(entnommen aus Klöckl, S. 573 (11)). Die Struktur von (II) wurde durch Wunderlich widerlegt, s.o. - worüber in der Literatur allerdings noch gestritten wird.

[2] …was das Mikroskopische Kollegium Bonn natürlich besonders freut!

Daraus folgt, daß stöchiometrische Mengen an Eisen und Gallussäure eingesetzt werden müssen.
Wunderlich hat den Komplex (II) auch direkt aus Eisen(III)-Lösungen erhalten. Wenn ursprünglich Eisen(II)salze verwendet wurden, ist das möglicherweise historisch bedingt: es gab im Mittelalter keine andere Eisenquelle als das „Vitriol“, ein Eisen(II)sulfat mit allerlei Verunreinigungen.
Der Säurezusatz zur Tinte verhindert die vorzeitige Bildung des Schwarzpigmentes während Zubereitung und Aufbewahrung. Die Umwandlung von Eisen(II)- in Eisen(III)-Ionen wird durch Säure blockiert und findet erst durch den Luftsauerstoff statt (11).
Oberhalb pH 7 wird die Gallussäure offensichtlich durch Bildung eines polymeren, unlöslichen Eisenkomplexes stabilisiert (14). Wenn nicht schon von Anfang an eine kolloidale Lösung entsteht, so fällt in solchen Lösungen nach einiger Zeit ein schwarzer Niederschlag aus, der sich bei mikroskopischen Färbungen als sehr störend erwiesen hat.

Außerdem finden an der Luft Abbaureaktionen der Gallussäure (Decarboxylierung) statt, so daß der gesamte Mechanismus der Farbstoffbildung recht unübersichtlich ist.

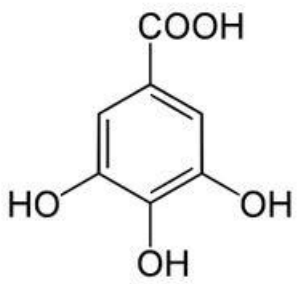
6. Mögliche Lösungsansätze

Vier Ansätze wurden verfolgt:

- Kernschwarz wird als fertige Lösung von der Firma Chroma-Waldeck vertrieben. Die Ergebnisse sind recht gut, wie Rolf-Dieter Müllers Bilder zeigen (vgl. z.B. Bild 3 auf der MKB-Webseite, Kernschwarz in Kombination mit Chrysoidin). Wir wissen jedoch, daß das Chroma-Produkt nicht auf der originalen Kernschwarz-Rezeptur beruht; die Lösung erhält zusätzlich einen organischen Farbstoff (11). Außerdem liefert Chroma nicht an Privatpersonen.
- Der alkalische Ansatz nach Mayers vereinfachtem Verfahren.
- Saurer Ansatz mit Essigsäure (wurde noch nicht verfolgt). Säure ist nach obigen Ausführungen auch nicht zwingend erforderlich.
- Farbbildung mit Gallussäure oder Tannin nach vorheriger Beizung mit Eisen(III)-Lösung.

6.1 Die Grundstoffe Gallussäure, Tannin und Eisensalze

Gallussäure:



3,4,5-Trihydroxybenzoesäure

Eigenschaften (aus Römpp):

$C_7H_6O_5$, M_r 170,12, Nadeln mit 1 Mol Kristallwasser, Schmp. 253 °C (Zers.), lichtempfindlich, wenig lösl. in kaltem, leicht lösl. in warmem Wasser, Alkohol, Aceton und Glycerol, prakt. unlösl. in Benzol, Chloroform und Petrolether. G. bildet blauschwarze Niederschläge mit Eisen-Salzen (Eisengallustinten). Alkalisalze von G. werden leicht von Sauerstoff unter Braunfärbung oxidiert. (16)

Löslichkeit in Wasser: 11,9 g/l bei 20 °C (16)

Tannin:

