

Über die Färbung des Marmors im Joddampf und über die Natur der Politurschichte

Von

ERNST BEUTEL, HERBERT HABERLANDT u. ARTUR KUTZELNIGG

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel in Wien

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. November 1933)

1.

In einer vorhergehenden Arbeit¹ wurde das Verhalten verschiedener *pulverförmiger Sorbentien anorganischer Natur* (darunter auch gefälltes Kalziumkarbonat) *im Joddampf* untersucht. Es hatte sich ergeben, daß diese Pulver darin im allgemeinen gelbe oder rötliche Töne annehmen und daß diese Farben als *Durchsichtsfarben dünner Jodsichten* aufzufassen sind. In der vorliegenden Mitteilung wird das Verhalten verschiedener *Formen des Kalziumkarbonats*, vor allem des *Marmors*, wobei die Bezeichnung Marmor im weitesten Sinne des Wortes gebraucht wird, beschrieben.

Nach den bisherigen Erfahrungen nehmen pulverige Sorbentien um so mehr Jod auf, je feinteiliger und lockerer sie sind. Grobkristalline Pulver werden im allgemeinen nur schwach gelb gefärbt. Es ist daher bemerkenswert, daß vollkommen ebene, *polierte Marmoroberflächen* sich im Joddampf mehr oder weniger stark braun färben, um so mehr, als Kristalle des isländischen Doppelspates dieses Verhalten nicht zeigen. Wie noch zu erörtern ist, ist die *Politurschichte* als außerordentlich feinkörnig aufzufassen. Dadurch erklärt sich offenbar die erhöhte *Jodsorption*. Bei *Doppelspatkristallen* sowie bei gewissen Onyxmarmoren werden nur die kapillaren Spalten und Risse im Joddampf braun gefärbt. Hier liegt jedenfalls *Kapillarkondensation* vor. Eine dritte, von den beiden andern wesentlich verschiedene Ursache der Jodaufnahme kann schließlich *die Gegenwart von Fremdstoffen sein*. Hier kann es sich um natürliche Beimengungen handeln (zahlreiche

¹ E. BEUTEL und A. KUTZELNIGG, Monatsh. Chem. 63, 1933, S. 99, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 142, 1933, S. 309.

Marmorsorten enthalten organische Substanz²⁾ oder um absichtliche Imprägnierung mit Wachs, Öl u. dgl. *Die drei Fälle: Sorption durch den Marmor, Kapillarkondensation und Sorption durch Fremdstoffe* sind wohl zu unterscheiden und sollen auch im folgenden getrennt besprochen werden.

2.

Zunächst sei auf den ersten Fall eingegangen. — *Die Versuchsanordnung* war die schon früher angewendete: Die mit Alkohol gewaschenen Proben wurden in einen Exsikkator gebracht, der mit konzentrierter Schwefelsäure und mit festem Jod beschickt war.

Verschiedene Stücke des isländischen *Doppelspates* zeigten, nachdem sie dem Joddampf ausgesetzt waren, eine schwache Braunfärbung. Diese verschwand aber nach dem Entfernen aus dem Exsikkator fast unmittelbar. Weder frische Spaltflächen noch Kanten oder Ecken erwiesen sich in dieser Hinsicht als bevorzugt. Eine mit Karborundum angeschliffene Fläche hielt das Jod etwas länger zurück. Jedoch ist es möglich, daß es sich hier um Kapillarkondensation in den feinen, durch das Schleifen erzeugten Rissen handelt. — Im gepulverten Zustande färbt sich der Doppelspat hell gelbbraun.

