

Wie man sieht, sind für die solvatisierten Ionen im allgemeinen die $l \cdot \eta$ in nichtwässrigen Lösungsmitteln kleiner als in Wasser, die Radien also größer. Fast immer handelt es sich hierbei um Flüssigkeiten, die ein bedeutend größeres Molvolumen als Wasser haben, so daß auch bei gleicher Anzahl von angelagerten Solvensmolekülen sich ein größerer Ionenradius ergeben kann. In den Fällen, wo die annähernde Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes festgestellt war, konnte nun leicht durch Vergleich des aus der Beweglichkeit nach (1) berechneten Radius mit der Wirkungssphäre des nackten Ions⁸⁾ unter plausiblen Annahmen über das Molvolumen der in der Solvathülle dicht gepackten Lösungsmittelmoleküle die mutmaßliche mittlere Zahl der mitgeführten Moleküle (Solvationszahl) berechnet werden⁹⁾. Wir geben in Tabelle 3 einige wieder; sie mögen, wegen der zahlenmäßigen Unsicherheit der Unterlagen, absolut mit einer Fehlermöglichkeit von $\pm 50\%$ behaftet sein, sind aber untereinander besser vergleichbar.

Tabelle 3. Solvationszahlen.

Lösungsmittel	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl	Br	J ⁻
Wasser ¹⁰⁾	7	4	—	—	—	—
Methylalkohol	7½	5½	4	4	2½	1
Äthylalkohol	6	4	3½	4	4	2
Aceton	4	4½	4	2	½	0
Acetonitril	—	5	4	—	2	0
Furfurol	—	5	4	—	—	0
Pyridin	—	4	3	—	—	0

Bemerkenswert ist, daß sich für alle Ionen niedrige Solvationszahlen ergeben, die darauf schließen lassen, daß die Schicht der festhaftenden Solvensmoleküle meist nur von monomolekularer Dicke ist. Wir sehen ferner, daß sowohl in der Alkali- wie in der Halogenreihe die Zahlen mit steigendem Ionengewicht abfallen, deswegen, weil die Dipolgruppen der Solvensmoleküle an das Zentrum der kleineren (und leichteren) Ionen näher herantreten können, also von diesen stärkere Kraftwirkungen erfahren. Bei Na⁺ und K⁺ sind die Solvationszahlen in allen Lösungsmitteln annähernd konstant (trotzdem sind natürlich z. B. in Wasser und Methylalkohol die Radien dieser Ionen viel kleiner, die $l \cdot \eta$ viel größer als in Furfurol oder Pyridin mit ihren viel größeren Molekülen [Mol.-Gew. 96 und 79 gegen 18 und 32], wie Tabelle 1 zeigt). Bei den Halogenionen sehen wir aber, daß in den vier hier aufgeführten nicht hydroxylhaltigen Medien die Solvationszahlen kleiner sind als in den Alkoholen. Man muß diese auffällige Erscheinung sicher mit den Dipoleigenschaften der betreffenden Lösungsmittel in Zusammenhang bringen. Es sind ja nicht die ganzen Solvensmoleküle, die von der Kraft-

wirkung des Ions erfaßt werden, sondern nur einzelne Atome oder Atomgruppen an ihnen, die einen halbpolgaren Charakter tragen, wie die OH-Gruppe der Alkohole, die O-Atome des Acetons und Furfurols, die CN-Gruppe des Acetonitrils, das N-Atom des Pyridins. Nur so läßt sich ja auch verstehen, daß für Na⁺ und K⁺ die Solvationszahlen in allen Lösungsmitteln fast gleich ausfallen, ganz unabhängig von der Molekülgröße — es wird eben nur ein negatives Atom oder eine negative Atomgruppe an diese Ionen herangezogen, der übrige Rumpf der Moleküle ragt je nach seiner Größe mehr oder weniger weit in die Umgebung des Ions hinaus. Nun ist allein in den Alkoholen ein Atom von halbpolem positiven Charakter vorhanden — das H-Atom der OH-Gruppe — neben dem ausgesprochen negativen O-Atom der gleichen Gruppe. Dagegen haben alle anderen genannten Lösungsmittel nur ausgesprochen elektronegative Atome oder Gruppen (die CN-Gruppe ähnelt ja einem Halogenatom), und man muß sich wohl vorstellen, daß die korrespondierende positive Überschußladung des Moleküls den diesen Atomen bzw. Gruppen benachbarten Teilen des Kohlenwasserstoffrestes aufgezungen und über sie gleichsam zersplittert ist. Es ist also gut verständlich, daß allein in den Alkoholen positive und negative Ionen gleichmäßig solvatisiert sind, in den anderen genannten Lösungsmitteln (Aceton, Acetonitril, Furfurol, Pyridin) aber die positiven Ionen im Solvationsgrad bevorzugt sind, da der negative Pol der Solvensmoleküle näher an ein positives Ion herantreten kann als der räumlich zersplitterte, also im Inneren des Moleküls lokalisiert zu denkende positive Pol an ein negatives Ion.