Das sogenannte *Tannin* (Gallusgerbsäure, Gerbsäure, Tanninsäure) bildet ein amorphes Pulver oder glänzende, kaum gefärbte, lockere Massen (Dichte 1,35) von schwachem, eigenartigem Geruch und zusammenziehendem Geschmack (vergleiche Adstringenzien), das in 1 Teil Wasser (kolloidale Lösung, saure Reaktion) oder 2 Teilen Alkohol und in Glycerol leicht löslich, in Benzol, Chloroform und Ether unlöslich ist. Beim Erhitzen tritt Bräunung, bei ca. 210 °C Zersetzung in Pyrogallol und Kohlendioxid ein. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbersalz-Lösung werden reduziert. Wässrige Tannin-Lösungen geben mit Eisenchlorid-Lösungen blauschwarze, tintenartige Niederschläge (vergleiche Eisengallustinte), die bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gelbbraun werden. Auch andere Schwermetalle werden als unlösliche Chelate gefällt. (18)

Tannin als Alternative zu Gallussäure hat R.D. Müller ausprobiert, Ergebnis noch offen.

6.2 Literaturvorschriften und eigene Versuche

6.2.1 Mayers Vorschrift (5) sei hier im Original zitiert: „7,5 g kristallisiertes Eisenchlorid und 7,0 g kristallisierte Gallussäure werden unter Erhitzen in 100 ml Wasser gelöst und nach dem Erkalten 15 ml konz. Ammoniaklösung[3] hinzugegeben. Hierbei fällt zunächst die neue Verbindung ganz aus, löst sich aber im Überschuß des Ammoniaks wieder auf. Man filtriert, setzt 140 ml 90-%igen Alkohol zu, filtriert den Niederschlag und wäscht diesen erst mit ca. 50%igem, zuletzt mit 90% Alkohol aus und trocknet. Das Pulver ist in kaltem Wasser leicht löslich, in 50% Alkohol zu weniger als 2%“. Mayer empfiehlt, 1 g der festen Substanz zunächst in Wasser zu lösen, dann 30 ml 90% Alkohol zuzufügen und

[3] Ammoniaklösung: „Ammoniakwasser“, Salmiakgeist, konz., 25-32 % Ammoniak (nicht die Plörre aus dem Baumarkt mit <9%)!

nach längerem Stehenlassen entweder zu filtrieren oder vom Bodensatz abzugießen. Dieses Pulver wurde wie in Abschnitt 2 erwähnt von Grübler & Hollborn vertrieben.

6.2.2 Mayer schlägt zur Selbstherstellung ein vereinfachtes Verfahren vor: „0,7 g Gallussäure werden in 5 ml Wasser gelöst, dazu setzt man erst 1,5 g *Liquor ferri sesquichlorati* (48,4 g Eisen(III)chlorid in 100 ml Wasser) oder gleich 0,7 g festes Eisenchlorid, dann nach sorgfältigem Mischen 1 ml Ammoniak zu und füllt zuletzt mit 50-prozentigem Alkohol bis auf 100 ml auf.“ Ammoniak muß im Überschuß vorhanden sein (Prüfung mit feuchtem Indikatorpapier über der Lösung). Filtration sei unnötig, abgießen vom Bodensatz reiche aus.

Im Versuch zeigte sich, daß dieses Rezept nicht funktioniert. Die Gallussäure löst sich schwer in kaltem Wasser, die Mischung muß auf etwa 70 °C erhitzt werden. Nach Zugabe von Ammoniumhydroxydlösung entsteht sofort der dunkelblaue Farbkomplex, allerdings bildet sich etwas Bodensatz. Die Lösung ist in der verschlossenen Flasche stabil, hat in großer Verdünnung den Farbton „Pflaume“ und zeigt ein Absorptionsspektrum wie erwartet, mit einem Absorptionsmaximum bei 530 nm und zum Roten hin höhere Transmission:

