

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 161—164

Aufsatzteil

19. Juni 1917

Über den konstitutionellen Zusammenhang der Ultramarine mit anderen Silicaten.

Von LAURENz BOCK.

Einleitung.

Die Fortschritte der Silicatchemie in der neueren Zeit haben auch manches Licht geworfen auf die den Ultramarinen zugrunde liegenden Silicate. Von Interesse in dieser Beziehung sind die Untersuchungen von Lemberg¹⁾ und Thugutt²⁾ über die Sodalithe, von Gans³⁾ über Zeolithc., von Singer⁴⁾ über Darstellung von Ultramarinen aus künstlichen Zeolithen. Unter Zugrundlegung der Hexit-Pentithorie über die Konstitution der Silicate machen W. und D. Asch den Versuch, eine neue Theorie der Ultramarinverbindungen zu geben. Auf Grund der Arbeiten von Gans und Singer habe ich schon das Verhältnis der Ultramarine zu den künstlichen Zeolithen an verschiedenen Stellen⁵⁾ behandelt, wobei ich die kurzen Ausführungen von Singer über die Ultramarine weiter ausbaute sowohl in rein theoretischer Hinsicht, als auch neue wissenschaftliche Erklärungen daraus entwickelte in bezug auf die Methoden der Praxis. Im Anschluß an die bisherigen Studien soll nun hier der konstitutionelle Zusammenhang der Ultramarine mit anderen Silicaten, den natürlichen und künstlichen Zeolithen, den Silicaten der Nephelingruppe näher untersucht werden. Diese Untersuchungen sollen sich daher hauptsächlich auf die Silicatseite der Ultramarine erstrecken, während die Schwefelbindungsstufen so weit erörtert werden, als zur Klärung von Konstitutionsfragen nötig ist. Die hier angeführten Versuche und Beobachtungen sind das Ergebnis von Arbeiten, die sich auf eine Reihe von Jahren verteilen. Mancher Versuch wurde öfters wiederholt, um zu sehen, ob nicht unter anderen Bedingungen doch ein besseres Resultat möglich wäre, oder zur Bestätigung der erhaltenen Resultate. Wer in Ultramarin gearbeitet hat, der kann bestätigen, wie mühsam und zeitraubend solche Versuche sein können.

Versuchsreihe.

Versuch 1. Kocht man gefällte Tonerde mit einer Lösung von Natriummonosulfid, so bildet sich ein hellblaugrüner Körper, der aber nach Waschen und Trocknen wieder weiß wird; mit Kaliumsulfid erhält man keine Einwirkung.

Versuch 2. Gefällte Kieselsäure, mit Schwefelnatrium und Polysulfid gekocht, färbt sich nicht; trocken grünglührt, bildet sich eine graublaugrüne Färbung, die in Wasser verschwindet.

Versuch 3. Wasserglas, mit Na₂S zur Trockne verdampft, gibt einen transparenten, dunkelgrünen Körper.

Versuch 4. Kaolin, Al₂O₃ · 2 SiO₂ · 2 H₂O mit Na₂S gekocht bildet einen bläugrünen Körper, der beim Trocknen auch wieder seine Farbe verliert; beim Schmelzen mit Na₂S bildet sich ein reines hellblaues Ultramarin, das auch beim Waschen seine Farbe nicht verliert. Mit Na₂S entsteht ein dunkleres Blau.

Versuch 5. Der natürliche Zeolith Gismondin CaO · Al₂O₃ · 2 SiO₂ · 3 H₂O, (Fundort: Cyklopeninsel bei Sizilien), zersetzt sich beim Kochen mit Schwefelnatriumlösung unter Abscheidung von zart-hellgrünlich gefärbter Tonerde. Beim Glühen des feingemahlenen Minerals mit Na₂S erhält man nach Auswaschen der Schmelze einen grünen Farbkörper, der mit Schwefel vorsichtig geröstet in hellblaues Ultramarin der Basis Al₂O₃ · 2 SiO₂ übergeht; bei der Behandlung mit Na₂S ersetzt sich das CaO des Zeolithen durch Na₂O. Das erhaltene Blau ist in der Farbkraft feingemahlenem Lapis lazuli ähnlich. Unter dem Mikroskop ist noch viel weißes Ultraderesiclat sichtbar neben schönem, durchgebildetem Dunkelblau.

¹⁾ und ²⁾ W. und D. Asch, Die Silicate. Berlin 1911.

³⁾ Jahrbuch der Königl. Preuß. Geolog. Landesanstalt und Bergakademie 1905 und 1906, **26** und **27**, Heft 1 und 2.

⁴⁾ Über künstliche Zeolithe. Dissert. Berlin. Techn. Hochschule. 1910.

⁵⁾ Zum heutigen Stande der Ultramarinforschung. Angew. Chem. **28**, I, 147 [1915]; und Kolloidchemie und Ultramarin (Kolloid. Z. **19**, 12 [1916].)

grünstichigem Hellblau und Grün. Bei weiterem Nachrösten mit Schwefel verschwanden zwar das grünstichige Hellblau und das Grün, da diese auch in Dunkelblau übergingen, das weißgebliebene Tonerdesiclat dagegen ließ sich auch bei fortgesetzter Behandlung mit Schwefel nicht in Ultramarin überführen.