Wie seinerzeit von BEILBY gezeigt wurde³⁾ und von den Verfassern bestätigt werden kann, wird die Oberfläche von Doppelspatkristallen schon durch Reiben mit Leder deutlich beeinflusst. Die geriebenen Stellen heben sich, bemerkenswerterweise erst, nachdem man mit verdünnter Salzsäure angeätzt hat, dadurch von der unveränderten Kristalloberfläche ab, daß sie matt erscheinen. (Noch deutlichere Unterschiede ergibt die mikroskopische Beobachtung: Systeme paralleler Kratzer an den geriebenen Stellen.) Wir setzten solche, teilweise geriebene Spaltflächen sowohl geätzt als ungeätzt dem Joddampf aus, konnten aber auch in diesen Fällen keine merkliche Färbung beobachten.

3.

Von den wichtigsten *Handelsmarmoren* standen uns Muster sowohl im rohen als auch im polierten Zustande zur Verfügung.

²⁾ H. HABERLANDT, Über die Verfärbung von bituminösem Kalkstein und Marmor, „Der Bautenschutz“ 1933, S. 62.

³⁾ G. BEILBY, Proc. Roy. Soc. 72, 1903, S. 218; 89, 1914, S. 593; vgl. auch F. W. PRESTON, Trans. Opt. Soc. 23, 1921, S. 3.

Wir untersuchten unter anderem Sorten der folgenden Herkunft: Carrara (I. und II. Sorte, Paonazzo, Bardiglio), Laas, Sterzing, Paros, Schlesien, Untersberg, Adnet (Rotschek), St. Anna, Karst (Kreidekalk), Siebenbürgen (Ruskieza).

Jedes Versuchsstück wies in der Regel mehrere Arten der Oberflächenbeschaffenheit zugleich auf, nämlich: a) die *Politur*, b) frische *Bruchflächen*, c) durch *Zersägen* entstandene Begrenzungsflächen. Die Politur veränderten wir noch: d) durch *Ätzen* mit verdünnter Säure, e) durch *Abblasen* mit dem Sandstrahl, f) durch *Anschleifen* mit Karborundum und durch Aufrauhem mit Schmirgelpapier, g) durch mehrstündiges *Erhitzen* auf 300—500°. Insgesamt wurde also das Verhalten von 7 verschiedenen Oberflächenarten gegenüber dem Joddampf untersucht. Die Gelbfärbung ist in der Regel erst nach einigen Stunden deutlich zu erkennen; sie vertieft sich dann noch im Laufe von einigen Tagen.

a) Die *polierten Flächen* der verschiedenen hellen Marmore färbten sich annähernd gleich stark gelbbraun. Eine von uns selbst erhaltene Politur⁴ zeigte dasselbe Verhalten.

b) *Frische Bruchflächen* der feinkörnigen Marmore zeigten in einigen Fällen eine deutliche Gelbfärbung. An alten Bruchflächen ist diese, wahrscheinlich infolge der Verwitterung und Verstaubung, viel stärker. Bruchflächen des grobkörnigen Sterzinger Marmors blieben praktisch ungefärbt, ebenso die Bruchflächen von Proben, die erhitzt worden waren.

c) Die *gesägten Flächen* zeigten fast stets weitaus die größte Jodaufnahme. Man könnte das auf die feine Furchung solcher Flächen zurückführen und als Kapillarkondensation erklären. Die Wirkung des Sägens ist aber eine tiefer greifende. Die polierten Flächen weisen dort, wo Schnittflächen anstoßen, eine stärker gefärbte Randzone auf, die sich unter Umständen einige Millimeter weit erstreckt. Besonders deutlich war diese Erscheinung bei den Sorten Paonazzo und Ruskieza zu beobachten; sie ist auch aus Abb. 1, links, zu ersehen (Paonazzo). Die gefärbten Ränder bleiben an der Luft lange erhalten.

d) Mit *Säuren* (Salz-, Salpeter-, Essigsäure, verschiedener Konzentration) *angeätzte Streifen* der polierten Flächen blieben hinsichtlich der Verfärbung im Joddampf stark hinter der unver-

⁴ Roher Carrara-Marmor wurde mit einer Karborundumscheibe angeschliffen, sodann mit Bimsstein geschliffen und schließlich mit Zinnscheibe poliert.

