Kolloidchemie und Ultramarin.

Von Laurenz Bock.

(Eingegangen am 24. Mai 1916.)

Unter der Kolloidchemie des Ultramarins verstand man bisher die Untersuchungen über das färbende Prinzip dieses Farbstoffes. L. Wöhler, R. Abegg, W. Biltz, Wo. Ostwald, J. Hofmann, P. Rohland usw. haben versucht, kolloiden Schwefel oder eine Adsorptionsverbindung desselben als die Ursache der Färbung festzustellen. Besonders tritt Wo. Ostwald für die Auffassung ein, daß gerade kolloider Schwefel als farbengebendes Prinzip aufzufassen ist ¹⁾. Wie weit dieser Teil der Kolloidchemie des Ultramarins zutrifft, soll hier nicht näher erörtert werden.

In den folgenden Ausführungen soll gezeigt werden, daß das Ultramarinproblem auch noch andere, bisher nicht beachtete, kolloidchemische Seiten enthält, nämlich die Aenderungen, welche das fertige Ultramarin erleidet, je nach der Feinheit der Mahlung und den sonstigen Verschiedenheiten der Behandlung.

Paul Rohland sagt in seiner Abhandlung „Die Konstitution des Ultramarins“ ²⁾, daß sich im Ultramarinbrande kolloid veranlagte Silikate gebildet haben, ähnlich wie bei der Bildung der Trasse und Puzzeolane auf natürlichem Wege durch vulkanische Hitze oder bei der Bildung des Portlandzements auf künstlichem Wege.

Wenn man fertig gebranntes und durch sorgfältige Waschung von Salzen befreites Rohultramarinblau auf Naßmahlgängen längere Zeit (12—24 Stunden und manchmal noch länger) mahlt und die Farbe dann einem Schlammprozeß unterzieht, so erhält man nach mehrtägigem bis wochenlangem Abschlännen eine weiter nicht absetzende blaue Flüssigkeit, die den Anschein einer wirklichen Lösung hat, und die auch ohne Rückstand durch Filtrierpapier geht. Das Ultramarin ist dann in den kolloiden Lösungszustand übergegangen. Wird der beim Schlännen entstandene Satz von neuem einem Mahlprozeß unterworfen, so bildet sich weiter kolloides Blau. Gibt man in diese blaue, nicht weiter absetzende Flüssigkeit eine kleine Menge eines Erdalkalisalzes (Chlorkalzium, Kalziumsulfat, Chlormagnesium, Magnesiumsulfat), so tritt Fällung ein; die koagulierte

Farbe filtrierte sich wasserklar ab und ist als Ultramarin gel nun für solche Fälle praktisch verwendbar, wo das Ultramarinsol Störungen hervorrufen würde, was sich besonders bei der Verwendung von Ultramarin als lithographische Farbe zeigt, weshalb Ultramarinblau vielfach im Rufe steht, eine schlechte Druckfarbe zu sein. Das so niedergeschlagene Ultramarin kann nur durch lange andauerndes Waschen wieder in den kolloiden Lösungszustand übergeführt werden.

Soll das kolloide Ultramarin als Ultramarinsol abgeschieden werden, so geschieht das in Zentrifugen. Nach dem Zentrifugieren enthält die ablaufende Flüssigkeit auch noch immer kolloid gelöstes Ultramarin, das mit Chlorkalzium niedergeschlagen wird. Dieses zuletzt niedergeschlagene Blau ist weniger rein im Tone und auch farbschwächer infolge eines Tonerde-Kieselsäureüberschusses und seines Gehaltes an kolloidem Schwefel.

Das in der Zentrifuge gewonnene Blau aber ist das reinste und körperlich feinste Blau, das sich überhaupt darstellen läßt. Auch nach dem Trocknen läßt sich diese Farbe immer wieder mit Wasser in den kolloiden Lösungszustand überführen, der durch Erdalkalisalz sich wieder aufheben läßt.

Im Fabrikbetriebe wird meistens nur das kiesel- und zugleich schwefelreiche Ultramarinblau der Zusammensetzung:

auf vorbeschriebene Weise behandelt, da es sich als vollkommen durchgebildetes Ultramarin durch eine große Farbkraft auszeichnet. Die meisten schwefelärmeren Blausorten eignen sich weniger zu dieser Behandlung, und das kieselsäure- und schwefelarme Ultramarin grün überhaupt nicht. Letztere Sorten können eine langandauernde Naßmahlung schon deshalb nicht vertragen, weil sie mehr durch Oberflächenreaktion entstandene Farbkörper sind, die ihr brillantes Äußere nur bei kurzer Mahldauer behalten; schon beim Verreiben in der Reibschale werden sie grau infolge ihres Erdüberschusses.