Versuch 6. Der künstliche Zeolith Na₂O · Al₂O₃ · 2 SiO₂ · 2 H₂O gibt, mit Na₂S gekocht, einen blaugrünen Körper, der unter dem Waschen farblos wird. Durch Erhitzen mit Na₂S und Nachglühen des schwarzen Reaktionsproduktes entsteht ein zartes Hellblau, das im Wasser beständig ist. Unter dem Mikroskop ist neben Blau noch reichlich viel Weiß erkennbar. Da von diesem Zeolith nur wenig Material zur Verfügung stand, wurde für die weiteren Versuche statt dessen der als Permutit bekannte Zeolith, Na₂O · Al₂O₃ · 3 SiO₂ · 2 H₂O, benutzt.

Versuch 7. Der künstliche Zeolith Na₂O · Al₂O₃ · 3 SiO₂ · 2 H₂O gibt, mit Na₂S, gekocht einen intensiv dunkelgrünen Körper, der ebenfalls beim Trocknen seine Farbe verliert⁶⁾.

Versuch 8. Beim Glühen mit Natriumtrisulfid entsteht aus diesem Zeolith ein schwarzer Körper, der nach Auswaschen und Trocknen mit Schwefel vorsichtig geröstet ein ziemlich kräftiges helles Blau gibt. Unter dem Mikroskop sieht man kein durchgebildetes Ultramarin, sondern viele farblose Körper neben hellblauen Partikelchen; das gleiche Bild, das der feingemahlene Lapis lazuli gibt. Durch längeres Auswaschen und Abschlämmen konnten die accessorischen Bestandteile bis auf einen kleinen Rest entfernt werden, wobei eine geringe Menge Reinblau erhalten wurde, die für weitere Untersuchungen aber nicht reichte.

Versuch 9. Derselbe Zeolith, mit K₂S gekocht, färbt sich blaugrün. Es bildet sich ein Kaliumzeolith, und der übrige Natriumzeolith reagiert mit dem aus K₂S entstandenen Na₂S.

Versuch 10. Der Zeolith CaO · Al₂O₃ · 3 SiO₂ · 2 H₂O, entstanden aus Natriumzeolith durch Behandlung mit Chlorcalciumlösung, verhält sich wie ein Natriumzeolith. Calcium wird durch Natrium aus Sulfid ausgetauscht.

Versuch 11. Der künstliche Zeolith K₂O · Al₂O₃ · 3 SiO₂ · 2 H₂O färbt sich, mit K₂S gekocht, nur ganz schwach blaßblaugrün.

Versuch 12. Derselbe Zeolith mit K₂S geschmolzen, ergibt einen schwarzen Körper, der, ausgewaschen und mit Schwefel gemischt und geäugt, grau bleibt.

Versuch 13. Der Zeolith Ag₂O · Al₂O₃ · 3 SiO₂ · 2 H₂O gibt, mit Na₂S und Polysulfid gekocht oder gegläut, einen schwarzen Körper unter Bildung von Silbersulfid und Natriumzeolith.

Versuch 14. Der analog erhaltene Quecksilberzeolith wird, mit Na₂S gekocht, ebenfalls schwarz. Mit Überschuß von Natriumpolysulfid geäugt, gibt der Quecksilberzeolith einen blauen Körper. Das Quecksilber geht zunächst in Sulfid über und sublimiert; Natrium aus dem Polysulfid tritt an dessen Stelle. Das so erhaltene blaue Ultramarin hat alle Eigenschaften der gewöhnlichen Ultramarine, nur ist es viel farbschwächer.

Die aus künstlichen Zeolithen auf nassem Wege erhaltenen Ultramarine sind also keine haltbaren Körper; beim Trocknen verlieren sie ihre Farbe. Das gleiche Verhalten zeigen die nassen Färbungen aus Tonerde und Kaolin. Diese Färbungen scheinen auf Adsorption zu beruhen. Beim Trocknen, schon durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft tritt Zersetzung ein. Zu ähnlichen Resultaten kommt auch F. Knapp⁷⁾.

Versuch 15. Der künstliche Zeolith Na₂O · Al₂O₃ · 4 SiO₂ · 4 H₂O gab, mit Na₂S gekocht, teilweise Abscheidung von grünlich gefärbter Tonerde. Auf dem Glühwege entstand ein blaugrüner Körper, der, ausgewaschen und mit Schwefel vorsichtig geröstet, einen ultramarinartigen Körper von grünlich hellblauer Farbe ergab. Unter dem Mikroskop fand sich kein durchgebildetes Ultramarin.

⁶⁾ Alle für diese Versuche verwendeten Mineralien waren durch feinstes Mahlen und Abschlämmen in den kolloiden Zustand übergeführt, wodurch sie die höchste Reaktionsmöglichkeit erhielten.

⁷⁾ J. prakt. Chem. **31**, 154; **32**, 375; **34**, 328; **38**, 48.

Versuch 16. Der natürliche Zeolith Natrolith, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Fundort: Aussig, Böhmen), gehört zu den Körpern, die weder nach Erwärmen mit NaOH bei 100° , noch bei 180 – 190° unter Druck ein nennenswertes Austauschvermögen in kurzer Zeit zeigen. Tonerde und Kieselsäure sind in anderer Weise gebunden, als bei den meisten Zeolithen, so daß dieser Körper ganz andere Eigenschaften zeigt (wie auch Analcim). Beim Kochen mit Na_2S entstand unter Zersetzung hellblaugrün gefärbte Tonerde. Nach Glühen mit Polysulfid, Waschen und Rösten mit Schwefel erhält man ein schwach grünliches Hellblau. Durchgebildetes Ultramarin wird nicht erhalten.

