

442. P. Ebell: Ueber die Aehnlichkeit des Verhaltens von Ultramarin hoher Vertheilung und Schlemmbarkeit, verglichen mit dem der Metallsulfide im Colloïdalzustand.

(Eingegangen am 25. Septbr; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in diesen Berichten (XVI, 1142) erschienene Mittheilung von W. Spring »Ueber Kupfersulfid und einige andere Metallsulfide und deren Verhalten im Colloïdalzustand« veranlassen mich, einige Erscheinungen mitzutheilen, welche groÙe Aehnlichkeit mit den oben beschriebenen haben und vielleicht dazu beitragen können, die Beschaffenheit dieses Colloïdalzustandes klar zu legen. Das Rohblau der Ultramarinfabriken wird bekanntlich, nachdem es von den in der zweiten Phase der Ultramarinbildung auftretenden Salzen, welche letztere vorwiegend aus Natriumsulfat bestehen, gereinigt ist, einer mechanischen Verarbeitung auf Nestmühlen unterworfen, wodurch die verschiedenen dem Ultramarinrohblau innewohnenden Farbmassen auf Farbekraft und Nuance verarbeitet werden. Unterstützt wird dieser Vorgang durch die meist nachfolgende Schlemmung des Mehlgutes. Die Kornsonderung des in Wasser suspendirten, feinst gemahlten Ultramarins wird, abgesehen von der Schlemmhöhe, Dauer und Temperatur des Wassers sehr wesentlich beeinflusst von der Gegenwart irgend welcher Salze, selbst wenn diese in ganz geringen Quantitäten vorhanden sein sollten.

So wird die Schlemmbarkeit aufgehoben durch Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Natriumsulfid, Natriumsulfat, Natriumnitrat, Calciumsulfat u. s. f. Bisher fand ich keine in Wasser lösliche Substanz, welche diese Wirkung nicht hervorgebracht hätte.

Es kann daher nur Condensationswasser oder von gelösten Salzen ganz freies Wasser zur Schlemmung benutzt werden.

Während aus »gut« schlemmenden Ultramarinaufschlemmungen die gröÙeren Theile sich in Form fester, theilweise nur mit Meisseln auszustossender Absätze niederschlemmen, bleiben die feinsten Theilchen nach Monaten noch suspendirt, ja es erscheint fast, als ob in einigen Fällen innerhalb zugängiger Beobachtungsfristen ein Absetzen nicht erfolgte.

Die Vertheilung derartig bearbeiteten Ultramarins ist eine sehr hohe, bei 1200facher Vergrößerung unter dem Mikroskop hat man nur Pünktchen, welche im durchgehenden Licht theils farblos, theils matt blau, im reflektirten Licht dagegen voll blau erscheinen. Eine derartige blaue Ultramarinschlemmung geht durch mehrere übereinander gesteckte schwedische Filter unverändert hindurch.

In 2 cm dicker Schicht ist mit bloßem Auge in der durchsichtig blau erscheinenden Flüssigkeit bestimmt eine Trübung nicht zu er-

kennen. Verdampft, setzt sich das Ultramarin, ähnlich einer gelösten Anilinfarbe, in glänzender Schicht an den Gefässwandungen ab, kann dann aber nachträglich mit Wasser nicht wieder völlig in den vorherigen Zustand der Aufschlemmung versetzt werden. Wird dem blauen Wasser eine ganz geringe Menge einer Salzlösung zugesetzt, so hört die Schlemmbarkeit auf.

Mit blossem Auge lässt sich ein käsiges Zusammenballen wahrnehmen und nach einigen Stunden ist bereits ein Theil der Flüssigkeit farblos geworden, während das Ultramarin zu Boden sinkt.

Beim Filtriren läuft das Wasser klar und ungefärbt durch.