Die Ausbeute an reinem, kolloidem Ultramarinblau ist demnach ein Kriterium für den richtigen Gang der Fabrikation; bei normalem Gang derselben muß immer ein gleichmäßiges

¹⁾ Kolloidchemische Beihefte 2, 409—487 (1910 bis 1911).

²⁾ Koll.-Zeitschr. 16, 145—146 (1915).

Blau entstehen, in gleichen Mengen und von gleicher chemischer Zusammensetzung. Zur Verarbeitung dieses Blaus darf man nur ganz weiches Wasser benutzen; am besten verwendet man Kondenswasser oder ein Wasser, das nach den modernen Enthärtungsverfahren behandelt ist, z. B. mit Permutit. Kalkhaltiges Wasser verhindert das erfolgreiche Schlämmen des Ultramarins und ist daher auch der Entstehung von reinem, kolloidem Blau hinderlich.

Das reine, kolloide Blau entspricht den höchsten Anforderungen, welche an Industrieblausorten gestellt werden; es dient wegen seiner feinsten Verteilungsform verbunden mit höchster Farbkraft zum Färben bzw. Bläuen von Papier in der Masse, zum Bläuen von Zucker, Baumwolle und Wäsche; als satinierfähiges Blau für Buntpapier nimmt man besser das koagulierte Ultramarin. Für den lithographischen Druck ist ebenfalls nur das koagulierte Blau brauchbar, denn Lithographieblau muß wasserecht sein; das Ultramarinsol ist nicht wasserecht, d. h. die mit Lithographiefirnis angeriebene Farbe färbt beim Verreiben mit Wasser dieses blau; es tritt zunächst eine Emulsion ein, wobei die Farbe sich vom Bindemittel trennt. Das mit Lithographiefirnis angeriebene Ultramarinegel widersteht dieser Einwirkung des Wassers, es ist also wasserecht, eine Eigenschaft, auf welche im Lithographiegewerbe größter Wert gelegt wird.

Für wissenschaftliche Studien über Ultramarin geht man am besten von dem beschriebenen, gut durchgebildeten, zentrifugierten, kolloiden Blau aus, das für diese Zwecke als Ultramarin von praktisch höchst erreichbarer Reinheit angesehen werden kann³⁾. Wenn Ultramarinblau, das der Formel: $\text{Si}_6\text{Al}_4\text{Na}_6\text{S}_4\text{O}_{20}$ entsprechen sollte, einen Erdüberschuß enthält, so hat ein Teil der Erden (Tonerde und Kieselsäure) an der Ultramarinbildung nicht teilgenommen, denn der Gehalt an Erden darf nicht höher als 65,5 Proz. betragen. Aus diesen Ausführungen ergibt sich, daß die Ultramarine des Handels für wissenschaftliche Untersuchungen im allgemeinen nicht geeignet sind.

Bei dieser Gelegenheit muß ich erwähnen, daß synthetische Ultramarinversuche im Laboratorium sich schlecht ausführen lassen; für diese Zwecke eignet sich am besten der Versuch im großen; denn gerade beim Ultramarin lassen sich im Großbetriebe schon infolge der

besseren Regulierung der Feuerführung, Branddauer und Abkühlungsverhältnisse, Bedingungen für exakte Resultate schaffen, die beim Versuche im Laboratoriumsmaßstabe erfahrungsgemäß nicht zu erreichen sind. Das ist einer der Hauptgründe auch, weshalb die Ultramarinforschung bisher so auffallend langsam vorwärts gekommen ist.