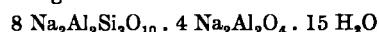
Versuch 17. Der natürliche Zeolith Chabasit (Fundort: Rübendorf bei Aussig, Böhmen) wurde längere Zeit mit NaCl behandelt, so daß die Zusammensetzung der Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ entsprach. Nach der Einteilung von Gangs gehört der Chabasit zu den Aluminatsilicaten. Behandlung auf nassem Wege und auf dem Röstwege ergab die gleichen Resultate wie der vorhergehende künstliche Zeolith. Ein besser durchgebildetes Ultramarin⁸⁾ war nicht zu erhalten. Wahrscheinlich hatte sich in beiden Fällen ein Silicat von niedrigem Kieselsäuregehalt abgespalten, das eine schwache Ultramarinreaktion gab.

Versuch 18. Analcim (Fundort: Seisser Alp, Tirol), zu den Tonerdoppelsilikaten gehörig, wurde behandelt wie Chabasit. Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Mit Na_2S gekocht totale flockige Zersetzung mit grünlicher Färbung der abgeschiedenen Tonerde. Mit Polysulfid geblüht, gewaschen, mit Schwefel geröstet, entstand ein schwach hellblauer Körper. Kein durchgebildetes Ultramarin. Durch die Einwirkung von Alkali hat sich wahrscheinlich teilweise etwas Aluminatsilicat gebildet, das zur schwachen Ultramarinbildung führte. Die Tonerdoppelsilicate lassen sich ja bei vorsichtiger Behandlung mit Alkali in Aluminatsilicate überführen. Die Versuche mit Zeolithen auf Basis 4SiO_2 zeigen in diesem kleinen Maßstabe schon die auch in der Praxis der Ultramarinfabrikation bekannte Tatsache der Schwierigkeiten einer Ultramarinbildung bei Mischungen mit einem Gehalte an Kieselsäure höher als im Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{SiO}_4$.

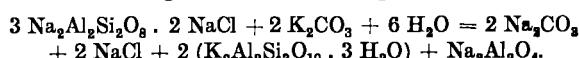
Versuch 19. Nephelin. (Fundort: Laacher See, Eifel). Formel: $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ (außerdem noch Kalium und Calcium vorhanden) gibt, mit Na_2S gekocht, eine flockige Zersetzung mit grüngefärbter Tonerde. Das Zersetzungprodukt wurde gewaschen, filtriert und getrocknet und dann mit Na_2S_3 geblüht. Es wurde ein graugrüner Körper erhalten, der beim Waschen wieder weiß wird. Fein geschlämmt Nephelin zeigt, mit Na_2S_3 geschmolzen, keine Neigung zu einer Ultramarinbildung; auch durch vorsichtiges Nachrösten des Reaktionsproduktes mit Schwefel tritt keine Färbung ein.

Versuch 20. Natronnephelinhydrat (künstlich) nach Formel von Thugutt:



verhält sich, mit Na_2S gekocht, wie Nephelin. Die Schmelze mit Na_2S_3 zeigte nach gutem Auswaschen und vorsichtigem Nachrösten der Spaltungsprodukte einen leichten Anflug von Blaubildung.

Versuch 21. Interessanter war das Verhalten des der Nephelingruppe angehörenden Sodaliths $3 \text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{NaCl}$. (Fundort: Montreal, Canada.) Beim Kochen mit Na_2S entstand ein hellgrüner Körper infolge teilweiser flockiger Zersetzung. Nach Thugutt⁹⁾ zerfällt der blaue Chloridsodalith bei Behandlung mit Kaliumcarbonatlösung nach der Gleichung:



Eine ähnliche Reaktion ergibt sich bei Einwirkung von Alkalisulfid, wodurch dann die grüngefärbte Tonerde entsteht. Die Sodalithe kann man als Abkömmlinge des Natronnephelinhydrats auffassen; ein Teil des Krystallwassers ist durch die verschiedendsten Salze ersetzt. Tritt nun Na_2SO_4 an Stelle von NaCl , so bildet sich der Sulfatsodalith oder Nosean. Mit Na_2S_3 entsteht Ultramarin. Eine Ultramarinbildung aus fertig gebildetem Sodalith ist aber nur durch Spaltung desselben möglich. Sodalith, mit Polysulfid geblüht, gab nach Auswaschen einen flockigen blaugrünen Körper, der sich als durch Sulfid gefärbte Tonerde erwies und beim Trocknen seine Farbe verlor; ferner entstand in der Hauptsache ein schönes reines Hellblau, das beim Waschen die Farbe nicht verlor, aber bei mikroskopischer Prüfung kein durchgebildetes Ultramarin war. Das dem hellblauen

Körper zugrunde liegende Silicat entsprach der Zusammensetzung: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_4$. Die beiden Reaktionsprodukte ließen sich leicht durch Abschlämmen trennen.