änderten Fläche zurück. (Untersucht wurden: Carrara-, Laaser, Sterzinger und Adneter Rotscheckmarmor.)

Abb. 1, links, läßt einen durch Ätzung entstandenen kreisrunden Fleck als heller gefärbt erkennen. Ein von einem Verwitterungsversuche stammendes Stück Carrara-Marmor, dessen Politur durch die Atmosphärlinien angeätzt war, färbte sich im Joddampf kaum, nach dem Anschleifen und Aufpolieren mit Zinnasche aber wieder stark.

e) und f) Die Wirkung des *Mattierens im Sandstrahl*, des *Anschleifens mit Karborundum* oder *Aufrauhen mit Schmirgelpapier* bestand in den meisten Fällen in einer Verminderung der durch den Joddampf bewirkten Färbung. Der Einfluß des Schmirgels ist aus Fig. 1 (rechts oben) zu ersehen.

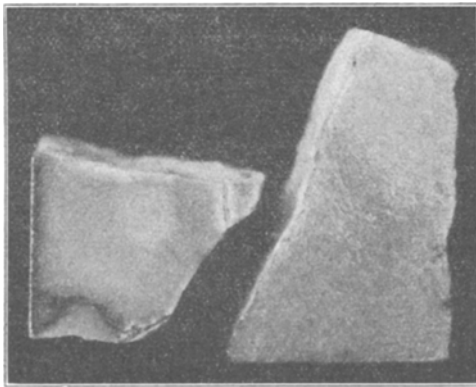


Fig. 1.

g) Proben von Carrara-, Laaser und Sterzinger Marmor, die sowohl polierte und gesägte als auch Bruchflächen aufwiesen, wurden durch $3\frac{1}{2}$ Stunden auf 500° erhitzt. Die Politur wurde durch diese Behandlung sehr beeinträchtigt. Die Oberfläche hatte ein welliges Aussehen. Im Joddampf färbten sich die erhitzten Stücke im Gegensatz zu den unveränderten nur schwach an. Ebenso verhielt sich ein polierter Carraramarmor, der 12 Stunden bei nur 320° getempert worden war. Ein reinweißer, durchscheinender und anscheinend strukturloser mexikanischer *Onyxmarmor* wurde durch das Erhitzen so stark braun gefärbt, daß ein Vergleich der Jodsorption nicht möglich war⁵.

⁵ Durch das Erhitzen wurde überraschenderweise an diesem Stücke eine achatartige Bänderung entwickelt. Die nähere Untersuchung dieser Erscheinung bleibt einer späteren Veröffentlichung vorbehalten.

4.

Das *Sorptionsvermögen der Politurschichte* wird verständlich, wenn man die neueren Anschauungen über das *Wesen des Poliervorganges*⁶ und über die *Rolle der Korngrenzen* bei der Adsorption⁷ berücksichtigt.

Nach HAMBURGER setzt sich die vorsichtig polierte Oberflächenschichte einer kristallinen Substanz aus Lamellen gleichgerichteter Kristallite *amikroskopischer Größe* zusammen, die eine Frequenzverteilung der Teilchengröße aufweisen⁸. Nach SCHWAB und PIETSCH⁷ sind bei polykristallinem Material die Korngrenzen hinsichtlich des Sorptionsvermögens bevorzugt (erhöhte Adsorptionsdichte, „Adlineation“).

Die polierte Marmoroberfläche besteht also aus Kristalliten kolloider Dimensionen und hat damit eine hohe „Korngrenzenkonzentration“, wodurch sich das hohe Sorptionsvermögen für Joddampf erklärt.

Mit dieser Auffassung stehen die Beobachtungen über die *Verminderung des Sorptionsvermögens durch Abätzen mit Säure und durch eine Wärmebehandlung* im Einklang. In dem einen Falle wird die amikroskopische Politurschichte durch Auflösung entfernt, im zweiten Falle wird offenbar das Korn der Politur durch Rekristallisation vergrößert. Man könnte übrigens daran denken, die Rekristallisation des Marmors mit Hilfe der Jodsorption (oder vielleicht auch anderer Sorptionserscheinungen) zu studieren.