Neuerdings hat Remy¹¹⁾ sowie, ihm folgend, Babo-rovský¹²⁾ nach der Überführungsmethode die Zahl der von Ionen in Wasser mitgeführten Wassermoleküle berechnet. Nach dieser Methode erhält man aber nicht nur das am Ion festhaftende, sondern auch das durch Strömung mitgeführte Wasser, während Rechnungen, die sich auf die Formel von Stokes stützen, nur das erstere ergeben. In der Tat findet Remy für Li⁺ und Na⁺ höhere Zahlen als die der Tabelle 3, nämlich 12,6 und 8,4. Da die Menge des „Strömungswassers“ von vielen schwer zu übersehenden Faktoren abhängt, täte man wohl gut, die Namen „Solvationszahl“ und „Solvathülle“ den bei der Wanderung am Ion festhaftenden Solvensmoleküle vorzubehalten. — Es ist auch üblich, mit Solvation die gesamte Wechselwirkung zwischen Ion und Solvens zu bezeichnen, wie sie sich in der Polarisation der Lösungsmittelmoleküle und in der Solvationsenergie ausdrückt (d. i. in der Arbeit, die man gewinnt, wenn man ein Ion aus dem isolierten gasförmigen Zustand in die unendlich verdünnte Lösung überführt). Auch wir werden im folgenden das Wort Solvation in diesem Sinne gebrauchen. Um Verwechslungen zu vermeiden, wollen wir die im vorhergehenden berechnete Solvation als „stabile“ oder „chemische“ bezeichnen (weil sie zur Entstehung eines stabilen chemischen Individuums führt), im Gegensatz zu der „gesamten“.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

⁸⁾ Z. B. nach Goldschmidt, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1268 [1927].

⁹⁾ Ulich, Trans. Faraday Soc., I. c.

¹⁰⁾ In Wasser kann die Rechnung für K⁺, Cl⁻, Br⁻ und J⁻ nicht durchgeführt werden, weil hier das Stokes'sche Gesetz nicht gilt.

¹¹⁾ Remy, Die elektrolyt. Wasserüberführung, Fortschr. Chem. Physik u. physikal. Chem., Bd. 19, H. 2 [1927].

¹²⁾ Babo-rovský, Ztschr. physikal. Chem. 129. 129 [1927].

Zur Kenntnis der Ultramarine.

Von Dr.-Ing. ERHARD GRUNER.

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Techn. Hochschule Dresden.

(Eingeg. 23. März 1928.)

Um die Ultramarinsynthese¹⁾ genauer zu verstehen und um das Kunstprodukt mit dem natürlichen Lapislazuli vergleichen zu können, muß man zuerst einen Ein-

¹⁾ K. Hoffmann, Ultramarin, Braunschweig 1902. L. Bock, Fabrikation der Ultramarinfarben, Halle 1918.

blick in die Theorien der Silicatchemie erlangen. Bei allen Versuchen, Silicate zu formulieren, war der Gedanke die Frage nach deren Konstitution. Indessen dürfte es mit den heutigen physikalischen und chemischen Hilfsmitteln ausgeschlossen sein, die absolute Kon-

stitution zu ermitteln*); denn es gibt kein Lösungsmittel, das sie unersetzt in Lösung bringt. Und bei den Methoden des Aufschließens tritt gleichfalls eine so weitgehende Zersetzung ein, daß es hoffnungslos ist, in diesen Lösungen nach Molekülen zu suchen. Ob ferner die konstitutionelle Zusammensetzung eines Silicat-schmelzflusses die gleiche ist wie die im kristallisierten Zustande, ist noch sehr die Frage. Infolgedessen ist die Bestimmung der Molekulargröße mit unüberwindlichen Schwierigkeiten verknüpft, so daß alle Silicatformeln nur einen relativen Wert besitzen. Trotzdem wird man aber nicht ohne deren Formulierung auskommen können, denn auch Silicate geben ganz bestimmte Reaktionen; man denke an die weitverbreiteten Verwitterungserscheinungen, die in sehr vielen Fällen so eindeutig sind, daß sie geradezu zur Aufstellung von Reaktionsformeln zwingen. Es können das aber eben nur jene relativen Konstitutionsformeln sein, welche die Schicksale bestimmter Molekülgruppen bei ihren Umsetzungen veranschaulichen sollen.

Das Verdienst, derartige Formeln in die Silicat-chemie eingeführt zu haben, gebührt V e r n a d s k i²⁾. Formeln dieser Art sind sinnfällig. Deshalb ist die Theorie von V e r n a d s k i auch ohne Kampf von der Wissenschaft aufgenommen worden. Eine Formulierung dieser Art hat aber mit Konstitution nicht mehr viel zu tun. Denn sie kann die Unterschiede nicht angeben, die im Verhalten eines kristallisierten Silicates und eines gleicherart zusammengesetzten Glasflusses bestehen.