Versuch 22a) Nosean, $3 \text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{Na}_2\text{SO}_4$. Außerdem Calcium. (Fundort: Laacher See, Eifel), grau, durch Abschlämmen gereinigt, spaltet beim Kochen mit Na_2S ein schleimiges Tonerdesilicat ab, das keinerlei Färbung annimmt. Beim Erhitzen des feingepulverten Minerals mit Na_2S_3 ist auch keine Ultramarinreaktion wahrzunehmen; Nachrösten mit Schwefel blieb auch ohne Einwirkung.

b) Dasselbe Mineral von anderer Herkunft (angeblich Rhieden, Rheinland), zeigte bei Behandlung mit Na_2S das gleiche Verhalten. Aus der Schmelze mit Na_2S_3 entstand aber durch Nachrösten mit Schwefel ein leichter Anflug von Blaubildung.

c) Seiner Verwandtschaft zum Hauyn und Lapis lazuli entsprechend, ließ aber der Nosean erwarten, daß durch Reduktion des Na_2SO_4 und weitere Addition von Schwefel eine Ultramarinreaktion stattfinden könnte unter Bildung von blauem Hauyn. Das kolloid-disperse Mineral wurde mit Schwefelüberschuß und etwas Harz unter Luftabschluß erhitzt; das so erhaltene schwarze Reaktionsprodukt wurde dann nach mehrmaligem heißen Auswaschen zur Entfernung des überschüssigen Schwefels vorsichtig geröstet. Ein schwaches helles Blau wurde erhalten, das sich unter dem Mikroskop als ein ganz verdünntes, farbschwaches Ultramarin erwies.

d) Der aschgraue und blaugraue Ittnerit eines Phonolithganges bei Oberbergen am Kaiserstuhl in Baden ist ein zeolithisierter Nosean. Schon Gmelin hatte die Beobachtung gemacht, daß in der Reduktionsflamme die graue Farbe des Ittnerits in Blau übergeht und, wie der Lapis lazuli, bei der Zersetzung mit Säure Schwefelwasserstoff entwickelt. Eine kleine Probe von grauem Ittnerit wurde mit Polysulfid unter Luftabschluß erhitzt. Die erhaltene schwarze Schmelze gab nach Auswaschen einen graugrünen Körper, der nach Erhitzen im Tiegel in ein graustichiges Blau überging. Durch Nachrösten mit Schwefel war kein reineres Blau zu erhalten. Unter dem Mikroskop zeigte sich vorwiegend aber durchgebildetes Ultramarinblau vermengt mit Bestandteilen des Urgesteins. Der Ittnerit reagierte leichter zu Ultramarinblau als der Nosean.

Diese Versuche mit den Silicaten der Nephelingruppe hätten erwarten lassen sollen, daß Nephelin eher, wenn auch durch Spaltung zu einer Ultramarinbildung neigte, als der Chloridsodalith; ferner daß der Nosean eine letzterem analoge Reaktion gezeigt hätte. Vergleicht man aber die verschiedenen Ergebnisse dieser Versuche mit denen der Zeolithgruppe, so ist die Annahme berechtigt, daß die mehr oder weniger starke Neigung dieser Silicate zu Ultramarinbildungen auf noch tieferen Konstitutionsunterschieden beruht.

Versuch 23. In Ultramarinfachkreisen ist die Tatsache bekannt, daß Ultramarinbrennversuche zur Herstellung von normal durchgebildeten Ultramarinen im Laboratorium sich schlecht ausführen lassen. (Siehe Versuch 6.) 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, der Branddauer und Abkühlungsverhältnisse Bedingungen für exakte Resultate schaffen, die beim Versuch im Laboratoriumsmaßstab erfahrungsgemäß nicht zu erreichen sind. Das ist einer der Hauptgründe auch, weshalb die Ultramarinforschung bisher zu aufwendig langsam vorwärts gekommen ist¹⁰⁾.

Da diese Untersuchungen im kleinen Laboratoriumsmaßstab nicht genügend befriedigten, beschloß ich, einige Versuche im Großen anzustellen. Dazu benutzte ich den als Permutit bekannten künstlichen Zeolith der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Um diesem Körper größere Reaktionsfähigkeit für diese Zwecke zu geben, wurde er durch Mahlen und Schlämmen in den kolloiden Zustand übergeführt. Bei 105° getrocknet, hatte er folgende Zusammensetzung:

SiO_4	46,96%
Al_2O_3	26,21%
Na_2O	15,96%
H_2O	10,47%
	100,00%

Da sich bei den Versuchen gezeigt hatte, daß wasserhaltiger Zeolith die besten Resultate gab, wurde der Permutit nicht entwässert. Diese interessante Beobachtung deckt sich mit den Erfahrungen in der Ultramarinindustrie, daß kieselreiche Mischungen mit einem Wassergehalte von etwa 5% Wasser besseres durchgebildetes Blau geben

⁸⁾ Wie z. B. aus dem Zeolith $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_4$.

⁹⁾ W. und D. Asch, Die Silicate. Berlin 1911. Julius Springer.