Das auf Basis $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ durchgebildete, kiesel- und schwefelreiche Ultramarinblau ist als eine sicher gekennzeichnete, einheitliche, chemische Verbindung anzusehen, die Natrium, Schwefel, Tonerde und Kieselsäure immer in einem bestimmten Verhältnis enthält. Ist z. B. in einem solchen Blau ein zu hoher Gehalt an Schwefel vorhanden, so läßt sich dieser leicht durch Verdampfen entfernen, wobei man dann ein normales Ultramarin erhält. Das gleiche gilt von den kiesel- und schwefelarmen Ultramarinen, die auch einheitliche Körper darstellen. Ein zu niedriger Gehalt an Schwefel im Ultramarin ist ein Zeichen, daß infolge unvollkommener Ultramarinreaktion die Farbe einen Erdüberschuß enthält. Wenn auch zwischen Tonerde- und Kieselsäureverhältnis in den schwefelreichen blauen Ultramarinen die verschiedensten Verschiebungen sich ausführen lassen, so bleibt doch bei allen diesen Körpern ein gewisses Verhältnis zwischen Sulfidschwefel und Fällungsschwefel bestehen. Die Ultramarine verhalten sich bezüglich des Tonerde-Kieselsäureverhältnisses wie die Zeolithe, die sich auch in den mannigfachsten Variationen darstellen lassen. Die gleiche Verwandtschaft zeigt sich auch in den Substitutionsprodukten dieser beiden Körperklassen. Die Schwefelverbindungen sind als Ersatz des Konstitutionswassers aufzufassen. Allerdings weisen die Analysen der Ultramarine ganz verschiedene Mengen von Schwefel auf⁴⁾; aber immer wieder achten manche Ultramarinforscher nicht darauf, daß es verschiedene Ultramarinarten gibt. Unterschiede im Schwefelgehalt bei bestimmten Ultramarinarten sind nur auf Herstellungsfehler zurückzuführen, wobei entweder, wie vorhin auseinandergesetzt, Schwefelüberschuß oder Schwefelmangel entstehen kann. Fallen solche anormale Körper dem Ultramarinforscher, der mit den Methoden der Ultramarinfabrikation nicht vertraut ist, in die Hände, so sind falsche Schlüsse von selbst gegeben. Es gibt nur wenig Ultramarinfabriken, die wirklich durchgebildete, normale Ultramarine herzustellen wissen.

³⁾ Besonders bei Substitutionsversuchen, Ersatz des Natriums durch andere Elemente, zeigt sich dieses Blau als das reaktionsfähigste.

⁴⁾ P. Rohland, Koll.-Zeitschr. 16, 145 (1915).

H. Puchner⁵⁾ neigt mit P. Rohland⁶⁾ zu der Annahme, daß die Ultramarine als Adsorptionsverbindungen angesehen werden können. Puchner kommt zu seiner Ansicht auf Grund von Studien über Ultramarinbildungen aus verschiedenen Bodenarten. Schwefel und Schwefelverbindungen aus der Reduktion von Gips durch Humusstoffe werden nach P. Rohland⁷⁾ von kolloiden tonerdehaltigen Silikaten adsorbiert.

Es können aber Zeolithe in dem betreffenden Boden sein, die beim Glühen mit den entstehenden Schwefelverbindungen reagieren, wodurch dann Ultramarinverbindungen entstehen⁸⁾; oder es sind gerade geeignete Bedingungen vorhanden, welche die Entstehung solcher Grundsilikate begünstigen. Zeolithe reagieren leicht mit entsprechenden Schwefelverbindungen auf dem Glühwege zu ultramarinartigen Körpern. Unter Einhaltung bestimmter Bedingungen lassen

sich gut durchgebildete Ultramarine aus Zeolithen erzielen.

Bei seinen Versuchen, Natrium durch Kalium zu ersetzen, erhielt H. Puchner keinen Ultramarinkörper, was darauf zu deuten scheint, daß Natrium ein zur Ultramarinbildung notwendiger Bestandteil ist. Diese Resultate kann ich bestätigen. Zur Herstellung von Kaliumultramarin ging ich aus vom Zeolith

den ich mit Kaliumsulfid und Polysulfiden zur Reaktion bringen wollte; eine Ultramarinreaktion fand nicht statt. Die Einführung von Kalium in die Ultramarinmolekel scheint also nur möglich durch teilweise Substitution im fertig gebrannten Ultramarin.