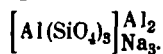
An dieser Stelle hat während des Krieges und in den Jahren danach J o h a n n J a c o b³⁾ in Zürich den Versuch gemacht, die W e r n e r s c h e Koordinations-theorie auch auf die Silicate anzuwenden. Diese Theorie soll hier nur soweit erörtert werden, als sie für die Erkenntnis der Ultramarinverbindungen von Wichtigkeit ist.

J a c o b bezeichnet als zwei sehr häufig auftretende Silicattypen die beiden komplexen Säuren

$[\text{Si}(\text{SiO}_4)_3] \text{H}_8$, analog der bekannten Säure $[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \text{H}_8$ und $[\text{Al}(\text{SiO}_4)_3] \text{H}_9$, „ „ „ „ $[\text{Al}(\text{MoO}_4)_3] \text{H}_9$ ⁴⁾.

Danach unterscheidet man zwischen gewöhnlichen komplexen Isosilicaten und Alumosilicaten. Da der Wasserstoff beider Säuren ganz oder teilweise durch Aluminium ersetzt werden kann, so wird dieses Element in den Alumosilicaten eine doppelte Rolle zu spielen haben, je nachdem es dem Komplex angehört oder nicht. Die zweifache Rolle des Aluminiums war indes, wenn auch ohne Formulierung, schon früher, vor allem von B e r z e l i u s⁵⁾ erkannt worden.

Zu den Alumosilicaten gehören auch die Ultramarine, synthetische sowohl als auch der natürliche Lapislazuli. Der Grundtypus dafür ist das Mineral Nephelin, ein Natrium-Aluminium-Alumosilicat, das seinen Eigenschaften gemäß nach J a c o b zu formulieren ist:



Nephelin hat nun die Eigenschaft, durch Einwirkung von Chlornatriumdampf 1 Mol. NaCl zu adsorbieren⁷⁾ und

²⁾ G. T a m m a n n, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **125**, 301 [1923].

³⁾ V e r n a d s k i, Ztschr. Krystallogr. Mineral. **34**, 37 [1901].

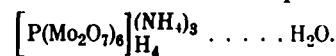
⁴⁾ J. J a c o b, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **106**, 229 [1919]; Helv. chim. Acta **3**, 669 [1920].

⁵⁾ A. R o s e n h e i m u. H. S c h w e r, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **89**, 224 [1914].

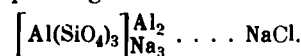
⁶⁾ Neues Chem. Mineral., übersetzt von R a m m e l s b e r g 1847, S. 223.

⁷⁾ J. L e m b e r g, Ztschr. Dtsch. geol. Ges. **28**, 603 [1876]. J. M o r o z e w i c z, Tschermaks Min. Mitt. **18**, 143 [1899].

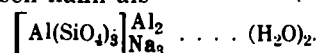
ein neues Mineral zu bilden, das schön hellblau aussieht und Sodalith genannt wird. Die Bindung des Natriumchlorids könnte man sich denken, wie man manche Wasserverbindungen in komplexen Salzen auffaßt, z. B. wie beim Ammoniumsalz der Phosphormolybdänsäure



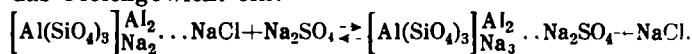
also in dritter Sphäre gebunden:



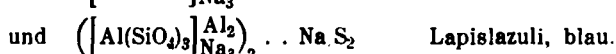
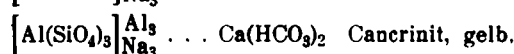
In der Tat gibt es auch ein Hydrat des Nephelins, Nephelinhydrat, das von L e m b e r g⁸⁾ und T h u g u t t⁹⁾ synthetisch dargestellt worden ist. Sie stellten auf Grund ihrer Analysen die Formel $4\text{Na}_2\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ auf. Aus Versuchen, auf die ich an anderer Stelle noch zurückkommen werde, bzw. aus Umrechnungen der Analysenresultate von L e m b e r g und T h u g u t t ergibt sich, daß man das Nephelinhydrat ganz analog dem Sodalith auffassen kann als



Demnach würde der Nephelinkomplex Bindungskräfte besitzen, die unter gewissen Umständen in Tätigkeit treten können. Ist dies der Fall, so zeigt sich, daß man in diesen Additionsverbindungen das addierte Molekül nach Belieben gegen andere austauschen kann. Die Arbeiten von L e m b e r g und T h u g u t t¹⁰⁾ und von C l a r c k¹¹⁾ haben dies bewiesen. Durch Erhitzen des Sodaliths mit überschüssiger konzentrierter Natriumsulfatlösung unter Druck stellt sich dann beispielsweise das Gleichgewicht ein:



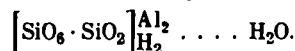
Es entsteht das Mineral Nosean, das ebenso wie Sodalith blau gefärbt ist. Durch entsprechende Lösungen erhält man fernerhin die Minerale:



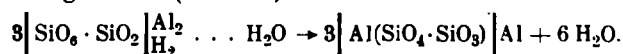
Tatsächlich haben B r ö g g e r und B ä c k s t r ö m¹²⁾ aus ihren Untersuchungen von Lasursteinen verschiedener Fundorte die gleichen, allerdings Bruttoformeln, errechnet. Sie bewiesen damit die durch die optischen und kristallographischen Verhältnisse bereits sicher-gestellte Zugehörigkeit des Lapislazuli zu den Mineralien der Nephelengruppe auch durch chemische Untersuchungen.