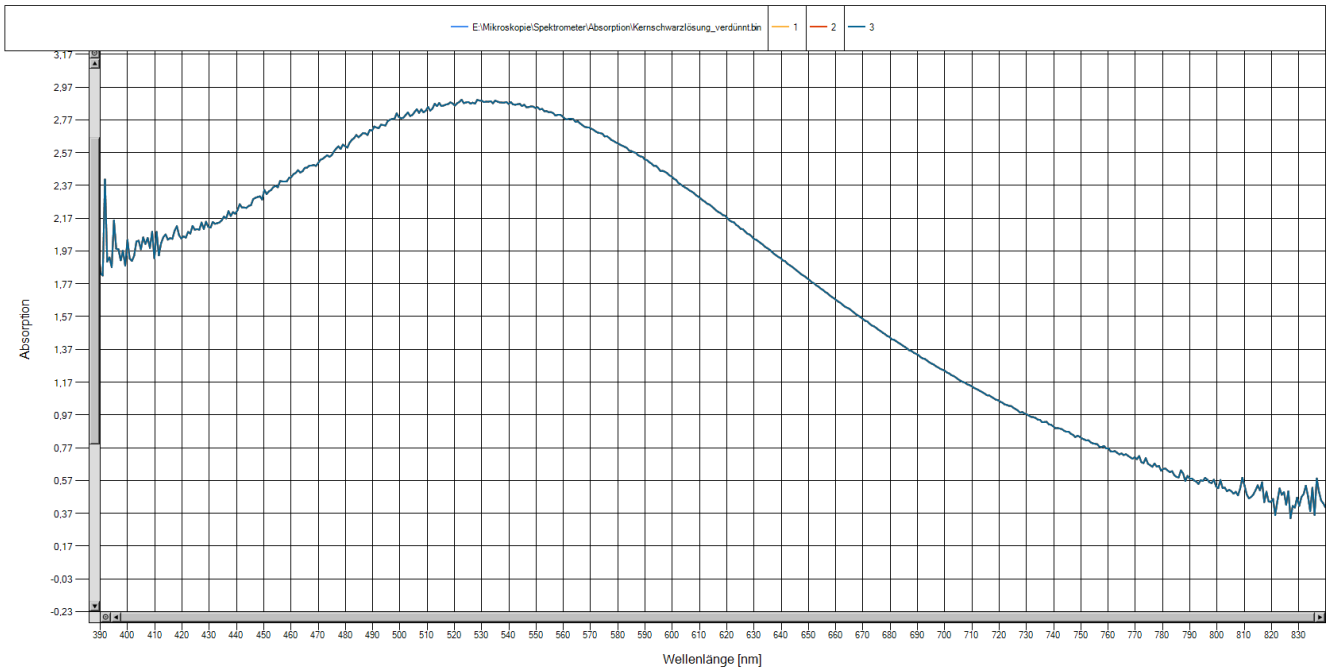


Bild 2: Absorptionsspektrum 390 bis 840 nm

Leider ist es mir nicht gelungen, damit Pflanzenschnitte anzufärben. Bei längerer Färbedauer (24 h) bildet sich ein störender Niederschlag aus kleinen schwarzen Kügelchen, es

gelingt aber nicht, irgendwelche Strukturen anzufärben, auch Papierfasern nehmen die Farbe nicht an.

Auffallend an Mayers Vorschrift ist, daß im Alkalischen gearbeitet wird; dem widersprechen Beobachtungen von Kisser (7), der Schwefelsäure bzw. Sulfat nachgewiesen hat, und der deutliche Geruch nach Säure - speziell Holzessig - an Präparaten von Chroma, die Rolf-Dieter Müller (pers. Mitt.) wahrgenommen hat.

6.2.3 Zweistufiges Verfahren mit Eisenbeize

Weil alle Versuche mit „Eisengallus-Tinte“ als Farbstoff fehlgeschlagen sind, haben wir das zweistufige Beizenverfahren ausprobiert. Die Vorschriften für die Beizenverfahren sind zahlreich, beruhen aber immer auf demselben Prinzip: Durchtränkung des Präparates mit Gallussäure oder Tannin, anschließend Bildung des Farbkomplexes mit Eisen(III)-Lösung. Auch die umgekehrte Reihenfolge ist möglich.