Mit dem Mikroskop lässt sich dieser Vorgang des Anschlemmbarwerdens gut verfolgen und bietet in der That eine eigene Erscheinung. Der unverändertes Ultramarin in feinsten Vertheilung enthaltende Wassertropfen erscheint unter dem Mikroskop gleichmässig durchsetzt mit Ultramarinpartikelchen, welche sich vollkommen im Zustande der Ruhe befinden. Eine geringe Menge einer Salzlösung hinzugebracht, veranlasst ein Laufen und Drängen zwischen den kleinen Ultramarinkörnern, mit grosser Geschwindigkeit bewegen sie sich hin und her, bis sie endlich nach einiger Zeit zu 5 und 6 und mehr Körnern aneinander gelagert, gleich Hefezellen ihre Bewegung verlieren.

Durch Waschen mit reinem Wasser oder aber bei ausserordentlichen Verdünnungsgraden nimmt das unschlemmbar gewordene Ultramarin seine früheren Eigenschaften wieder völlig an. Sammelt man das unschlemmbar gewordene Ultramarin auf einem Filter und wäscht mit reinem Wasser, so gehen die ersten Waschwässer ungefärbt hindurch, die folgenden werden mehr und mehr blau.

Fragt man sich, ob die soeben beschriebenen, beim Ultramarin auftretenden Erscheinungen auf chemische Einwirkungen der verwendeten, die Suspension hindernden Stoffe beruhen, so liegen hierzu bei der hohen Verdünnung der Lösungen und der Beständigkeit des Ultramarins kaum Gründe vor. Der ganze Vorgang scheint vielmehr durchaus physikalischer Natur zu sein, es dürfte wohl die Aenderung der Benetzbarkeit des Ultramarins von reinem und wenig verunreinigtem Wasser in Frage kommen.

Vergleiche ich nun das oben angeführte Verhalten des Ultramarins feinsten Vertheilung in reinem Wasser, also vollkommenster Aufschlemmung, mit dem von W. Spring beschriebenen der Schwefelmetalle, speciell des Kupfersulfids im Colloidalzustand, so ist eine grosse Aehnlichkeit nicht zu verkennen.

Bei Gegenwart von Salzen hat auch Kohlensäure diese Wirkung auf Ultramarin, es befindet sich dann in käsiger Abscheidung im Wasser suspendirt und lässt sich die Lösung klar filtriren. Durch

anhaltendes Waschen mit reinem Wasser geht sie in einen anderen Zustand über, die Waschwässer fangen an gefärbt durch das Filter zu laufen.

In dünner Schicht erscheinen die Flüssigkeiten ungetrübt. Sie vertragen unverändert das Sieden. Auf dem Wasserbade verdampft, geben beide einen firnissartigen Ueberzug. Geringe Mengen von Salzlösungen bringen die Aufschlemmungen zum Gerinnen, das Kupfersulfid büsst seinen Colloidalzustand, das Ultramarin seine Schlemmbarkeit ein.

Es wird die Frage berechtigt erscheinen, ob das Kupfersulfid wirklich in vollkommener Auflösung im destillirten Wasser sich befindet, oder ob es nur ein Zustand ganz besonderer Aufschlemmung ist, ähnlich dem feinst gemahlten, in reinem Wasser suspendirten Ultramarin. Die Vertheilung und damit die Aufschlemmung des Schwefelkupfers muss an und für sich eine höhere sein in Folge der chemischen Fällung in wässriger Lösung, als sie durch das mechanische Mahlen und Schlemmen des Ultramarins erzielt werden kann.

Wie wenig man berechtigt ist, eine durchsichtige Flüssigkeit, welche verschiedene Stoffe enthält, direkt als völlige Auflösung anzusehen, oder besser wie stufenweis der Uebergang vom Zustand des suspendirten zum gelösten Stoffe ist, tritt wohl nirgends schärfer hervor als bei den Gläsern.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über den »Kupferrubin und die verwandten Gattungen von Glas«, Dingler's Journ. 1874, CCXIII, 53 ff., habe ich den Beweis erbracht, dass die Metalle Gold, Silber, Kupfer, Blei vom schmelzenden Glase bei hohen Temperaturlagen als solche gelöst werden und dass diese Lösungen durch schnelles Abkühlen in ihrem feurigflüssigen Zustand fixirt bleiben. Es fehlt den gelösten Metallen die Zeit, in einen anderen Molekularzustand überzugehen. Die glasigen, obige Metalle enthaltenden Lösungen erscheinen durchsichtig farblos ohne jegliche Trübung; nichts verräth die Gegenwart der Metalle.