Die chemischen Vorgänge, die beim Brennen einer Ultramarinrohmschmelze sich vollziehen, sind einer Untersuchung schwer zugänglich. Immerhin weiß man aber, daß mit dem Brennen des Kaolins eine grundlegende Veränderung vor sich geht.

Kaolin kann als ein saures wasserhaltiges Salz einer komplexen Isokieselsäure aufgefaßt werden:



Beim Brennen geht es unter Abgabe seines ganzen Wassergehaltes (ca. 13%) in ein Alumosilicat über:



⁸⁾ J. L e m b e r g, Ztschr. Dtsch. geol. Ges. **39**, 562 [1887].

⁹⁾ St. T h u g u t t, Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont., Beilageband **9**, 556 [1895].

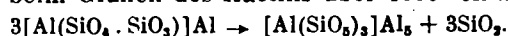
¹⁰⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. **2**, 65, 113.

¹¹⁾ Ebenda **29**, 338.

¹²⁾ Ztschr. Krystallogr. Mineral. **16**, 187 [1890]; **18**, 209 [1891].

Die grundlegende Veränderung des Moleküls gibt sich kund durch eine Eigenschaft, die eine außerordentlich große Zahl von Alumosilicaten besitzt: Zersetzbarkeit durch verdünnte Mineralsäuren. So kann nach einstündigem Erhitzen auf 800° dem Kaolin durch längeres Behandeln mit verdünnter Salzsäure das gesamte Aluminium, ca. 35% Al_2O_3 , entzogen werden¹³⁾.

Diese Reaktion kann man als Zwischenglied bei dem Vorgange der Sillimanitbildung aus Kaolin auffassen, wie er beim Glühen des Kaolins über 1300° eintritt:



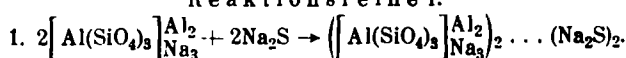
Der leichte Brand, den der Kaolin bei der Vorbehandlung zum Ultramarinrohbrande erfährt, läßt aber eine Sillimanitbildung noch nicht zu. Das Zwischenprodukt hat infolgedessen beim Rohbrande Gelegenheit, mit dem Alkali der Soda eine weitere Reaktion einzugehen:

$$3[\text{Al}(\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_3)]\text{Al} + 8\text{Na}_2\text{O} \rightarrow [2\text{Al}(\text{SiO}_4)_3]_{\text{Na}_3}^{\text{Al}_2}.$$

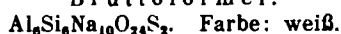
Das entstandene Produkt ist der Nephelin (oder ein isomeres Mineral), der ja, wie bereits erwähnt, den Grundtypus des natürlichen Ultramarins darstellt. Daß die Reaktion so verlaufen kann, darüber sind von mir eine größere Reihe von Versuchen angestellt worden, über die an anderer Stelle noch eingehender gesprochen werden soll. In einer der Gleichung entsprechenden Kaolin-Soda-Schmelze hat sich eine sehr große Anzahl Kristalle gezeigt, die als Carnegieit, eine triklin Form des Nephelins, erkannt wurde. Die Arbeiten darüber sind indessen noch nicht zum Abschlusse gelangt.

Die Reaktionen, die beim Erhitzen einer Mischung von Soda und Schwefel vor sich gehen, sind in dem Schwefelleberprozeß bei der Herstellung von Thiosulfat genügend bekannt geworden. Sulfid und Polysulfid sind im ersten Teile der Reaktion die vorherrschenden Verbindungen. Das Nephelinmolekül, mit Sulfid in Reaktion gebracht, kann dann in zweierlei Weise reagieren, wobei sich von den Reaktionsprodukten je eine gut verfolgbare Reaktionsreihe ableiten läßt. Die einzelnen Glieder dieser Reaktionsreihen sind die oben schon erwähnten Ultramarinfarben Weiß, Grün und Blau.

Reaktionsreihe I.

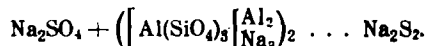
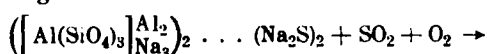


Bruttoformel:

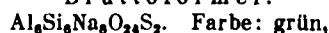


Infolge seines niederen Schwefelgehaltes ($\text{Si} : \text{S} = 6 : 2$) und wegen des Verhältnisses $\text{Si} : \text{O} = 6 : 24$ wird dieser weiße Ultramarinkörper kieselarmes Weiß der niederen Schwefelungsreihe genannt. Die Bruttoformeln sollen deshalb angegeben werden, weil in allen Büchern und Abhandlungen, die von Ultramarinen sprechen, nur die summarischen Formeln angegeben sind, wenn man von den nach organischer Art konstruierten Ringformeln absieht (vgl. die von R. Hoffmann in seinem Buche: „Ultramarin“ angegebenen Bruttoformeln).

