

Studien über die Konstitution der Ultramarine¹⁾.

Von LAURENZ BOCK.

(Eingeg. 28.10.1919.)

Die Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen den Zeolithen und Ultramarinen liefern einen interessanten Beitrag zur Erkenntnis der vielumstrittenen Konstitution des Ultramarins.

In dem Zeolith, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, ist nur das Wasser auf geeignete Weise durch ein Sulfid zu ersetzen, um vom Zeolith zum Ultramarin zu gelangen²⁾.

Daraus entsteht das hypothetische kieselreiche Ultramariningrün: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{Na}_2\text{S}$, das aber eher als Ultramarinweiß anzusehen ist, weil es bei Behandlung mit Säure den Schwefel hauptsächlich als H_2S verliert.

Hieraus bildet sich das kieselreiche Ultramarinblau: $2(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2)\text{Na}_2\text{S}_4$.

Über die Frage, welche Stellung das Wasser im Molekül der Zeolithe einnimmt, gingen bisher die Ansichten sehr auseinander.

Die neuesten Untersuchungen: „Über die Natur des Wassers in den Zeolithen“, Dissertation, Breslau 1917, von Georg Stoklossa, zeigen nun, daß das Wasser in den Zeolithen chemisch gebunden ist.

Da wir nun die Schwefelverbindungen in den Ultramarinen als Ersatz des Wassers in den Zeolithen anzusehen haben, so ist auch die Annahme berechtigt, daß der Schwefel in den Ultramarinen chemisch gebunden sein muß.

Das schwefelarme grüne Ultramarin der kieselarmen Reihe hat die empirische Zusammensetzung: $\text{Si}_6\text{Al}_6\text{Na}_8\text{S}_2\text{O}_{24}$. Der Schwefel liegt nach R. Hoffmann hier in Disulfidbindung vor. Dem diesem Grün zugrunde liegenden Zeolith käme folgende Formel zu: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, das daraus abgeleitete kiesel- und schwefelarme Ultramariningrün zeigt dann die Zusammensetzung: $3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2)\text{Na}_2\text{S}_4$.

Der Schwefel ist zur Hälfte als Sulfidschwefel und zur Hälfte als Fällungsschwefel enthalten³⁾.

Anstatt in Disulfidbindung, wie R. Hoffmann annimmt, kann in diesem Grün der Schwefel aber auch so gelagert sein, daß ein Al — mit Na_2S — verbunden ist, und die gegenüberliegende Gruppe als — Al — NaOS in der Ultramarinmoleköl enthalten ist, was ebenso gut möglich wäre. Der Schwefel ist dann auch zur Hälfte als Sulfidschwefel und zur Hälfte als Fällungsschwefel enthalten.

Der Unterschied zwischen Grün und dem daraus hergestellten Blau liegt dann im niederen Na-Gehalt und höheren Gehalt an Schwefelsauerstoffverbindungen.

Durch Nachröstung mit Schwefel (SO_2) geht das Grün in Blau der Formel $\text{Na}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{S}_2\text{O}_{24}$ über, d. h. $\text{Na}_{14}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{S}_4\text{O}_{48}$.

Nach R. Hoffmann läge der Gedanke nahe, daß dieses Blau keine einheitliche Verbindung, sondern als eine mechanische oder molekulare Mischung von einem Moleköl Blau der hohen Stufe mit einem Moleköl des Grundsilikats aufzufassen sei, und daß ihm dann die Formel zukomme:

$\text{Si}_6\text{Al}_6\text{Na}_8\text{S}_2\text{O}_{24}$ } oder nehmen wir die Zeolithformel = $\{ 3 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \}$ Na_2S_4 .
 $\text{Si}_6\text{Al}_6\text{Na}_6\text{O}_{24}$ } als Grundlage = $\{ 3 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \}$.

Diese Ansicht wird durch den weiter unten beschriebenen Versuch 2 bestätigt.

In diesem Blau ist ein Viertel des Schwefels als Sulfidschwefel, und drei Viertel sind als Fällungsschwefel enthalten.

Auf dem gleichen Wege gelangt man zum kieselarmen und schwefelreichen Ultramariningrün der Zusammensetzung $\text{Na}_{10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{S}_2\text{O}_{24}$, das auch, wie das kieselreiche Grün, als wahrscheinliches Übergangsstadium der hohen Schwefelstufe anzusehen ist.

Dieses Grün ist in reinem isolierten Zustande nicht zu erhalten, weil durch den notwendigen Überschuß an Schwefel bei Probenahme aus dem Ofen die Blaubildung zu leicht beginnt. Ist aber die Ultramarinreaktion noch nicht weit genug vorgeschritten, so erhält man einen Körper, der dem Ultramarinweiß chemisch näher steht.

