

# 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 Lemberg<sup>1)</sup> und Thugutt<sup>2)</sup> über die Sodalithe, von Gans<sup>3)</sup> über Zeolith, von Singer<sup>4)</sup> über Darstellung von Ultramarinen aus künstlichen Zeolithen. Unter Zugrundelegung der Hexit-Pentitheorie 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 Stellen<sup>5)</sup> 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 Nephelingrouppe näher untersucht werden. Diese Untersuchungen sollen sich daher hauptsächlich auf die Silicateseite 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 geglüht, bildet sich eine graublaugrüne Färbung, die in Wasser verschwindet.

Versuch 3. Wasserglas, mit  $\text{Na}_2\text{S}$  zur Trockne verdampft, gibt einen transparenten, dunkelgrünen Körper.

Versuch 4. Kaolin,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{Na}_2\text{S}$  gekocht bildet einen blaßgrünen Körper, der beim Trocknen auch wieder seine Farbe verliert; beim Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{S}$  bildet sich ein reines hellblaues Ultramarin, das auch beim Waschen seine Farbe nicht verliert. Mit  $\text{Na}_2\text{S}_3$  entsteht ein dunkleres Blau.

Versuch 5. Der natürliche Zeolith Gismondin  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Fundort: Cyklopeninsel bei Sizilien), zerfällt sich beim Kochen mit Schwefelnatriumlösung unter Abscheidung von zart hellgrünlich gefärbter Tonerde. Beim Glühen des feingemahlten Minerals mit  $\text{Na}_2\text{S}_3$  erhält man nach Auswaschen der Schmelze einen grünen Farbkörper, der mit Schwefel vorsichtig geröstet in hellblaues Ultramarin der Basis  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  übergeht; bei der Behandlung mit  $\text{Na}_2\text{S}_3$  ersetzt sich das  $\text{CaO}$  des Zeolithen durch  $\text{Na}_2\text{O}$ . Das erhaltene Blau ist in der Farbkraft feingemahlenem Lapis lazuli ähnlich. Unter dem Mikroskop ist noch viel weißes Tonerdesilicat sichtbar neben schönem, durchgeblendetem Dunkelblau,

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 Tonerdesilicat dagegen ließ sich auch bei fortgesetzter Behandlung mit Schwefel nicht in Ultramarin überführen.

Versuch 6. Der künstliche Zeolith  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gibt, mit  $\text{Na}_2\text{S}$  gekocht, einen blaugrünen Körper, der unter dem Waschen farblos wird. Durch Erhitzen mit  $\text{Na}_2\text{S}_3$  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,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , benutzt.

Versuch 7. Der künstliche Zeolith  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gibt, mit  $\text{Na}_2\text{S}$  gekocht einen intensiv dunkelgrünen Körper, der ebenfalls beim Trocknen seine Farbe verliert<sup>6)</sup>.

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 durchgeblendetes 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  $\text{K}_2\text{S}$  gekocht, färbt sich blaugrün. Es bildet sich ein Kaliumzeolith, und der übrige Natriumzeolith reagiert mit dem aus  $\text{K}_2\text{S}$  entstandenen  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Versuch 10. Der Zeolith  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , entstanden aus Natriumzeolith durch Behandlung mit Chlorcalciumlösung, verhält sich wie ein Natriumzeolith. Calcium wird durch Natrium aus Sulfid ausgetauscht.

Versuch 11. Der künstliche Zeolith  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  färbt sich, mit  $\text{K}_2\text{S}$  gekocht, nur ganz schwach blaßblaugrün.

Versuch 12. Derselbe Zeolith mit  $\text{K}_2\text{S}_3$  geschmolzen, ergibt einen schwarzen Körper, der, ausgewaschen und mit Schwefel gemischt und geglüht, grau bleibt.

Versuch 13. Der Zeolith  $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gibt, mit  $\text{Na}_2\text{S}$  und Polysulfid gekocht oder geglüht, einen schwarzen Körper unter Bildung von Silbersulfid und Natriumzeolith.

Versuch 14. Der analog erhaltene Quecksilberzeolith wird, mit  $\text{Na}_2\text{S}$  gekocht, ebenfalls schwarz. Mit Überschuß von Natriumpolysulfid geglüht, 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 Fr. Knapp<sup>7)</sup>.