2. Die Reaktion des weißen Ultramarins zum Grün verläuft unter unvollständiger Oxydation und unter Entzug von Natrium in Form von Natriumsulfat:



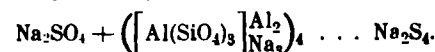
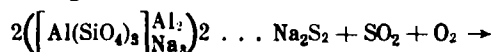
Bruttoformel:



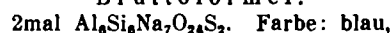
¹³⁾ Resultate A. M. Sokoloffs in F. Singer, Die Keramik im Dienste von Industrie und Volkswirtschaft, Braunschweig 1923, S. 87. G. Tammann u. W. Pape, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 127, 43 [1923].

kieselarmes Grün der niederen Schwefelungsreihe genannt.

3. Beim Feinbrande vom Grün zum Blau geht der Entzug von Natrium als Natriumsulfat weiter nach:



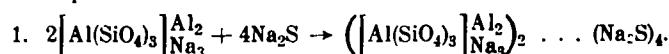
Bruttoformel:



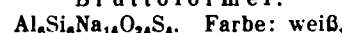
kieselarmes Blau der niederen Schwefelungsreihe genannt.

Reaktionsreihe II.

An Stelle von 2 Mol. Natriumsulfid können auch 4 Mol. Natriumsulfid mit der gleichen Menge des Nephelinmoleküls reagieren. Es entstehen dann die Verbindungen der hohen Schwefelungsreihe der kieselarmen Ultramarine. Das Verhältnis $\text{Si} : \text{S} = 6 : 4$.

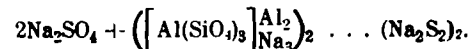
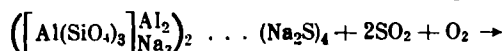


Bruttoformel:

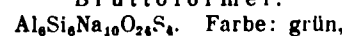


kieselarmes Weiß der hohen Schwefelungsreihe genannt.

2. Auch hier erfolgt der Übergang in Grün während des Rohbrandes durch unvollständige Oxydation, und wiederum unter Natriumsulfatbildung:

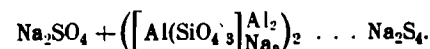
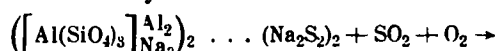


Bruttoformel:

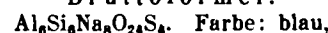


kieselarmes Grün der hohen Schwefelungsreihe genannt.

3. Beim Feinbrande findet dann wiederum die weitere Oxydation zum Blau statt:

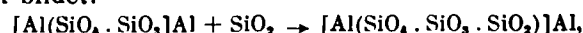


Bruttoformel:

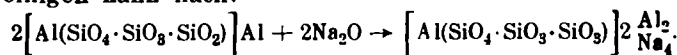


kieselarmes Blau der hohen Schwefelungsreihe genannt.

Die Tendenz der Kieselsäure, hochmolekulare Komplexe zu bilden, läßt die Möglichkeit zu, daß beim Erhitzen einer Mischung von Kaolin und Kieselsäure das oben erwähnte Zwischenprodukt nach der Sillimanitbildung mit der Kieselsäure reagiert und einen Komplex bildet:



der sich mit dem Alkali der Soda im Rohbrande vereinigen kann nach:



R. Hoffmann¹⁴⁾ nennt dieses, allerdings noch hypothetische, Molekül das Grundsilicat der kieselreichen Reihe, die sich durch Einwirkung von Polysulfid davon ableitet.

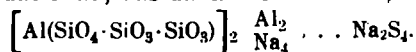
Die Möglichkeit einer derartigen SiO_2 -Anreicherung im Nephelinmolekül wird sehr dadurch gestützt, daß Nephelin häufig einen großen SiO_2 -Überschuß gegenüber der Zusammensetzung $[\text{Al}(\text{SiO}_4)_3]_{\text{Na}_3}^{\text{Al}_2}$ zeigt, der oft genug 1 Mol. SiO_2 auf 1 Mol. Nephelin beträgt. H. W. Foote und W. Bradley¹⁵⁾ nehmen in diesem Falle feste Lösung an. C. Doelter¹⁶⁾ stellte derartige

¹⁴⁾ R. Hoffmann, l. c.

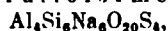
¹⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 3, 25 [1911].

¹⁶⁾ Ztschr. Krystallogr. Mineral. 11, 9 u. 432 [1884].

Nepheline synthetisch dar. Bei dieser kieselreichen Reihe bilden sich dann wieder Weiß und Grün als vorübergehende Zwischenprodukte, das Ende der Reaktion ist wieder das Blau, das dann die Zusammensetzung hat:



Bruttoformel:



kieselreiches Blau der hohen Schwefelungsreihe genannt, denn das Verhältnis Si : O = 6 : 20.