Schömmer hat im „Kryptogamenpraktikum“ § 177 die Eisenbeizefärbungen nach Pfeiffer v. Wellheim beschrieben, ursprünglich für Algen vorgesehen:
„Zuerst wird mit einer Eisenlösung (Eisen(III)chlorid in 96% Alkohol, bei Raumtemperatur gesättigt), Dauer 24 Stunden. Anschließend mit 96% Alkohol auswaschen, bis die gelbe Färbung verschwunden ist (4-8 Wechsel).
Anschließend wird mit Gallussäure (konz. Lösung in 96% Alkohol) gefärbt“.

Für meristematische Gewebe empfiehlt Gerlach (24) die folgende Methode:
Lösung A: 1 g Gerbsäure (Tannin) wird in 100 ml Wasser mit etwas Thymol (zur Konservierung) gelöst.
Lösung B: 3 g Eisen(III)chlorid in 100 ml Wasser.
Schnitte aus dest. Wasser für 10 min in Lösung A übertragen, dann gründlich mit Leitungswasser spülen und für 3 bis 5 min in Lösung B, bis die meristematischen Zellwände tief blauschwarz erscheinen. Bei zu schwacher Färbung werden Schritte 1 und 2 wiederholt.

Die letzte mir bekannte Veröffentlichung über die Eisen/Tannin-Methode stammt von H. Clémencon, der 2019 über Färbungen für gelatinöse Pilzgeflechte berichtete (25).

Bei einem Handschnitt (Querschnitt durch einen Ausläufer von *Ranunculus repens*) wurde nach einem Fehlschlag mit obiger Methode in umgekehrter Reihenfolge vorgegangen, also zuerst Beize in Eisen(III)-Lösung, dann Reaktion mit gesättigter Gallussäure-Lösung in Wasser. Das Ergebnis zeigt Bild 3; die Zellwände sind kräftig gefärbt, verholzte Teile sind blasser. Nach Entwässern wurde in Euparal eingedeckt. Die Zellwände sehen danach etwas heller aus, wie schon Gerlach bemerkt hat. Die Intensität der Färbung läßt sich durch die Verweildauer in der Eisenlösung steuern.
Leider blieben auch Fehlschläge nicht aus, ein Paraffinschnitt ließ sich überhaupt nicht anfärben.