Ferner erklärt sich jetzt die Tatsache, daß an gewissen grobkörnigen Marmoren (z. B. Sterzinger Marmor) bevorzugte Jodsorption an den Korngrenzen nur an den angeätzten, nicht aber an den polierten Flächen zu beobachten ist. Im polierten Zustande sind eben die ursprünglichen Korngrenzen durch die feinkörnige, durchsichtige Politurschicht abgedeckt und dem Joddampf nicht unmittelbar zugänglich.

Was die *Wirkung des Sandstrahles* und des *Schleifens* be-

⁶ Vgl. die vorzügliche zusammenfassende Darstellung von L. HAMBURGER, Z. Metallkunde 25, 1933, S. 30—32 und 58—62.

⁷ G. M. SCHWAB und E. PIETSCH, Z. physikal. Chem. I, 1928, S. 385; Z. Elektrochem. 35, 1929, S. 135. — E. PIETSCH, A. KOTOWSKI und G. BEREND, Z. physikal. Chem. 5, 1929, S. 1.

⁸ L. HAMBURGER, l. c., S. 61. In einer jüngst erschienenen Arbeit nimmt auch G. SCHMERWITZ auf Grund seiner geometrisch-optischen Untersuchungen kolloide Partikel in der polierten Oberfläche an. (Physikal. Ztschr. 34, 1933, S. 145.)

trifft, so scheint es, daß diese nicht so weitgehend ist, als die des Polierens, so daß sich nach Abtragung der Politurschichte eine Verminderung des Sorptionsvermögens ergibt.

Das *Sägen* anderseits⁹ scheint einen tieferen Eingriff in das Korngefüge darzustellen als das Polieren und auch eine größere Tiefenwirkung als dieses auszuüben.

5.

In Hinblick darauf, daß wir mit gesättigtem Joddampf arbeiteten, war mit dem Auftreten einer *Kapillarkondensation* in bestimmten Fällen von Haus aus zu rechnen¹⁰. Wieweit eine solche tatsächlich beobachtet wurde, soll im folgenden angeführt werden.

a) Kristalle von isländischem *Doppelspat* zeigen unter Umständen kapillare Spalten, die durch die Jodkondensation in ihrer räumlichen Ausdehnung verfolgt werden können.

b) An einem rumänischen *Onyxmarmor*¹¹ trat ein räumliches Netzwerk von kapillaren Rissen erst nach der Einwirkung des Joddampfes deutlich in Erscheinung (siehe Abb. 2). Der Mar-

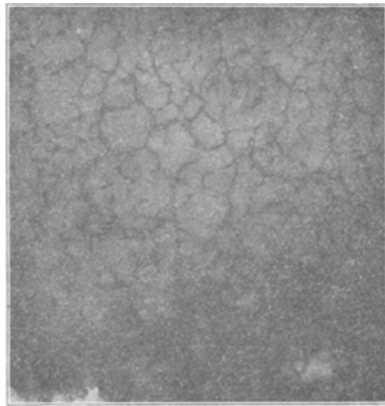


Fig. 2

mor selbst nahm verhältnismäßig wenig Jod auf. — An einem Onyxmarmor anderer Herkunft wurde Ähnliches beobachtet.

⁹ Über das Sägen des Marmors vgl. z. B. V. PÜSCHL, Warenkunde, Stuttgart 1924, I. Band, S. 182.

¹⁰ Vgl. z. B. J. W. MCBAIN, The sorption of gases and vapours by solids, London 1932, S. 440 f.