¹⁰⁾ Kolloidchemie und Ultramarin von Laurenz Bock (Kolloid-Z. 19, 12 [1916]).

von lebhaftem reinen Farbton als solche Mischungen, in welchen das Tonerdsilicat wasserfrei ist¹¹⁾). Der Permutit wurde mit der doppelten Menge Na_2S_6 gemischt und in zwei gewöhnliche Ultramarintiegel gefüllt. Diese Tiegel wurden in einen Ofen gebracht, in welchem ein gewöhnliches kiesel- und schwefelreiches Ultramarin auf Basis $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2$ aus Kaolin, Quarz, Soda und Schwefel gebrannt wurde. In dieser Mischung vollzieht sich die Bildung von Polysulfid als erste Reaktion des Ultramarinbrandes von 150° an bis zu 360° . Da wir nun in der Permutitmischung mit fertigem Polysulfid arbeiten, wurde die Temperatur von 300° abgepaßt, bei welcher die Tiegel mit dieser Mischung in den Ofen gestellt wurden. Der Gang des Ofens verlief weiter wie bei einer gewöhnlichen Mischung. Nach 12 Tagen wurde der Ofen entleert. Während die Tiegel mit der Kaolinmischung normales durch und durch gleichmäßiges Rohblau ergaben, zeigten die Tiegel mit der Permutitmischung eine ungleichförmige Masse. Auf der Peripherie des Tiegel befand sich verschlackte und verbrannte Ware, es folgten violettrot angelaufene Schichten, eine reinblaue Zone und im Kern schwärzlichgrüne Stellen, die sich teilweise an der Luft entzündeten. Das wenige reine Rohblau wurde von dem am meisten vorhandenen schwarzen Reaktionsprodukt aussortiert, letzteres sofort in Wasser geworfen und gewaschen und auf üblichem Wege durch Naßmahlen, Schlämmen fertig gemacht; es enthielt noch etwas freien Schwefel, wodurch es einen trüben, schwärzlichgrünen Stich hatte. Durch gelindes Nachröhren bis 150° ließ sich der Schwefelrest entfernen, so daß ein reines, normales Blau blieb.

Das schwarze Reaktionsprodukt wurde nach Waschen und Trocknen mit 5% Schwefel gemischt und geröstet; es bildete sich dann auch ein normales Blau. Das so erhaltene Ultramarin hatte die Zusammensetzung: $\text{Si}_6\text{Al}_4\text{Na}_6\text{S}_4\text{O}_{20}$ ¹²⁾.

Für die weiteren Versuche mit diesem Ultramarinblau war die Überführung in den kolloiden Zustand zweckmäßig, da es in dieser Form am reaktionsfähigsten ist¹³⁾. Das fertig gebrannte und durch sorgfältiges Waschen von Salzen befreite Rohblau wurde durch Naßmahlung fein verrieben und dann einem Schlämmprozess unterzogen. Nach wochenlangem Abschlämmen wurde eine weiter nicht absetzende blaue Flüssigkeit erhalten, die ohne Rückstand durch Filtrierpapier ging. Das so erhaltene kolloide Blau wurde durch Zusatz einer Spur von Chlorcalcium ausgefällt, worauf die koagulierte Farbe sich wasserklar filtrieren ließ.

Betrachtet man nach diesen Untersuchungen die natürlichen und künstlichen Ultramarine in genetischer Hinsicht, so kommt man zu dem Schluß, daß die Bildung von Ultramarinen aus Silicaten der Zeolithgruppe nicht viel weniger Schwierigkeiten bietet, als die Ultramarinbildungsversuche aus den den Ultramarinen chemisch und mineralogisch nahestehenden Silicaten der Nephelingruppe.

Die zur Gruppe der Aluminatsilicate gehörenden Mineralien sind die reaktionsfähigeren und bilden mit Sulfiden oder Polysulfiden leichter Ultramarine als die Tonerdedoppelsilicate. Diese Ergebnisse bestätigen auch die Beobachtungen von Singer, daß beide Zeolithklassen verschiedene Konstitution besitzen, von denen die eine mit der Konstitution der Ultramarine analog ist.

Die Aluminatsilicate auf Basis $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2$ neigen wieder leichter zur Ultramarinbildung als die analogen Zeolithe im Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$. Die Erfahrungen der Praxis decken sich mit diesen Beobachtungen an Zeolithen.

Die Bildung von natürlichem Ultramarin, Lapis lazuli, kann unter analogen Bedingungen stattgefunden haben, wie die Bildung von künstlichem Ultramarin, also während der Bildung des entsprechenden Grundsilicats unter gleichzeitiger Einwirkung der entsprechenden Schwefelverbindungen. In Zeolithbildung veranlagtes Mineral kann in der Glühhitze mit Sulfiden in Berührung gekommen sein und unter Einwirkung von Alkali sich teilweise in Aluminatsilicat umgewandelt haben. Das Grundsilicat braucht kein Natriumsilicat gewesen zu sein, sondern war eher ein Calciumsilicat, in welchem bei Einwirkung von Schwefelalkali Calcium durch Natrium ersetzt wurde. Bei der Entstehung von natürlichen Ultramarinkörpern ist die Bildung aus fertig gebildeten Zeolithen selbstverständlich ausgeschlossen, da letztere ja Zersetzungsprodukte der in

¹¹⁾ Kolloidchemie und Ultramarin, von L. Bock (Kolloid-Z. 19, 12 [1916]).

¹²⁾ Die Entwicklung der Ultramarinkonstitution aus Zeolithen ist durch Formeln dargestellt in meinem Aufsatz: „Zum heutigen Stande der Ultramarinforschung“ (Angew. Chem. 28, I, 147 [1915]).