Versuch 15. Der künstliche Zeolith  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  gab, mit  $\text{Na}_2\text{S}$  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 durchgeblendetes Ultramarin.

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

<sup>7)</sup> J. prakt. Chem. 31, 154; 32, 375; 34, 328; 38, 48.

<sup>1)</sup> und <sup>2)</sup> W. und D. Asch, Die Silicate. Berlin 1911.

<sup>3)</sup> Jahrbuch der Königl. Preuß. Geolog. Landesanstalt und Bergakademie 1905 und 1906, 26 und 27, Heft 1 und 2.

<sup>4)</sup> Über künstliche Zeolithe. Dissert. Berlin. Techn. Hochschule. 1910.

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

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  $\text{NaOH}$  bei  $100^\circ$ , noch bei  $180\text{--}190^\circ$  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  $\text{Na}_2\text{S}$  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.

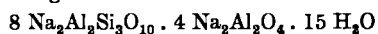
Versuch 17. Der natürliche Zeolith Chabasit (Fundort: Rübendörfel bei Aussig, Böhmen) wurde längere Zeit mit  $\text{NaCl}$  behandelt, so daß die Zusammensetzung der Formel  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  entsprach. Nach der Einteilung von Gans 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 Ultramarin<sup>8)</sup> war nicht zu erhalten. Wahrscheinlich hatte sich in beiden Fällen ein Silicat von niederem Kieselsäuregehalt abgespalten, das eine schwache Ultramarinreaktion gab.

Versuch 18. Analcim (Fundort: Seisser Alp, Tirol), zu den Tonerdedoppelsilicaten gehörend, 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  $\text{Na}_2\text{S}$  gekocht totale flockige Zersetzung mit grünlicher Färbung der abgeschiedenen Tonerde. Mit Polysulfid gegläut, 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 Tonerdedoppelsilicate lassen sich ja bei vorsichtiger Behandlung mit Alkali in Aluminatsilicate überführen. Die Versuche mit Zeolithen auf Basis  $4\text{SiO}_2$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3 : 3\text{SiO}_2$ .

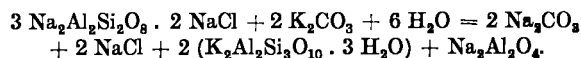
Versuch 19. Nephelin. (Fundort: Laacher See, Eifel). Formel:  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (außerdem noch Kalium und Calcium vorhanden) gibt, mit  $\text{Na}_2\text{S}$  gekocht, eine flockige Zersetzung mit grüngelblicher Tonerde. Das Zersetzungsprodukt wurde gewaschen, filtriert und getrocknet und dann mit  $\text{Na}_2\text{S}_3$  gegläut. Es wurde ein graugrüner Körper erhalten, der beim Waschen wieder weiß wird. Fein geschlämmter Nephelin zeigt, mit  $\text{Na}_2\text{S}_3$  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  $\text{Na}_2\text{S}$  gekocht, wie Nephelin. Die Schmelze mit  $\text{Na}_2\text{S}_3$  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  $\text{Na}_2\text{S}$  entstand ein hellgrüner Körper infolge teilweiser flockiger Zersetzung. Nach Thugutt<sup>9)</sup> zerfällt der blaue Chloridsodalith bei Behandlung mit Kaliumcarbonatlösung nach der Gleichung:



Eine ähnliche Reaktion ergibt sich bei Einwirkung von Alkalisulfid, wodurch dann die grüngelbliche Tonerde entsteht. Die Sodalithe kann man als Abkömmlinge des Natronnephelinhydrats auffassen; ein Teil des Krystallwassers ist durch die verschiedensten Salze ersetzt. Tritt nun  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  an Stelle von  $\text{NaCl}$ , so bildet sich der Sulfatsodalith oder Nosean. Mit  $\text{Na}_2\text{S}_3$  entsteht Ultramarin. Eine Ultramarinbildung aus fertig gebildetem Sodalith ist aber nur durch Spaltung desselben möglich. Sodalith, mit Polysulfid gegläut, 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:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ . 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  $\text{Na}_2\text{S}$  ein schleimiges Tonerdesilicat ab, das keinerlei Färbung annimmt. Beim Erhitzen des feingepulverten Minerals mit  $\text{Na}_2\text{S}_3$  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  $\text{Na}_2\text{S}$  das gleiche Verhalten. Aus der Schmelze mit  $\text{Na}_2\text{S}_3$  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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und weitere Addition von Schwefel eine Ultramarinreaktion stattfinden könne 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 vermischt mit Bestandteilen des Urgesteins. Der Ittnerit reagierte leichter zu Ultramarinblau als der Nosean.