¹⁾ Fortsetzung meiner Arbeiten in dieser Zeitschrift: „Zum heutigen Stande der Ultramarinforschung“, **28**, I, 147 [1915] und: „Über den kontinuierlichen Zusammenhang der Ultramarine mit anderen Silicaten“, **30**, I, 161 [1917].

²⁾ Zur näheren Orientierung bezüglich der Konstitutionsformeln und der hier wegen Raumangst nur kurz angedeuteten weiter abgeleiteten Formeln verweise ich auf meine früheren Aufsätze in dieser Zeitschrift.

³⁾ Zum näheren Verständnis dieser Ausführungen verweise ich auf die frühere Arbeit: „Zum heutigen Stande der Ultramarinforschung“, Angew. Chem. **28**, I, 147 [1915].

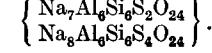
Aus diesem Grün leitet sich das bekannte, kieselarme, schwefelreiche Blau der Formel $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{S}_2\text{O}_{24}$ ab = $3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2)$ Na_2S_4 .

Das Verhältnis von Sulfidschwefel zu Fällungsschwefel = 1 3⁴⁾.

Die Vermutung, daß das Ultramarinblau der mittleren Schwefelstufe der kieselarmen Reihe:



ein Mischprodukt aus dem schwefelarmen und schwefelreichen Blau der kieselarmen Reihe ist, läßt sich bestätigen bei der Aufstellung der Konstitutionsformel, die sich nur darstellen läßt als eine molekulare Mischung von:



Wie in bezug auf den Gehalt an SiO_2 in der Ultramarinmischung sich alle erdenklichen Zwischenstufen herstellen lassen, die dann als Mischprodukte von kieselreichen und kieselarmen Ultramarinen aufzufassen sind, so auch analog im Schwefelgehalt.

Als normale Ultramarintypen sind daher anzusehen das kieselarme schwefelreiche Blau: $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{S}_2\text{O}_{24}$ und das kieselreiche schwefelreiche Blau: $\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_6\text{S}_4\text{O}_{20}$.

Versuch 1. Das dem reinen Ultramarin des Lapis Lazuli analog zusammengesetzte kieselarme Blau der hohen Schwefelstufe $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{S}_2\text{O}_{24}$ wurde aus folgender Mischung gebrannt:

12,37 Böhmisches Kaolin mit 1,1% H_2O ,
16,58 Bayerisches Kaolin mit 11,1% H_2O ,
5,19 Englisches Kaolin mit 11,4% H_2O ,
26,73 Soda (98% ig),
0,5 Natriumsulfat,
34,65 Schwefel,
0,25 Äztnatron,
3,95 Harz.

Das ausgewaschene Rohblau wurde durch 24 stündiges Naßmahlen und nachfolgendes Abschlämmen in den kolloiden Zustand übergeführt.

Die Versuche, Natrium durch andere Elemente zu ersetzen, verlaufen nicht so glatt, wie sie in der Literatur dargestellt sind. Die Nebenreaktionen spielen dabei doch eine wichtigere Rolle als bisher angenommen wurde. Besonders bei den kieselarmen Ultramarinen ist die Neigung zur Zersetzung größer als bei den kieselreichen. Auch erleiden die kieselarmen Sorten leichter Zersetzung bei Behandlung mit neutralem Silbernitrat unter starkem Druck und hoher Temperatur als die kieselreichen. Da es nun hier zunächst mehr darauf ankam, überhaupt die Austauschverhältnisse des Natriums zu beobachten, als vollkommene Substitution zu erreichen, so wurde die Behandlung mit ammoniakalischer Chlorsilberlösung auf dem Wasserbade vorgenommen. Die Lösung wurde dabei öfters erneuert. Die ganze Behandlung dauerte eine Woche.

Analyse des Blaus:	Berechnet:	Gefunden:
Na_8	17,88%	17,76%
Al_6	15,80%	15,95%
Si_6	16,50%	16,56%
S_4	12,47%	12,36%
O_{24}	37,35%	37,37%
	100,00%	100,00%

Nachdem angenommen wurde, daß die Einwirkung von Chlor Silber beendet sei, wurde der Körper gründlich ausgewaschen und abgeschlämmt. Die Farbe blieb schmutziggraugrün. Unter dem Mikroskop zeigte sich dann das Bild eines einheitlichen grünen Körpers ohne blaue Partikel.