¹³⁾ L. Bock, Kolloidchemie und Ultramarin. (Kolloid-Z. 19, 12 [1916]).

Betracht kommenden Basisgesteine, besonders der Basalte und Phonolithe, sind; chemisch betrachtet, sind die Ultramarine aber als Abkömmlinge der Zeolithe aufzufassen. Der Lapis lazuli ist kein durchgebildetes Ultramarin. Das Mineral läßt sich in der Farbkraft vergleichen mit den aus Zeolithen im Laboratoriumsversuch gewonnenen Ultramarinkörpern. Diese Körper zeigen auch alle das gleiche mikroskopische Bild: viele farblose Partikelchen mit Blau gemischt. Aus 50 g Lapis lazuli gewinnt man durch Abschlämmen nur ungefähr 0,3 g fast reines Ultramarin. Die accessorischen Bestandteile bestehen aus Tonerdesilicat und vorwiegend Kalk. Das gereinigte Mineral hat die Zusammensetzung $3 \text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{Na}_2\text{S}_6$.

Die Technik benutzt einen erfahrungsgemäß praktischeren Weg zur Erzielung aller Farbschattierungen von Ultramarinfarben, nämlich durch Reduktion von Natriumsalzen, Natriumsulfat, Natriumcarbonat und Schwefel mit Kohle. Infolge der Einwirkung der entstandenen Alkalisulfide oder Polysulfide auf Ton und Gemische aus Ton und Kieselsäure erhält man durch gleichzeitige Bildung der entsprechenden zeolithartigen Grundsilicate Ultramarine in allen gewünschten Kieselsäure-, Tonerde- und Schwefelverhältnissen in einer Operation. Die getrennte Herstellung von Zeolithen und von Alkalisulfiden für die Ultramarinfabrikation ist also schon vom praktischen Standpunkte aus nicht wirtschaftlich, selbst wenn sich mit Hilfe von fertig gebildeten Zeolithen die Ultramarinbildung in eleganter Weise ausführen ließe. Die zu einer Ultramarinreaktion führenden Tonerdesilikate und Schwefelverbindungen wirken am günstigsten in statu nascendi aufeinander ein. Eine nachträgliche Ultramarinbildung aus natürlichen, den Ultramarinen verwandten Silicaten ist aber, wenn überhaupt, fast nur unter wesentlicher Konstitutionsveränderung des betreffenden Minerals möglich, meistens aber nur unter Abbau desselben, z. B. Sodalith, Chabasit.

Ultramarine mit höherem Kieselsäuregehalt, z. B. im Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$, konnten weder aus natürlichen, noch aus künstlichen Silicaten erhalten werden. Solche Ultramarinkörper sind auch in der Praxis nur unter großen Vorsichtsmaßregeln zu erhalten, und zwar in ganz geringer Ausbeute aus Mischungen von Kaolin, Quarz, Soda, Schwefel und Harz als Reduktionsmittel.

Mit den Zeolithen haben die Ultramarine die Austauschbarkeit der Alkalien gegen andere Elemente gemein. In den Aluminatsilicaten finden wir die Alkalien verschieden stark gebunden. Nach Gans sind in den Zeolithen die leicht austauschbaren Alkalien an Tonerde, die schwieriger austauschbaren Basen aber an Silicium gebunden. Die Tonerdegruppen bzw. die an diese gebundenen Wasserstoffatome sind schwach basophil, die Siliciumgruppen stark basophil.

Aus der Acidophilie und Basophilie der Aluminatsilicate erklärt sich auch zwangsläufig die Stellung der Schwefelgruppen in der Ultramarinmolekül. Kieselreiche Ultramarine mit dem Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2$ sind widerstandsfähiger gegen verdünnte Säuren und saure Salze als kieselarme Blaus mit dem Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$; diese Tatsache erklärt sich nun aus der Lagerung der Sulfidgruppe im Ultramarin in dem einen Falle vorwiegend an die Al-Gruppen, im anderen Falle an die Si-Gruppen. Von diesem verschiedenen Verhalten der Ultramarine gegen saure Salze, z. B. Alaun oder schwefelsaure Tonerde macht ja die Technik sehr großen Gebrauch in der Herstellung von Alaunbeständigem Ultramarinblau für die Papierindustrie. Das Studium der Aluminatsilicate gibt nun in einfacher Weise Aufschluß über diese bisher ungeklärten Verhältnisse¹⁴⁾. Wenn Ultramarinblau der Formel $\text{Si}_6\text{Al}_4\text{Na}_6\text{S}_4\text{O}_{20}$ mit verdünnter Säure zersetzt wird, dann tritt $\frac{1}{4}$ Schwefel als H_2S aus; die übrigen $\frac{3}{4}$, die aller Wahrscheinlichkeit nach als niedere Sauerstoffverbindungen, die sich ableiten vom Schwefelhydrat, H_2SO , gebunden sind, scheiden sich als gefällter Schwefel ab:



Diese Schwefelsauerstoffgruppen sind darnach in kieselreichen Ultramarinen vorwiegend an Al gelagert.