In allen diesen Reaktionsreihen ist im weißen Ultramarin immer der silicatische Anteil mit einem Mono-sulfid verbunden. Infolgedessen wird beim Zerstören des Weiß mit verdünnten Säuren auch aller Schwefel als Schwefelwasserstoff entweichen und, sofern er rein ist, kein elementarer Schwefel gebildet werden können. Die Grünfarben enthalten immer Natriumdisulfid, die Blaufarben Natriumtetrasulfid als Additionsprodukte. Demzufolge wird bei der Reaktion mit verdünnten Säuren das Verhältnis des Schwefelwasserstoff-Schwefels zu dem elementar ausgeschiedenen beim Grün 1 : 1, beim Blau 1 : 3 sein, was mit den schon von älteren Autoren, vor allem von R. Hoffmann mitgeteilten Analysenresultaten sehr gut übereinstimmt. Die Zerstörung des Ultramarins wird schon von den geringen Wasserstoffionen-Konzentrationen hydrolytisch gespaltenen Salze, z. B. Alaunlösungen, bewirkt. Keine Zersetzung tritt jedoch ein bei Verwendung von wasserfreien Säuren, z. B. Oleum.

Im Jahre 1859 brachte die Nürnberger Ultramarin-fabrik Proben eines violetten Ultramarinproduktes in den Handel. Das Verfahren stammte von J. Wunder. Danach diente zur Herstellung von Violett eine Mischung von Blau mit 5% Chlorammonium, die auf einem Herd-Ofen 24 Stunden auf 170° erhitzt werden. Aus den vielen sich widersprechenden Analysenresultaten und Veröffentlichungen ist nur das eine als einigermaßen sicher anzunehmen, daß Natrium dem Blau entzogen und dafür Ammonium eintritt. Doch werden vielfach in die Homogenität des Violettes starke Zweifel gesetzt. Wenn man das Violett bei der gleichen Temperatur mit trockenem Chlorwasserstoffgas oder einem Gemisch von Chlorwasserstoff und Chlorgas behandelt, wird weiterhin Natrium entzogen, und es entsteht eine sehr schöne zarte Rotfarbe. Dabei soll Wasserstoff in das Ultramarin-molekül eintreten. Es ist aber sicher, daß kein Chlor dabei vom Ultramarin aufgenommen wird. Als Anlagerungsprodukt will J. Wunder¹⁷⁾ das Thiosulfat-molekül, andere Forscher dagegen Polythionate erkennen, denn beim Erhitzen mit Säuren tritt wohl freier Schwefel, dagegen aber kaum Schwefelwasserstoff auf.

Das Ultramarinproblem hat aber noch eine bedeutende Erweiterung erfahren durch die Arbeit von F. Singer¹⁸⁾, der zu ultramarinähnlichen Körpern gelangte, wenn er künstliche Zeolithe (Permutite) mit Natriumsulfid- oder Polysulfidlösungen behandelte. Bisher war es immer nur gelungen, im Ultramarin Schwefel durch Selen und Tellur, Natrium durch Silber, Kalium und Lithium zu ersetzen. Dadurch aber, daß F. Singer bei der Darstellung der Zeolithe SiO₂ durch TiO₂ und SnO₂, Aluminium durch Fe⁺⁺⁺, B, V⁺⁺⁺, Co⁺⁺⁺, die Alkalien durch Ammonium, Barium, Calcium, Kupfer, Nickel, Mangan usw. ersetzte und die entsprechenden Zeolithe mit den Sulfid- bzw. Polysulfidlösungen behandelte, vermochte er bisher unmögliche Substitutionen vorzunehmen. Meist waren die Produkte blau bis grün, seltener violett bis braun gefärbt, unterlagen aber weiten Variationen bezüglich der Farbe.

¹⁷⁾ Chem.-Ztg. 1890 u. 1906. ¹⁸⁾ Dissertation Berlin 1910.

Natürliche Zeolithe lassen sich weit schwerer in Ultramarine überführen. Es scheint sich dabei um ähnliche Gleichgewichte zu handeln, wie es bereits oben beim Beispiel der Überführung des Sodalithes in Nosean erwähnt wurde. Denn die aus Zeolithen entstandenen Ultramarinfarben geben, mit viel Wasser behandelt, ihr Sulfid wieder ab, während Wasser an seine Stelle tritt. Dabei findet auch allmähliche Entfärbung statt. Vermutlich ist das bei den Singerschen Zeolithen auch der Fall. C. Doelter¹⁹⁾ gibt an, daß es ihm gelungen sei, durch Behandeln von natürlichem Nephelin mit Sulfid- oder Polysulfidlösungen ein violettes Ultramarin erhalten zu haben. Und L. Bock²⁰⁾ beschreibt eine Reihe von Versuchen mit natürlichen Zeolithen.

Die Arbeiten von F. M. Jaeger und Mitarbeitern²¹⁾ erstrecken sich auf den Vergleich der Derivate des Nephelins mit den synthetischen Ultramarinen in bezug auf den Feinbau dieser Stoffe, und ferner auf die Gleichgewichterscheinungen, die bei der Substitution des Alkalies durch Silber oder andere Metalle auftreten. Die Arbeiten sind aber noch nicht zum Abschluß gelangt, so daß ein klares Bild noch nicht gewonnen werden kann.