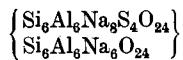
Die Berechnung der Verhältnisse in dem Grundsilikat ergab folgende Werte:

Berechnet:	Gefunden:
Ag_6	45,41%
Na_2	3,22%
Si_6	11,97%
Al_6	11,40%
O_{24}	28,00%
	100,00%

oder: $3(\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2) \cdot \text{Na}_2\text{O}$.

⁴⁾ In meinen früheren Untersuchungen über die Stellung der Schwefelverbindungen in der Ultramarinmoleköl kam ich zu dem Ergebnis, daß bei den kieselreichen Ultramarinen der Schwefel zum Teile an Si gelagert sein müsse, woraus sich dann die höhere Widerstandsfähigkeit dieser Blaus gegen Alaun und schwache Säuren erklärt. In den kieselarmen Ultramarinen ist dagegen sämtlicher Schwefel an Al gelagert, woraus auch die Unbeständigkeit gegen Alaun und schwache Säuren hervorgeht.

Versuch 2. Die Behandlung von kiesel- und schwefelarmem Grün und Blau: $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{S}_2\text{O}_{24}$ und $\text{Na}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{S}_2\text{O}_{24}$ mit Silberverbindungen ergab bei verschiedenen Wiederholungen mit Ultramarinen aus verschiedenen Rohbränden so unterschiedliche Resultate, daß diese Farbkörper tatsächlich keine gleichmäßig konstituierten Körper zu sein scheinen, sondern Zwischenstufen darstellen. Es ist anzunehmen, daß das Silicat $\text{Si}_6\text{Al}_6\text{Na}_6\text{O}_{24}$ in dem Komplex,



in ähnlicher Weise wie das Ultramarinviolett oder -rot durch Salzsäure, durch Einwirkung von schwefliger Säure mehr oder weniger Veränderungen in seiner Konstitution erleidet, wobei sich nicht immer Aluminatsilicat im gleichen Verhältnis bildet, und wodurch die Austauschfähigkeit variiert.

Das für diese Versuche verwendete Grün war gebrannt aus einer Mischung von:

42,37 Kaolin aus Pilsen 5% H_2O ,
38,13 Soda (98% ig),
0,5 Ätznatron,
15,25 Schwefel,
4,23 Harz.

Das so erhaltene Grün wurde mit 5% Schwefel vermahlen und vorsichtig in üblicher Weise zu Blau geröstet.

Kieselreiches Blau, das durch Überhitzen oder Fehler in der Rohmischung zu wenig Schwefelgehalt hat, gibt bei Behandlung mit Silbersalzen die gleichen Resultate, so daß auch hier eine Mischung von normalem, kieselreichen Ultramarin und dem mehr oder weniger veränderten Grundsilicat vorliegt.

Ergebnisse: Das auf Basis $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ durchgebildete kiesel- und schwefelreiche Ultramarinblau ist als eine sichergestellte, einheitliche chemische Verbindung anzusehen, die Natrium, Schwefel, Tonerde und Kieselsäure immer in einem bestimmten Verhältnis enthält. Das gleiche gilt von dem kieselarmen und schwefelreichen Ultramarinblau, das auch einen einheitlichen Körper darstellt.

Aus dem hier beschriebenen Zusammenhang zwischen Zeolithen und Ultramarinen geht hervor, daß die

Ultramine den Aluminatsilicaten analog konstituiert sind.

Die Schwefelverbindungen in den Ultramarinen sind als Ersatz des Wassers in den Zeolithen aufzufassen.

Ultramarin — Violett und — Rot sind nach meinen früheren Untersuchungen keine einheitlichen chemischen Individuen, ebensowenig wie schwefelarme grüne und blaue Ultramarine.

Übersicht über die bisher bekannten Ultramine und ihre Verwandtschaft mit natürlichen und künstlichen Silicaten.

I. Kieselarme Verbindungen:

a) natürliche:

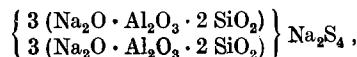
Gismordin $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Zeolith),
Nephelin $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (bildet das Grundsilicat nach bisherigen Anschauungen für die folgenden Körper),
Sodalith 3 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) $\cdot 2\text{NaCl}$,
Nosean und Hauyn 3 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) $\cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$,
Lapis Lazuli 3 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) $\cdot \text{Na}_2\text{S}_4$ (ist aber chemisch als Abkömmling der Zeolithe aufzufassen).

b) künstliche:

künstliches Grundsilicat nach R. Hoffmann $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$ oder entsprechend der Zeolithformel:



künstlicher Zeolith $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
schwefelarmes Ultramarinviolett 3 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) $\cdot \text{Na}_2\text{S}_2$,
schwefelarmes Ultramarinblau



schwefelreiches Ultramarinblau 3 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) $\cdot \text{Na}_2\text{S}_4$.