Versuch 24. Bekannt sind die Arbeiten von Unger, Philipp, Heumann und Szilasi über das Silberultramarin. Diese Forscher waren für ihre Untersuchungen meistens auf Ultramarine angewiesen, welche ihnen von den Fabriken zur Verfügung gestellt wurden. Heumann und Philipp arbeiten mit kieselarmen Ultramarinen der mittleren Schwefelungsstufe¹⁵⁾. Über die physikalischen

¹⁴⁾ Zur näheren Orientierung verweise ich auf die diesbezüglichen Stellen in meinen Aufsätzen: „Zum heutigen Stande der Ultramarinforschung“ (Angew. Chem. 28, I, 147 [1915]) und „Kolloid-Chemie und Ultramarin“, Kolloid-Z. 19, 12 [1916].

¹⁵⁾ R. Hoffmann, Ultramarin. Braunschweig 1902.

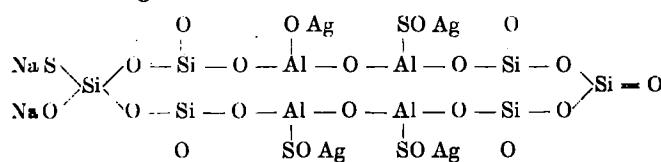
Eigenschaften der verwendeten Ultramarine, ob kolloidale, grob-disperse oder Satzsorten benutzt wurden, sind keine Mitteilungen gemacht.

Ludwig Wunder bestätigt in seinen Studien: „Über Ultramarin“ die von Heumann beobachtete Tatsache, daß das letzte Drittel des Natriums im Ultramarinblau schwerer beweglich ist als die beiden ersten¹⁶⁾.

Zur Herstellung von Silberultramarin aus dem mit dem Zeolith $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ erhaltenen Ultramarinblau der Zusammensetzung $\text{Si}_6\text{Al}_4\text{Na}_6\text{S}_4\text{O}_{20}$ (Versuch 23) behandelte ich zuerst einen dunkles, grobdispersen Satzblau mit einem Überschuß einer Lösung von Chlorsilber in Ammoniak im Autoklaven bei 200°. Nach vierstündiger Einwirkung wurde ein dunkelgrüner Körper erhalten, der aber unter dem Mikroskop noch eine reichliche Menge blauer Partikelchen erkennen ließ. Längere Dauer der Einwirkung führte zu tiefer gehenden Zersetzung.

Versuch 25. Da dieser Versuch nicht befriedigte, wurde eine neue Probe mit reinblauem, kolloidem Ultramarin gemacht, welches auf gleiche Weise mit Silbernitratlösung behandelt wurde. Es entstand ein hellgrünlichgrüner Körper, der, nach Abschlämmen der wenigen Zersetzungprodukte, unter dem Mikroskop gleichförmig amorph und ohne blaue Teilchen war. Die Untersuchung dieses Körpers ergab, daß 4 Natrium durch Silber ersetzt waren; das Grundsilikat entsprach der Zusammensetzung $\text{Al}_4\text{Si}_6\text{Ag}_4\text{Na}_2\text{O}_{21}$ oder $2(\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2)\text{Na}_2\text{O}$. Das Waschwasser enthielt ganz geringe Mengen von Tonerdesilikat und Schwefel und Schwefelsilber in Suspension, außerdem Spuren von Tonerde und Kieselsäure in Lösung.

Legt man die Konstitutionsformel für Ultramarinblau von Justin Wunder zugrunde, so erhält man für dieses Silberultramarin folgendes Bild:



Versuch 26. Auf demselben Wege wurde das Silberultramarin mit einer Lösung von Natriumnitrat im Überschuß behandelt. Ein mattblaues Natriumultramarin bildete sich zurück, das nur noch Spuren von Silber enthielt. Auch diese Umwandlung war von Zersetzungprodukten begleitet, weshalb von einer näheren Untersuchung abgesehen wurde. Silberultramarin läßt sich, wie aus Versuch 13 hervorgeht, auf direktem Wege aus Silberzeolith nicht herstellen. Für die Gewinnung dieses Körpers bleibt also nur der Substitutionsweg.

Versuch 27. Gmelin hat schon ohne Erfolg versucht, auf direktem Wege Kaliumultramarin herzustellen; die gleichen Ergebnisse meiner Laboratoriumsversuche Nr. 11 und Nr. 12 veranlaßten mich, den Versuch im Fabrikmaßstabe zu unternehmen. Der Kaliumzeolith $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurde mit K_2S_2 gemischt in zwei Ultramarintiegel gefüllt und weiter behandelt wie Versuch 23. Das Ergebnis blieb das gleiche wie Versuch 12. Unter den bei verschiedenen Temperaturen gezogenen Proben zeigte keine eine Neigung zu einer Ultramarinreaktion, wie man bei Natriumultramarin beobachten kann.

Die Darstellung von Ultramarinen, in welchen Natrium durch andere Elemente ersetzt ist, ist also auf direktem Wege unmöglich.

Versuch 28. Die Versuche mit dem aus Zeolith erhaltenen Ultramarinblau wurden weiter ausgedehnt auf die Herstellung von Ultramarinviolett und Ultramarinrot nach dem Verfahren von Justin Wunder mit Salzsäure und Chlor¹⁷⁾. Einzelheiten über die Verfahren finden sich an den angeführten Stellen. Für diese Versuche wurde kolloides Blau verwendet.