Trotz der fortschreitenden Erkenntnis der chemischen Natur der Ultramarinverbindungen ist aber die Frage nach der Ursache der Färbungerscheinung von einer befriedigenden Lösung noch sehr weit entfernt. Manche Forscher²²⁾ nehmen als färbendes Agens kolloiden freien Schwefel an, weil man beobachtet hatte, daß Schwefel in bestimmtem Dispersitätsgrade vielfach Blaufärbungen hervorzurufen vermag. Auch in neuerer Zeit haben besonders Wo. Ostwald²³⁾, P. Rohland²⁴⁾ und andere Forscher kolloiden Schwefel oder eine Adsorptionsverbindung desselben als färbenden Bestandteil angenommen. Freien Schwefel in den Ultramarinen aufzufinden, ist aber niemals so recht geglückt²⁵⁾. Ostwald stützt seine Anschauung auf die Tatsache, daß freier Schwefel in Schwefeltrioxyd sich mit blauer Farbe lösen kann. Die Arbeiten von J. Vogel und R. Partington²⁶⁾ haben aber die Existenz eines Oxydes S₂O₃ sehr wahrscheinlich gemacht, das der Träger der blauen Farbe ist. Die Blaufärbung in einem SO₂-S-Gemisch rührt also sicherlich nicht von kolloidem freien Schwefel her.

C. Doelter²⁷⁾ gibt eine Reihe Versuche an, bei denen er unter anderen Mineralien auch Ultramarine mit Radiumstrahlen behandelte. Auf Grund der Tatsache, daß Anhydrid, Coelestin und Schwerspat in der Natur manchmal in einer blauen Varietät vorkommen, und daß man farblosen natürlichen Erdalkalisulfaten

¹⁹⁾ Doelter, Handbuch d. Mineralchemie 2, II, S. 305 und Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Mathem.-naturw. Klasse, Abt. I, 124, 1. u. 2. Heft 1905.

²⁰⁾ L. Bock, Konstitution der Ultramarine, Braunschweig 1924.

²¹⁾ F. M. Jaeger u. F. A. van Melle, Chem. Ztrbl. 1928, I, 1003; Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 36, 743 [1927]. F. M. Jaeger, H. G. K. Westenberg u. F. A. van Melle, Proc. R. Ak. of Sc. Amsterdam 30, 249 [1927]. F. M. Jaeger u. F. A. van Melle, Proc. R. Ak. of Sc. Amsterdam 30, 479 [1927].

²²⁾ J. Hoffmann, Chem.-Ztg. 34 [1910].

²³⁾ Wo. Ostwald, Farbe u. Dispersitätsgrad kolloider Lösung, Kolloidchem. Beih. Bd. 2, Heft 12.

²⁴⁾ Kolloid-Ztschr. 17 [1915].

²⁵⁾ C. Doelter, Sitzungsber. I. c.

²⁶⁾ Chem. Ztrbl. 1926, I, 232 und Journ. chem. Soc. London 127, 1514 [1925].

²⁷⁾ Handbuch d. Mineralchemie 2, II, S. 303 und Sitzungsbericht I. c. — Das Radium und die Farben, Dresden 1912.

durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen die blaue Färbung erteilen kann, will er Schlüsse ziehen auf das Vorhandensein bzw. die Bildung von kolloidem freien Schwefel. Doch haben sich wohl Gesetzmäßigkeiten oder ein exakter Nachweis von elementarem Schwefel nicht erbringen lassen.

Trotzdem wird man aber nicht umhin können, gewisse physikalische Zustände, vielleicht kolloider Natur, für die Bindung der in dritter Sphäre angegliederten Moleküle anzunehmen, wenn man vielleicht auch nicht gerade den elementaren Schwefel als Farbträger ansehen darf.

Eine Reihe anderer Forscher nimmt aber geradezu die Existenz gewisser chromophorer Gruppen an. So ist in älterer Zeit besonders Al_2S_3 in verschiedenen Modifikationen als Farbträger angesehen worden²⁸⁾. W. und D. Asch²⁹⁾ glaubten, daß verschiedene gefärbte „Sulfurete“ an Silicat-Aluminat-Ringe nach Art der aromatischen Verbindungen gewissermaßen als Seitenketten angegliedert sind. Alle diese Annahmen chromophorer Gruppen stehen aber im Widerspruch zu den Erfahrungen, die man an den Derivaten des Nephelins gemacht hat. Denn bestimmt gehört der ganze Sauerstoff in diesen Verbindungen dem silicatischen Anteil an, wenn man vielleicht von den Rot- und Violettfarben absehen darf, bei denen aber die Gegenwart sauerstoffhaltiger Schwefelverbindungen durchaus noch nicht sichergestellt ist.

Sehr einleuchtend erscheinen dagegen die Theorien von K. A. Hoffmann³⁰⁾ und von W. Biltz³¹⁾ über

²⁸⁾ W. Stein, Journ. prakt. Chem. 14, S. 387.