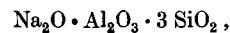
II. Kieselreiche Verbindungen:

a) natürliche:

Natrolith $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist ein Tonerdedoppelsilicat.

b) künstliche:

künstliches Grundsilicat nach R. Hoffmann $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ gebildet aus $\text{Al}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$ mit Na_2CO_3 oder:



künstlicher Zeolith $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
schwefelreiches Ultramarinblau 2 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) Na_2S_4 .

III. Substitutionsprodukte:

a) aus Zeolithen:

1. kieselarm: $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
2. kieselreich: $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

b) aus Ultramarinen:

1. kieselarm: $3(\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot \text{Na}_2\text{O}$,
2. kieselreich: $2(\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2) \text{Na}_2\text{O}$.

(A. 123.)

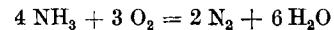
Die Bildung von freiem Wasserstoff in der umgekehrten Ammoniakflamme.

Von FRIEDRICH C. G. MÜLLER, Brandenburg.

(Eingeg. 10./11. 1919.)

Die Verbrennung des Ammoniakgases mit Sauerstoff läßt sich mit Hilfe einer vom Verfasser in der Zeitschrift f. physik. u. chem. Unters. 1913, 169, beschriebenen neuen Versuchsanordnung gut vorführen und quantitativ verfolgen. Der zugehörige Brenner mit elektrischer Zündung besteht aus einem 8 mm weiten, 20 cm langen, oben mit seitlichem Ansatz versehenen, unten bis auf eine 1 mm weite Öffnung mit Ton ausgekleidetem Glasrohr, welches in seinem Innern die isolierten, an der Brenneröffnung in eine 2 mm lange Funkenstrecke ausgehenden Drähte enthält. Gedachtes Brennerrohr tritt durch die eine Bohrung des Verschlußstopfens bis in die Mitte eines 500 ccm-Kolbens, während die andere Bohrung das Ableitungsrohr aufnimmt. In den Kolben bringt man 100 ccm starke Ammoniaklösung, treibt durch Erwärmen mit einer kleinen Flamme alle Luft aus, setzt die Funkenstrecke in Tätigkeit und leitet aus einer Meßglocke möglichst reinen Sauerstoff durch das Brennerrohr. So entsteht eine abwärts gerichtete Ammoniakflamme, und durch das Ableitungsrohr entweicht ein lebhafter Gasstrom in die durch Wasser abgesperrte Auffangglocke.

Von diesem Verbrennungsgase hatte man bis dahin angenommen, daß es reiner Stickstoff sei, und daß sich der Vorgang nach der Formel



abspiele. Der Versuch aber gibt viel mehr Gas, als der Formel entspricht, und dieses Gas ist brennbar und enthält neben Stickstoff etwa 40% freien Wasserstoff. Dieses ganz unerwartete Auftreten von Wasserstoff wurde im Laufe der Jahre oftmals bestätigt und dabei immer das Volumverhältnis von Stickstoff zum Wasserstoff nahezu gleich 3:2 gefunden.

Zur Erklärung dieser Tatsache nahm ich eine teilweise Dissoziation von NH_3 in dem glühenden Flammensaume an. Demgegenüber hat Raschig in einem lehrreichen Aufsatz (Z. f. phys. u. chem. Unterr. 1918, 138) die Theorie entwickelt, daß der eigentliche Verbrennungsvorgang nach der einfacheren Gleichung:



verlaufe, das entstandene N_2H_2 aber sofort in N_2 und H_2 zerfalle, worauf ein Teil des H_2 nachträglich verbrenne. Man wird sich dieser Auffassung wohl anschließen können, aber sich dessen bewußt bleiben, daß das feste Volumverhältnis beider Gase auf einen stöchiometrisch bestimmten chemischen Vorgang deutet, während eine nachträgliche Teilverbrennung von allerlei physikalischen Umständen stark beeinflußt werden sollte. Raschig selbst hat einen Versuch in der Weise durchgeführt, daß er die Flamme auf kaltes Wasser treffen ließ; aber auch dann das Verhältnis 3:2 festgestellt. Selbstverständlich richtet sich dieser Befund auch gegen meine Annahme einer teilweisen Dissoziation. Demnach scheint eine endgültige und durch Versuche gestützte Erklärung der Bildung von 40% freiem Wasserstoff in der umgekehrten Ammoniakflamme noch auszustehen.

[A. 182.]