Der Zeolith: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ z. B. führt mit Natriumtrisulfid behandelt zum Ultramarinblau: $\text{Si}_6\text{Al}_4\text{Na}_6\text{S}_4\text{O}_{20}$, wofür J. Wunder folgende Konstitutionsformel aufgestellt hat:

Die Blaubildung im kiesel- und schwefelreichen Ultramarin ist demnach dadurch zu erklären, daß der Schwefel teilweise in eine niedrig oxydierte Form übergeht, und der Rest als Sulfidschwefelsol bestehen bleibt; O tritt also in $\text{Na}-\text{S}-$ ein. Man kann sich die Oxydation aber auch so erklären, daß durch überschüssigen Schwefel der Ultramarinrohbrandmischung vorübergehend Disulfidbildungen entstehen, in welchen dann z. T. ein Schwefelatom durch ein Sauerstoffatom ersetzt wird. Die niedersten Oxyde des Schwefelwasserstoffs sind das Schwefelhydrat H_2SO und die Sulfosäure H_2SO_2 . Das Schwefelhydrat ist weder frei, noch in irgend einer anorganischen Verbindung bekannt⁹⁾, wohl in organischen Verbindungen, z. B. im Thioäthylhydroperoxyd $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$, abgeleitet von $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$; weiterhin gelangt man noch zum $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{H}$ ¹⁰⁾. Bei der Zersetzung von Ultramarinblau mit

Säure zerfällt das hypothetische H_2SO augenblicklich in Wasser und Schwefel:

während der Sulfidschwefel als H_2S austritt.

Für manche industrielle Verwendungszwecke können nur besonders konstituierte Ultramarine in Betracht kommen. Am meisten bekannt ist die Tatsache, daß für die Verwendung von Ultramarin in der Papierfabrikation nur hochkieselreiche Sorten gebraucht werden können, da diese der zerstörenden Einwirkung des Alauns am besten widerstehen. Ebenso spielt die Ultramarinconstitution eine große Rolle beim Färben von Zement.

In der Papierfabrikation wird noch viel Ultramarin gebraucht zum „Bläuen“ des Papierteiges, eine Operation, die vorgenommen wird zur Erzielung einer rein weißen Ware. Zur Herstellung dieser reinweißen, „gebläuten“, Papiere kann man, wie erwähnt, nur Ultramarine verwenden, denen eine gewisse Säurefestigkeit eigen ist, gegen die zersetzende Wirkung der schwefelsauren Tonerde bei der Leimung der Papiermasse mit Harzseife. Für diesen Zweck eignen sich nur Ultramarine mit einem Tonerde-Kieselsäureverhältnis wenigstens auf Basis $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$.

⁵⁾ Koll.-Zeitschr. 17, 119—123 (1915).

⁶⁾ Koll.-Zeitschr. 16, 145 (1915).

⁷⁾ Koll.-Zeitschr. 17, 119—123 (1915).

⁸⁾ L. Bock, Zum heutigen Stande der Ultramarinforschung, Zeitschr. f. angew. Chemie 28, 147 ff. (1915).

⁹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 39, 3317 (1906).

¹⁰⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 48, 1162 (1915).

Die Fabrikation von gut alaubeständigem Blau ist eines der schwierigsten Probleme in der Ultramarinindustrie, weshalb denn auch nur wenige Fabriken in dieser Beziehung leistungsfähig sind. Manche Ultramarinfabrikannten behelfen sich damit, den Alaun neutralisierende Körper, z. B. Kreide, dem Ultramarin beizumischen; das geschieht dann natürlich auf Kosten der Farbkraft. Der richtige Weg ist der, die höhere Widerstandsfähigkeit gegen Alaun durch eine entsprechende Konstitution des Ultramarins zu erreichen.

Je mehr der Kieselsäuregehalt des Ultramarins über das Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{ SiO}_2$ hinausgeht, um so mehr nähert sich das zu Grunde liegende Silikat dem Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : 4 \text{ SiO}_2$, das auch einem andern Aluminatsilikat zu Grunde liegt, nämlich dem Chabasit = $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} + 6 \text{ H}_2\text{O}$, dessen Strukturformel sich folgendermaßen darstellt:

Ein Molekül Wasser wird hierbei als Konstitutionswasser, die übrigbleibenden Moleküle werden als Kristallwasser angesehen¹¹⁾.

Mit steigendem Si-Gehalt der Ultramarinmolekel steigt auch die Möglichkeit, daß sich mehr Schwefelgruppen an Si statt an Al lagern können, woraus sich auch die höhere Widerstandsfähigkeit der kieselreichen Ultramarine gegen Alaun erklären läßt¹²⁾.