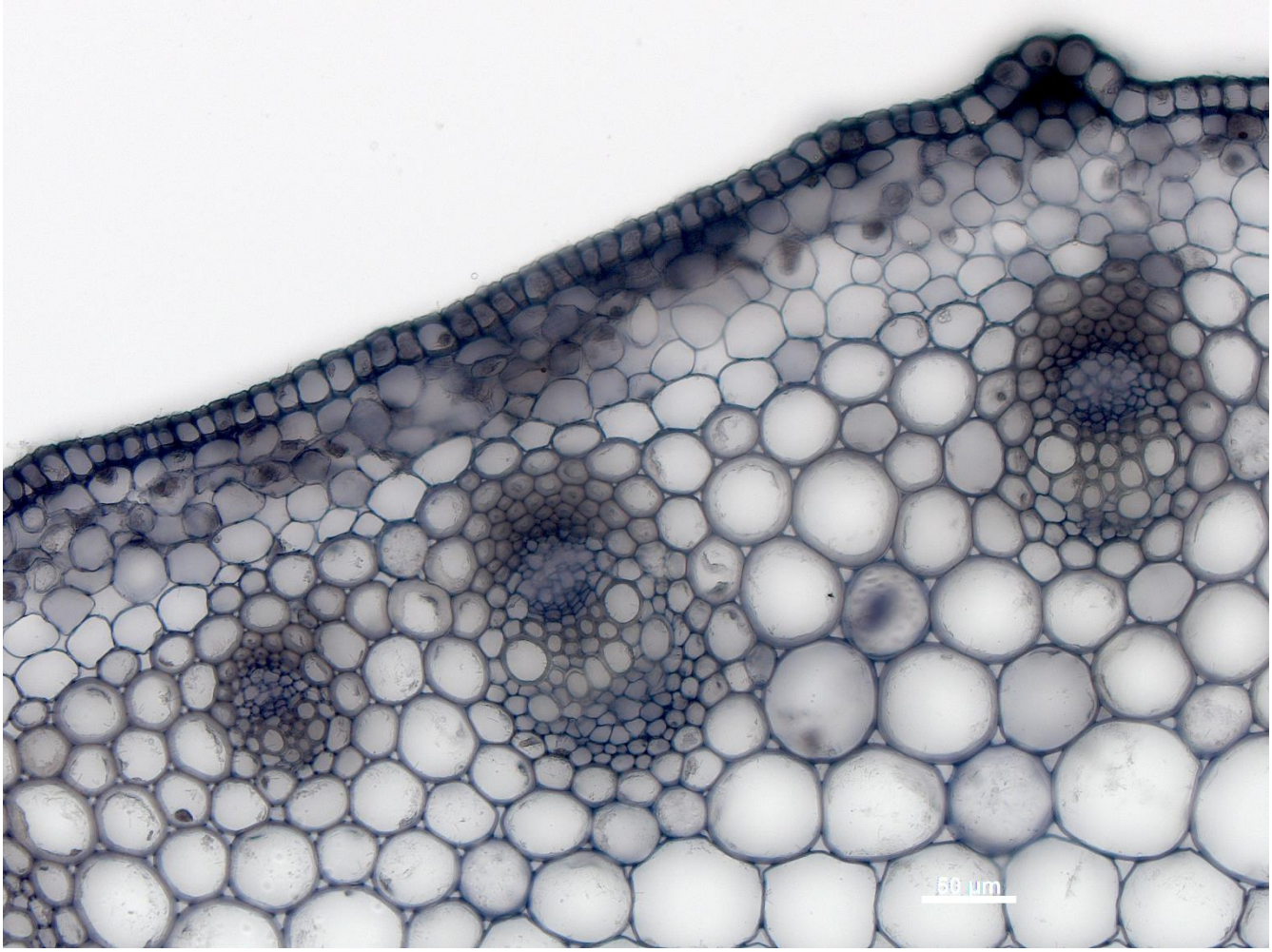


Bild 3: Handschnitt nach Eisenbeize und Gallussäure-Färbung; in Wasser

Die nötigen Chemikalien Eisen(III)chlorid und Gallussäure bzw. Tannin sind gut erhältlich und als natürlich vorkommende Stoffe harmlos. Die Entsorgung alter Lösungen kann deshalb über die Abwasserleitung erfolgen.