Nach Justin Wunder hat das fertig gebildete Ultramarinviolett die Zusammensetzung: $\text{Na}_5\text{Al}_4\text{Si}_6\text{S}_4\text{HO}_{23}$. Die mikroskopische Untersuchung des erhaltenen Körpers zeigte aber noch einen solchen

¹⁶⁾ L. Wunder, Über Ultramarin. (Chem.-Ztg. 37, 1017 bis 1018 [1913].)

¹⁷⁾ Justin Wunder, Über Ultramarin. (Chem.-Ztg. 30, 61, 78—80 [1906]).

Gehalt an unverändertem Blau, daß man die Violettbildung als das Übergangsstadium zum Ultramarinrot auffassen muß. Das gleiche Bild zeigen auch die so erhaltenen Violetts aus dem Fabrikbetriebe, die allerdings aus praktischen Gründen aus feinen bis mittelfeinen Satzsorten, also gröberdispersen Blaus hergestellt werden.

Versuch 29. Dieses Ultramarinviolett wurde nun in Rot übergeführt. Der erhaltene Körper ist aber auch noch chemisch kein einheitliches Individuum, denn unter dem Mikroskop bleiben immer Blaupartikelchen erkennbar und außerdem weiße Zersetzungprodukte. Dasselbe Resultat erhält man auch im Fabrikbetrieb. Nach Justin Wunder hat das durchgebildete Ultramarinrot die Formel:



Von einer quantitativen Untersuchung von Violett und Rot zur Aufstellung von Bruttoformeln wurde nach den erhaltenen Resultaten abgesehen.

Versuch 30. Von großem Interesse war es nun, zu sehen, ob das Ultramarinrot auch noch die Austauschfähigkeit der Ultramarine wenigstens zum Teil behalten hätte. Versuche mit Silbernitratlösung und mit Lösung von Chlorsilber in Ammoniak sowohl bei gewöhnlichem Druck als auch im Autoklaven führten nur zu farbloser Zersetzung.

Durch Einwirkung der Säure im Herstellungsprozeß sind also nicht nur Schwefelverbindungen umgewandelt worden, der Farbkörper hat auch Veränderungen erlitten in der Konstitution des Grundsilikats. Ultramarinrot zeigt also nicht mehr die Eigenschaften der Aluminatsilicate.

Versuch 31. Es wurde der Versuch gemacht, das aus Lapis lazuli gewonnene Ultramarin in Silberultramarin überzuführen, nach dem Heumannschen Verfahren¹⁸⁾ im zugeschmolzenen Glasrohr. Nach ungefähr $1\frac{1}{2}$ stündiger Einwirkung trat starke Zersetzung ein. Ein neuer Versuch wurde nach $\frac{3}{4}$ Stunden abgebrochen. Die Farbe war in Blaugrün übergegangen, enthielt aber auch reichlich Zersetzungprodukte. Unter dem Mikroskop waren noch viele Blaupartikelchen sichtbar. Der Körper wurde durch Waschen und Abschlämmen gereinigt und zeigte starke Silberreaktion.

Zusammenfassung.

Die Ultramarine sind ihrer Entstehung nach als Analoga der Zeolithe aufzufassen; als solche sind sie Aluminatsilicate und haben mit diesen die Austauschbarkeit von Alkali gegen andere Basen gemein. Aus den Zeolithen entstehen Ultramarine durch Ersatz des Wassers durch Sulfide; das Wasser der Zeolithe kann daher als chemisch gebunden angenommen werden. Anders konstituierte Silicate mit ähnlichen Tonerde-Kieselsäureverhältnissen, sogenannte Tonerdedoppelsilicate, z. B. Natrolith, Analcim, können eine partielle Ultramarinreaktion geben dadurch, daß sich unter Einwirkung von Alkali teilweise Aluminatsilicat bildet. Ebenso können die Silicate der Nephelingruppe meistens nur durch tiefgreifende Konstitutionsänderungen zu einer teilweisen Ultramarinbildung fähig werden. Die Mineralien der Nephelingruppe zeigen in bezug auf Neigung zu einer Ultramarinbildung mit Schwefelalkalien ganz verschiedenes Verhalten, was auf noch näher zu erforschende Konstitutionsunterschiede der Silicate schließen läßt. Die Herstellung von Ultramarinen auf Basis $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$ aus Zeolith zeigt dieselben Schwierigkeiten wie in der Praxis aus Kaolin und Kieselsäure. Ultramarine, in welchen Natrium durch andere Basen ersetzt ist, lassen sich auf direktem Wege nicht herstellen, sondern nur durch Substitution. Die Acidophilie und Basophilie der Aluminatsilicate führt auch zu Erklärungen über Konstitutionsverhältnisse in den Ultramarinkörpern. Ultramarinviolett und Ultramarinrot sind keine einheitlichen chemischen Individuen; Violett ist der Übergang zur Bildung von Rot, und dieses ist in seiner Konstitution auch des Grundsilikates gegen das ursprüngliche Ultramarinblau vollkommen verändert.

Die Bildung von Hauyn und Lapis lazuli hat in der Natur anscheinend in ähnlicher Weise stattgefunden, wie die Bildung von farbschwachen Ultramarinen aus den Zeolithen verwandten Mineralien im Laboratorium.

[A. 41.]

¹⁸⁾ R. Hoffmann, Ultramarin. Braunschweig 1902.