¹¹ Mit Hilfe der Reaktion von F. FEIGL und H. LEITMEIER (Mikrochemie 13, 1933, S. 136), wurde nachgewiesen, daß es sich hier um Aragonit handelte.

c) Die weißen Kalziteinlagerungen gewisser bunter Marmore (Rotscheck, St. Anna) sind von kapillaren Rissen durchsetzt, die Joddampf aufnehmen und hartnäckig festhalten.

d) An einem schlesischen Marmor beobachteten wir, daß gewisse Stellen der Oberfläche, die sich als kleine Löcher in der Politur erwiesen, stärker gefärbt wurden und das Jod länger festhielten.

6.

Schließlich ist noch auf die Fälle einzugehen, bei welchen die *Absorption* des Jodes durch Stoffe organischer Natur, die dem Marmor einverleibt sind, eine Rolle spielt.

a) Ein dunkelblaugrau-hellgrau gefleckter bituminöser Marmor aus dem Gebiete von Carrara (Bardiglio) wurde durch Joddampf ungleichmäßig angefärbt, wobei die stärker gefärbten Stellen nicht immer mit den dunkler gezeichneten übereinstimmten.

b) Mit *Wachs* und *Öl* eingelassene polierte Flächen färbten sich im Joddampf außerordentlich stark.

c) Auch dadurch, daß man die Marmorstücke mit *Harnstofflösung* tränkt (30%ige Lösung) kann man deren Jodsorption, wie an der stärkeren Färbung kenntlich ist, steigern. Harnstoffkristalle nehmen Joddampf nicht merklich auf. Worauf diese Erscheinung, die durch wiederholte Versuche an verschiedenen Marmorarten bestätigt wurde, beruht, läßt sich daher einstweilen nicht angeben. Vielleicht gibt die folgende Beobachtung einen Fingerzeig: ein hellgrauer Marmor (Bardiglio) erscheint unter einem Tropfen Harnstofflösung dunkler als unter einem Wassertropfen. Die Harnstofflösung dringt also offenbar besser in den Marmor ein.

7.

Zusammenfassung.

1. Bei Zimmertemperatur gesättigter, trockener *Joddampf* wird von *Marmoroberflächen*, je nach deren Beschaffenheit, mehr oder weniger reichlich *aufgenommen*, wobei er sich kondensiert und den Marmor gelb bis rotbraun färbt (Durchsichtsfarbe dünner Jodsichten).

2. Die *stärkste Färbung* nehmen Begrenzungsflächen an, die durch *Zersägen* des Marmors entstanden sind. Von diesen geht auch eine gewisse Tiefenwirkung aus (stärker gefärbte Randzone). Auch polierte Oberflächen färben sich stark. Durch *Abätzen* mit Säure, *Abschleifen*, *Abschmirgeln* oder *Abblasen* mit dem Sandstrahl erhält man Oberflächen, die schwächer sorbieren als die

polierten. Noch schwächer färben sich Bruchflächen grobkristalliner Marmore und Stücke, die mehrere Stunden bei 300—500° *getempert* wurden.

3. Diese Ergebnisse sind auf Grund der neueren Ansichten über das Wesen des Poliervorganges (HAMBURGER) und über die Rolle der Korngrenzen bei der Adsorption (SCHWAB und PIETSCH) zu erklären. *Die Politurschichte des Marmors besteht aus Kristalliten kolloider Dimension.* Ihr auffallendes Sorptionsvermögen beruht auf der, durch das amikroskopische Korn gegebenen, starken Korngrenzenhäufung.

4. Es wird auf die *Möglichkeit* hingewiesen, *die Rekristallisation* des Marmors *mit Hilfe der Jodsorption zu verfolgen.*

5. *Kapillare Hohlräume* in Doppelspatkristallen, in Onyxmarmoren und gewissen bunten Marmoren *bringen den Joddampf zur Kondensation.* Sie treten infolgedessen nach der Einwirkung des Joddampfes deutlich in Erscheinung.

6. *Mit Wachs, Öl oder Harnstofflösung behandelte Marmore* färben sich im Joddampf stärker an als unbehandelte.