In der Ultramarinindustrie hat man die Erfahrung gemacht, daß kieselreiche Ultramarinmischungen mit einem Wassergehalte im Tonerdesilikat von 3—5 Proz. leichter beim Roh-

brennen reagieren und besser durchgebildetes Blau von lebhaftem, reinem Farbton geben als vollkommen wasserfreie Rohbrandmischungen, eine Tatsache, die man sich wissenschaftlich nicht erklären konnte. Es kommen Fälle vor, daß Tonerdesilikate mit 5—10 Proz. H_2O -Gehalt benutzt werden, was natürlich einen entsprechenden Ueberschuß an Schwefel zur Rohmischung erfordert:

Eine Analogie für die Notwendigkeit eines Wassergehaltes in dem der Ultramarinmischung zu Grunde liegenden Tonerdesilikate fand ich bei Untersuchungen über Zeolithe, wobei solche mit einem Wassergehalt von 5—10 Proz. leichter mit Polysulfiden zu Ultramarinkörpern reagieren als wasserfreie Zeolithe.

Diese Beobachtungen dürften auch einen interessanten Beitrag geben zur Frage über die Stellung des Wassers im Molekül der Zeolithe, worüber ja die Ansichten sehr auseinander gehen. Es ist aber anzunehmen, daß ein Teil des Wassers in den Zeolithen chemisch gebunden ist.

Die Ansichten über das Verhalten von Ultramarin im Zement sind noch sehr widerspruchsvoll. Ich hielt es für notwendig, diese Frage einer experimentellen Behandlung zu unterziehen. Zunächst war es wichtig, für diese vergleichenden Versuche Ultramarine von gleicher mechanischer Feinheit und Verteilungsfähigkeit zu verwenden. Mischt man ein feingeschlammtes Ultramarin und eine weniger feine Satzsorte von gleicher chemischer Zusammensetzung mit Zement zwecks Prüfung auf Haltbarkeit, so wird man immer finden, daß die grobkörnigere Farbe nach dem Abbinden besser den ursprünglichen Ton bewahrt hat als die Farbe feinerer Mahlung; das erklärt sich von selbst durch die verschiedene physikalische Struktur.

Um Ultramarin auf Zementbeständigkeit zu prüfen, mischt man es mit reinem Portlandzement gut und innig und rührt reines, weiches Wasser hinzu, bis ein steifer Brei entsteht. Dann bringt man die Mischung kuchenförmig in einer Dicke von 1—1,5 cm auf eine reine Glasplatte; den Kuchen läßt man einen Tag vor Zugluft und Sonne geschützt liegen und legt ihn dann 6—10 Tage unter Wasser, worauf man ihn an der Luft trocknet. Um die Festig-

¹¹⁾ Dissertation von Felix Singer „Ueber künstliche Zeolithe und ihren konstitutionellen Zusammenhang mit anderen Silikaten“. Technische Hochschule (Berlin 1910).

¹²⁾ Vergleiche: Laurenz Bock „Zum heutigen Stande der Ultramarinforschung“, Zeitschr. f. angew. Chemie 28, 147 ff (1915).

keit zu vergleichen, macht man noch einen solchen Zementkuchen ohne Farbzusatz.

Erdmenger¹³⁾ hat gefunden, daß ein Zusatz von Ultramarin die Festigkeit des Zements erhöht. Nach Rohland¹³⁾ hat Ultramarin mit Kalziumhydroxyd angerührt die Fähigkeit zu erhärten. Die Einwirkung von Alkali oder alkalischen Erden auf Ultramarin kann eine doppelte sein. Zunächst wird dem Ultramarin langsam Kieselsäure entzogen, wodurch die Farbe allmählich zerstört wird. Die Wirkung der Kieselsäure des Ultramarins auf den Zement hat aber die Erhöhung der Festigkeit des letzteren zur Folge. Außerdem kann durch die Einwirkung der Erdalkalien des Zements dem Ultramarin Schwefel entzogen werden, wodurch ebenfalls die Farbe zerstört wird.

Es hat sich nun gezeigt, daß grünes Ultramarin und ebenso die blaugrünen Sorten, also kieselarme, die den Schwefel in Sulfid- resp. Disulfidbildungen enthalten, im Zement widerstandsfähiger sind, als die reinblauen und tiefblauen, ins rötliche gehenden Sorten, welche den Schwefel nur teilweise als Sulfidschwefel enthalten, den größeren Teil aber wahrscheinlich als niedrige Sauerstoffverbindung.