Bild 4: Galle auf Lorbeer, Querschnitt, Paraffin 15 µm, Färbung wie Bild 3

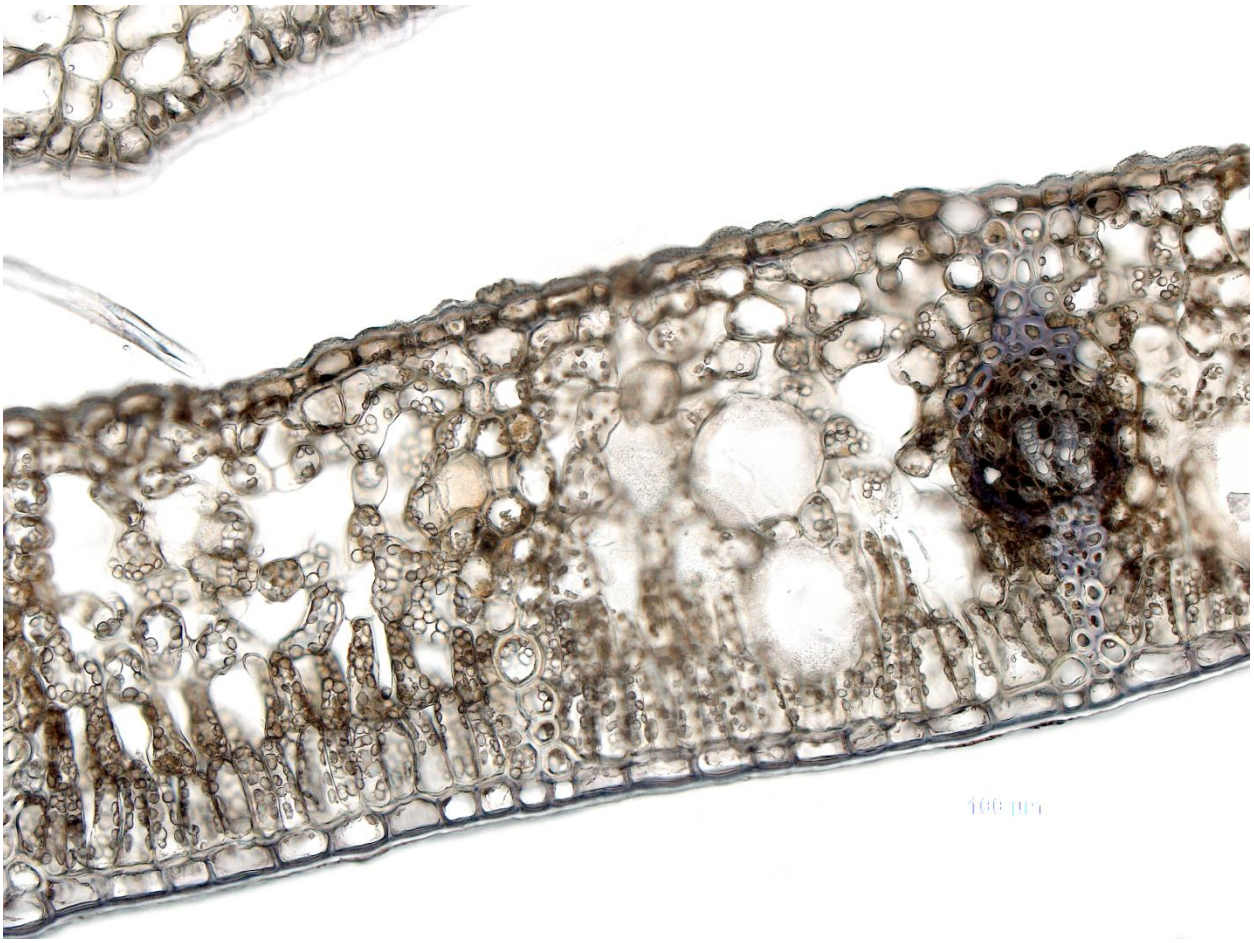


Bild 5, Lorbeer aus Bild 4, Blattquerschnitt, Paraffin, 15 µm, Färbung wie Bild 3, in Wasser

7 Zusammenfassung

Von Anfang an war die Zusammensetzung des Kernschwarz unbekannt, und Versuche diese zu ergründen begannen schon in den 1920er Jahren - jedoch ohne Ergebnis.

Damals vorgeschlagenen Ersatzmethoden erwiesen sich bei uns als nicht reproduzierbar bzw. brachten unbefriedigende Ergebnisse.

Vom zur Zeit käuflichen Kernschwarz wissen wir, daß es nicht der ursprünglichen Zusammensetzung entspricht und ein Ersatzprodukt mit ähnlichen - aber sehr brauchbaren - Eigenschaften ist.

Als gut anwendbar sich nur die zweitstufigen Beizenverfahren erwiesen, wobei mit Eisen(III)lösungen vorbehandelt wird und anschließend mit Gallussäure- oder Tanninlösungen gefärbt wird (bzw. in umgekehrter Reihenfolge).