Werden diese Gläser einer ganz geringen Erweichung, der Art, dass scharfe Kanten noch schneidend bleiben, ausgesetzt, so findet, da die Lösungsbedingungen für die Metalle nicht mehr gegeben sind, der anfangende Erweichungszustand der Glasmasse aber bereits eine Bewegung der gelösten Metalle zulässt, eine Vergrößerung des Moleküls statt und von den vorher farblosen Gläsern geht das Goldglas in violettroth über, das Kupferglas in hochroth, das Kupferglas in hochroth, das Silberglas in gelb, das Bleiglas in Schwarz. Die Gläser verlieren ihre absolute Durchsichtigkeit dadurch nicht und selbst mit dem stärksten Mikroskop lassen sich Ausscheidungen nicht darin finden.

Je nach Verrückung der Abscheidungsbedingungen lassen sich die Metalle in verschiedener Vertheilung und Grösse gewinnen, dem Glase damit ein ganz anderes Aussehen und Verhalten gebend.

Durch die unendlich feinsten Metallnebel gelangt man zum ausgeprägten Gold, Kupfer, Silber, Bleikrystall.

443. Richard Kissling: Das Tabacksfett.

(Eingegangen am 28. September; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das sogenannte Tabacksfett scheint bis jetzt noch nicht rein dargestellt worden zu sein. Nessler¹⁾ hat, unter Anlehnung an das in der Futtermittel-Analyse gebräuchliche Verfahren der Rohfettbestimmung, bei der Mittheilung seiner Tabackanalysen in der »Fett« überschriebenen Rubrik die Mengen des Aetherextraktes aufgeführt. Es werden nun, wie auch Nessler angiebt²⁾, nicht nur eine ganze Reihe der verschiedenartigsten Stoffe dem Taback durch Aether entzogen, sondern es ist überhaupt in dem Aetherextrakt gar kein Fett, sondern nur etwas Pflanzenwachs enthalten, so dass der Name »Fett« höchst unglücklich gewählt war³⁾; eher hätte die Rubrik die Ueberschrift »Harz« tragen können, denn die verschiedenen Tabacksharze machen jedenfalls weit über 50 pCt. des Aetherextraktes aus.

Wenn man Taback mit Aether extrahirt und den vom grössten Theil des letzteren befreiten Auszug mit Alkohol versetzt, so gesteht die Flüssigkeit zu einer breiartigen Masse, ein Vorgang, welcher auf der plötzlichen Ausscheidung des in kaltem Alkohol völlig unlöslichen Pflanzenwachses beruht. Um dieses rein zu erhalten, braucht man die Masse nur häufig mit Alkohol zu erwärmen und das beim Erkalten auskrystallisirende Wachs abzufiltriren. Nach 8—10 maliger Wiederholung dieser Operation stellt dasselbe eine schlohweisse, atlasglänzende Masse von sehr lockerer Beschaffenheit dar, welche bei 63.0° C. schmilzt und im geschmolzenen Zustande ganz dem weissen Pflanzenwachs gleicht.

Aus 300 g Kentucky-Taback, welcher für besonders reich an Fett gehalten wird, liessen sich nur 0.42 g Wachs extrahiren, was also einen

¹⁾ Nessler. Der Taback, seine Bestandtheile und Behandlung. Mannheim 1867. Beilage zu p. 11.

²⁾ Nessler. Der Taback, seine Bestandtheile und Behandlung. Mannheim 1867. p. 28 und 149.

³⁾ Ueberdies wird den fermentirten Tabacken auch schon durch Aether allein eine erhebliche Menge Nikotin entzogen, wie ich direkt nachgewiesen habe (vergl. Fresenius, Zeitschr. für analyt. Chem. XXI, p. 25).