Diese Versuche mit den Silicaten der Nephelingroupen 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 Ultramarinreaktionen 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 auffallend langsam vorwärts gekommen ist<sup>10)</sup>.

Da diese Untersuchungen im kleinen Laboratoriumsmaßstabe 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  $105^\circ$  getrocknet, hatte er folgende Zusammensetzung:

$\text{SiO}_2$	46,96%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	26,21%
$\text{Na}_2\text{O}$	15,96%
$\text{H}_2\text{O}$	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 kieselsäurehaltige Mischungen mit einem Wassergehalte von etwa 5% Wasser besser durchgebildetes Blau geben

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

<sup>9)</sup> W. und D. Asch, Die Silicate. Berlin 1911. Julius Springer.

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

von lebhaftem reinen Farbton als solche Mischungen, in welchen das Tonerdsilicat wasserfrei ist<sup>11)</sup>. Der Permutit wurde mit der doppelten Menge  $\text{Na}_2\text{S}_2$  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  $150^\circ$  an bis zu  $360^\circ$ . Da wir nun in der Permutitmischung mit fertigem Polysulfid arbeiten, wurde die Temperatur von  $300^\circ$  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 der Tiegel befand sich verschlackte und verbrannte Ware, es folgten violettrot angelaufene Schichten, eine reinblaue Zone und im Kern schwärzlichgrünliche 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, schwärzlichgrünlichen Stich hatte. Durch gelindes Nachrösten bis  $150^\circ$  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:



Für die weiteren Versuche mit diesem Ultramarinblau war die Überführung in den kolloiden Zustand zweckmäßig, da es in dieser Form am reaktionsfähigsten ist<sup>13)</sup>. Das fertig gebrannte und durch sorgfältiges Waschen von Salzen befreite Rohblau wurde durch Naßmahlung fein verrieben und dann einem Schlammprozeß 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 Schlusse, 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.

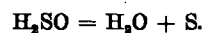
Die Bildung von natürlichem Ultramarin, Lapis lazuli, kann unter analogen Bedingungen stattgefunden haben, wie die Bildung von künstlichem Ultramarin, also während der Bildung des entsprechenden Grundsilicates unter gleichzeitiger Einwirkung der entsprechenden Schwefelverbindungen. In Zeolithbildung 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

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  $3 \text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9 \cdot 2 \text{Na}_2\text{S}_2$ . Die Technik benutzt einen erfahrungsgemäß praktischeren Weg zur Erzielung aller Farbenshattierungen 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 Tonerdesilicate 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 Acido- und Basophilie der Aluminatsilicate erklärt sich auch zwanglos die Stellung der Schwefelgruppen in der Ultramarinmolekel. Kieselreiche Ultramarine mit dem Verhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{SiO}_2$  sind widerstandsfähiger gegen verdünnte Säuren und saure Salze als kieselarme Blaus mit dem Verhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3 : 2 \text{SiO}_2$ ; 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 Verhältnisse<sup>14)</sup>. Wenn Ultramarinblau der Formel  $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{Na}_6\text{S}_4\text{O}_{20}$  mit verdünnter Säure zersetzt wird, dann tritt  $\frac{1}{4}$  Schwefel als  $\text{H}_2\text{S}$  aus; die übrigen  $\frac{3}{4}$ , die aller Wahrscheinlichkeit nach als niedere Sauerstoffverbindungen, die sich ableiten vom Schwefelhydrat,  $\text{H}_2\text{SO}$ , 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, Hennann 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 arbeiteten mit kieselarmen Ultramarinen der mittleren Schwefelungstufe<sup>15)</sup>. Über die physikalischen

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

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

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

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

<sup>15)</sup> R. Hoffmann, Ultramarin. Braunachweig 1902.