Es ist sehr wichtig, daß das für Verarbeitung in Zement bestimmte Ultramarin vollkommen salzfrei ist. Enthält das Ultramarin noch Reste von Glaubersalz, so bildet sich im Laufe der Zeit ein weißer Ausschlag auf den gefärbten Zementplatten, der bei gründlicher Berieselung verschwindet, sich aber nach einiger Zeit wieder einstellen kann. Der freie Kalk des Zementes setzt sich in Kalziumsulfat um, das die gefärbten Platten schnell zum Zerfall bringen kann.

Manche Ultramarine, besonders die weniger feinen Satzsorten machen nun bei der analytischen Untersuchung oft den Eindruck, kein freies Natriumsulfat zu enthalten; je gröber aber das Ultramarinkorn ist, um so leichter kann es noch Salzreste in sich eingeschlossen enthalten, was sich auch immer wieder zeigt, wenn man solche gröberen Satzsorten von neuem einer Naßmahlung unterwirft.

Für die praktischen Versuche wurde zunächst ein kiesel- und schwefelarmes Ultramaringrün verwendet der empirischen Zusammensetzung:

Das Tonerde-Kieselsäureverhältnis entsprach der Formel $\text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$. Durch langandauern des Waschen und Schlämmen wurde ein sulfat-

freies Grün von mittlerer Kornfeinheit erzielt. Dieses Ultramaringrün erwies sich nicht nur bei den vorbeschriebenen Zementfärbungsversuchen als gut widerstandsfähig, es führte sich auch für die Praxis erfolgreich ein.

Ein aus diesem Ultramaringrün abgeleitetes blaues Ultramarin der Zusammensetzung:

gab die gleichen Resultate. Auch bei längerer Behandlung mit heißer, konzentrierter Natronlauge zeigten beide Ultramarine höchste Widerstandsfähigkeit.

Das kieselarme blaue Ultramarin der hohen Schwefelungsstufe:

mit dem Tonerde-Kieselsäureverhältnis

zeigte sich nun merkwürdigerweise sehr laugenfest, aber weniger zementfest als das kieselreiche Ultramarinblau der hohen Schwefelungsstufe:

mit dem Tonerde-Kieselsäureverhältnis

In heißer Natronlauge dagegen zersetzt sich das kieselreiche Ultramarinblau äußerst schnell.

Aus diesen Versuchen läßt sich der Schluß ziehen, daß bei den kiesel- und zugleich schwefelarmen Ultramarinen die Zementfestigkeit hauptsächlich auf die Schwefelverbindungen zurückzuführen ist; der Schwefel ist hier vorwiegend als Sulfidschwefel gebunden. Tritt aber der Schwefel vorwiegend als Sauerstoffverbindung auf, so reagiert er leichter mit den Erdalkalien im Zement. Ist aber das schwefelreiche Ultramarinblau zugleich kieselreich, so bindet ein Teil der Kieselsäure zunächst die Erdalkalien, wodurch die Schwefelverbindungen vor weiteren Angriffen geschützt sind¹⁴⁾.

Zusammenfassung:

Die Ultramarine sind als Kolloide zu betrachten von bestimmter chemischer Zusammensetzung, in welchen Schwefel bzw. Schwefelverbindungen chemisch gebunden sind als Ersatz des Konstitutionswassers der Grundsilikate.

Die Kolloidnatur der Ultramarine ist für die industriellen Verwendungsgebiete derselben von großer Bedeutung und erfordert in den meisten Fällen eine besondere Berücksichtigung. Für viele technische Anwendungen ist aber auch

¹⁴⁾ Siehe auch die Beobachtungen von K. Haerting, Das Verhalten von Ultramarin in Zementwaren. Zeitschr. f. angew. Chemie 26, 800 (1013).

¹³⁾ Koll.-Zeitschr. 16, 146 (1915).

die chemische Konstitution der Ultramarine wichtig, z. B. der Gehalt an Kieselsäure für solche Farben, die gegen die Einwirkung von schwacher Säure oder Alaun widerstandsfähig sein müssen; andererseits Kieselsäuregehalt und Schwefelverbindungsstufen gegenüber den Angriffen von Alkalien bzw. alkalischen Erden, z. B. Verwendung von Ultramarinen als Kalk- und Zementfarbe.

Das Studium des Verhaltens der Ultramarine in den verschiedensten technischen Verwendungs-

gebieten dürfte jedenfalls mit beitragen zur Erforschung der vielumstrittenen Konstitution dieser interessanten Körperklasse.