8 Literatur

1. **Thaler, Helmut.** Kernschwarz H. *Mikrokosmos.* 1931/1932, Bde. 25, Seite 88.
2. **Platner, Gustav.** Mittheilungen zur histologischen Technik; A) Ein neues Färbungsmittel. *Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie.* 1887, Bde. Band IV, 1887, S. 349-351.
3. **Pfeiffer von Wellheim, F.** Weitere Mitteilungen über Thorea ramosissima BORY. *Österr. Botan. Zeitschr.* 1896, Bd. 46, S. 315. zitiert nach Kisser 1926.
4. **Strasburger, E.** *Das Botanische Praktikum.* Jena : Gustav Fischer , 1902.
5. **Mayer, P.** Zur Färbung des Glykogens. *Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie.* 1909, Bde. XXVI, Heft 4, S. 518 ff.
6. **Silbermann, T. und Ozorovitz, N.** Bull. Soc. Sc. Bucarest . 1908, Bde. XVII, p. 43-57, (zitiert nach P. Mayer (3)).
7. **Kisser, Josef.** Über Kernschwarz und seine Anwendungsmöglichkeiten für botanische Zwecke. *Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie.* 1926, Bd. 43, S. 116-117.
8. —. Über ein neues Kernschwarz-Präparat und die Multikolor-Solution von Hollborn. *Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie.* 1926, Bde. 43, s. 502-504.
9. **Hollborn, K.** Kleine Originalmitt., ohne Titel. *Zeitschr. für wiss. Mikroskopie.* 1935, Bd. 52, S. 213.
10. **Schömmer, Franz.** *Kryptogamen-Praktikum.* Stuttgart : Kosmos Franckh'sche Verlagshandlung, 1949.
11. **Klöckl, Ingo.** *Chemie der Farbmittel. 2. In der Malerei.* s.l. : De Gruyter, 2015. S. 549-620.
12. **Maitland, Crystal.** Where Art and Fine Art Conservation Meet: Applying Iron Gall Ink Antioxidant and Deacidification Treatments to Corrosive Coppe Water Colors. *The Book and Paper Group Annual.* 2009, Bd. 37, S. 37ff.
13. **Ponce, A. et al.** Elucidation of the Fe(III) Gallate Structure in Historical Iron Gall Ink. *Analytical Chemistry.* 2016, Bd. 88, S. 5152-5158.
14. **Rouchon, Veronique et al.** Room-Temperature Study of Iron Gall Ink Impregnated Paper. *Analytical Chemistry.* 2011, Bd. 83, S. 2589-2597.
15. **Bersch, Josef.** Stichwort Galläpfeltinte. *Chemisch-technisches Lexikon.* Wien und Leipzig : s.n., 1908, S. 234.
16. **Zetsche, F., et al., et al.** *Liebigs Ann. Chem.* 1924, Bd. 435, S. 233.
17. **Zetsche, F. und Loosli, A.** *Liebigs Ann. Chem.* 1926, Bd. 445, S. 283.
18. **Wunderlich, C.H., Weber, R. und Bergerhoff, G.** Über Eisengallustinte. *Z.anorg. allg. Chem.* 1991, S. 371-376.
19. **Krekel, C.** Chmeistry of historical gall inks: understanding the chemistry of writing inks used to prepare historical documents. *Internat. J. of Forensic Document Examiners.* 1999, Bd. 5, S. 54-58. Quelle z.Zt. unzugänglich.Zitiert nach Klöckl und Maitland.
20. pers. Mitt. Fa. Chroma 14.12.2020.
21. https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-07-00113. [Online] [Zitat vom: 14. 12 2020.]
22. https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/149-91-7. [Online] [Zitat vom: 14. 12 2020.]
23. https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-20-00202?searchterm=tannin. [Online] [Zitat vom: 14. 12 2020.]
24. **Gerlach, D.** *Botanische Mikrotechnik.* Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 1969. S. 247-250.

25. **Clémencon, H.** Färbungen für gelatinöse Pilzgeflechte - 1. Die Tannin-Eisen-Rektion und davon abgeleitete Methoden. *Mikroskopie-Journal.* 3, 2019, Bd. 6, S. 136-141.
26. **Sannes, P.L., Katsuyama, T. und Spicer, S.S.** Tannic acid-metal salt sequences for light and electron microscopic localization of complex carbohydrates. *Histochem. Cytochem.* 1978, Bd. 26, 1, S. 55-61.

Fast alle Literaturstellen sind in elektronischer Form vom Autor erhältlich.

Autor: Dr. Horst Wörmann

Bornheim, im Dezember 2020

Meine Artikel werden grundsätzlich nicht gegendert.