Die hier angeführten Beobachtungen beziehen sich nicht unmittelbar auf die bisher behandelte Frage nach den kolloidchemischen Ursachen des färbenden Prinzips im Ultramarin, sondern auf bisher noch nicht beachtete andere Vorgänge bei der Ultramarinfabrikation, die ebenfalls von kolloidchemischem Standpunkte von Interesse sind.

Kolloidchemie und Photographie.

Von Lüpbo-Cramer (Frankfurt a. M.).

(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

XXXIX. Zur Entwicklungsbeschleunigung und Schleierbildung durch Farbstoffe.

Im Verfolge der im vorhergehenden Abschnitt¹⁾ und einigen andern Arbeiten²⁾ niedergelegten Befunde über die Entwicklungsbeschleunigung und Schleierbildung durch basische Farbstoffe wurde ein Vergleich zwischen der entwicklungsbeschleunigenden Wirkung der Neutralsalze und der Isozyaninfarbstoffe angestellt, der zunächst ergab, daß die Wirkung der Farbstoffe in der in Betracht kommenden außerordentlich starken Verdünnung (1 : 50 000 bis 100 000) noch sehr viel größer ist als die der Neutralsalze auch in den stärksten Konzentrationen (10 Proz. Na_2SO_4 auf den Entwickler). Es steht dies im Einklang mit der viel stärkeren Wirkung der basischen Farbstoffe als Koagulatoren für kolloides Silber. Bei diesen Vergleichen wurde mit einem stark verdünnten Hydrochinonentwickler gearbeitet, der seinerzeit³⁾ die stärkste Beschleunigung seiner Wirkung durch Neutralsalze gezeigt hatte. Die Zusammensetzung dieses Entwicklers in konzentrierter Lösung war folgende: 20 g Hydrochinon, 50 g wasserfreies Natriumsulfit, 75 g Pottasche, 2 g Bromkalium, 500 g Wasser.

Wenn dieser Entwickler zum Gebrauch mit einer sehr verdünnten Pinachromlösung (5 ccm der alkoholischen Lösung 1 : 1000 auf 100 ccm Wasser) auf das 10fache verdünnt wurde, so zeigte sich auffallenderweise, daß gewöhnliche hochempfindliche Platten in 6—7 Minuten eine tiefe Verschleierung erlitten, während die Platten bei bloßer Verdünnung des Entwicklers

mit Wasser natürlich vollkommen klar blieben. Wurde unter sonst gleichen Verhältnissen der Farbstoffkonzentration die der Entwicklermischung auf das dreifache erhöht, so war eine Schleierbildung infolge des Farbstoffzusatzes nicht mehr zu konstatieren. Vergleichsentwicklungen von Sensitometerskalen zeigten, daß, trotzdem der verdünntere Entwickler auch bei Anwesenheit des Farbstoffes erheblich weniger Entwicklungskraft für das latente Lichtbild besitzt als der konzentriertere, er bei gleicher Entwicklungsdauer stets eine starke Schleierbildung zur Folge hatte, während bei dreifach stärkerer Konzentration der entwickelnden Substanzen diese Schleierbildung ausblieb. Ähnlich wie Pinachrom wirkte auch Pinazyanol, wenn auch in geringerem Maße. Dagegen gab Aethylviolett die Reaktion überhaupt nicht. Metolentwickler gab auch unter den Verdünnungsverhältnissen, wie für Hydrochinon angegeben, weder Schleierbildung noch Entwicklungsbeschleunigung des Lichtbildes bei Zusatz von Pinachrom. Man findet also auch hier wieder die weitgehende Abhängigkeit der Reaktion von der Zusammensetzung des Entwicklers, was wohl auf den verschiedenen intermediären Dispersitätsgrad des Silbers während der Reduktion zurückzuführen ist.

Während die Schleierbildung durch Pinachrom im stark verdünnten Hydrochinonentwickler bei allen gewöhnlichen Plattensorten, die ich versuchte, annähernd gleich stark war, gaben mit Erythrosin in der Emulsion gefärbte, sogenannte orthochromatische Schichten die Reaktion nicht. Bei diesen zeigte stets normalerweise die Platte in dem pinachromhaltigen konzentrierteren Entwickler auch den

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 18, 163 (1916).

²⁾ Phot. Industrie 1916, 323 und Phot. Korr. 1916, noch im Druck.

³⁾ Koll.-Zeitschr. 15, 164 (1914).