²⁹⁾ W. u. D. Asch, Die Silicate in chemischer und technischer Beziehung, Springer 1911.

³⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 48, 20 [1915]; LIEBIGS Ann. 342, 373 [1905]. ³¹⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 127, 169 [1923].

gefärbte anorganische Verbindungen, soweit die Farben nicht auf dem Vorhandensein farbiger komplexer Ionen beruhen.

W. Biltz faßt die Erscheinungen in den Sätzen zusammen: Gefärbte Mischverbindungen sind tiefer gefärbt als die Stammverbindungen. Vollständige Beanspruchung vorhandener Hauptvalenzen oder Elektronenvalenzkräfte und die Stärke dieser Kräfte begünstigen die Lichtdurchlässigkeit, unvollständige Beanspruchung dieser Kräfte oder schwache Kräfte dieser Art (unge-sättigte oder lockere Verbindungen) begünstigen die Absorption des Lichtes und wirken farbvertiefend.

Daß bei den Derivaten des Nephelins und der Zeolith Elektrovalenzkräfte nicht zur vollen Ausnützung kamen, beweist die Existenz der Mineralien Sodalith, Nosean, Hauyn, Lapislazuli usw. und die Möglichkeit, sie synthetisch darzustellen, so daß die Theorie von Biltz ihre Anwendung auch auf die Ultramarine haben könnte. Der eigentliche Grund der Färbung der Ultramarine wird von Biltz aber in einer unvollständigen Oxydation beim Brande erblickt. Dadurch sollen verschiedene Valenzstufen nebeneinander bestehen können. Die farblose Ultramarinmutter (weißes Ultramarin) gibt durch vorsichtige Oxydation die Farbstoffe Grün und Blau, die dann durch vollkommene Oxydation zerstört werden (Verbrennen des Ultramarins).

Da eine außerordentlich große Anzahl von Beispielen für die Biltzsche Theorie spricht, hat sie auch nirgends Ablehnung erfahren. Ihre Anwendung auf die Verbindungen des Nephelins bzw. der Ultramarine hat dann außerdem noch den Vorzug, daß sie dem Verhalten der Nephelinderivate in synthetischer Hinsicht nicht entgegensteht. [A. 48.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Die Eisenbestimmung in der Mennige.

Von Dr. HERMANN HEINRICHS.

Kaiser Wilhelm-Institut für Silicatiforschung, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 23. März 1928.)

Die Frage der Eisenbestimmung in der Mennige ist in den letzten Jahren mehrfach diskutiert worden, vor allem, weil in der Glasindustrie das Bedürfnis nach einer Methode besteht, die als Normalmethode zur Untersuchung dieses hochwertigen Rohstoffes auf Eisenoxyd, die gefürchtete Verunreinigung jeden Glasschmelzstoffes, Anwendung finden könnte. Auf die jetzt bestehende Unsicherheit, die dadurch hervorgerufen wird, daß Untersuchungen derselben Ware in verschiedenen Laboratorien gänzlich verschiedene Ergebnisse zeitigen, hat beispielweise J. F. Sacher¹⁾ in einem Vortrage auf der Tagung des Vereins deutscher Chemiker in Kiel im Mai 1926, ferner in einer längeren Abhandlung L. Springer²⁾ hingewiesen. Über einen Versuch, diese Unstimmigkeiten durch Aufdecken der bei den bisher üblichen Verfahren vorhandenen Fehlerquellen zu beheben, soll im folgenden berichtet werden.

Die hauptsächlichste Schwierigkeit der Bestimmung des Eisens in der Mennige besteht zunächst darin, daß die Substanz völlig gelöst, und sodann sehr geringe Mengen Fe_2O_3 , oft nur wenige Tausendstel Prozente, von

großen Mengen Blei getrennt werden müssen. Bei den gebräuchlichsten Verfahren sucht man dies dadurch zu erreichen, daß die Mennige in verdünnter Salpetersäure unter Zusatz eines Reduktionsmittels (Wasserstoffsuperoxyd, Oxalsäure oder dgl.) gelöst, das Blei als Sulfat abgeschieden, und das Eisen im Filtrat bestimmt wird. Wie nun bereits Springer zeigte, bleiben beim Lösen der Mennige in Salpetersäure oft dunkle Partikel zurück, die durch konzentrierte Salzsäure leicht gelöst und dann als stark eisenhaltige Substanzen identifiziert werden können. Wird dieser Rückstand übersehen und zusammen mit dem Bleisulfat abfiltriert, so entsteht schon an dieser Stelle ein beträchtlicher Fehler. Gewisse Unterschiede in den Prüfungsergebnissen können ferner darin begründet sein, daß nach einigen Vorschriften das Blei durch Abrauchen mit Schwefelsäure vollständig, nach anderen dagegen nur der Hauptmenge nach abgeschieden wird. Wie nämlich J. B. Ferguson und J. C. Hostetter³⁾ bei der Analyse von Bleigläsern feststellten, werden um so geringere Eisenwerte

¹⁾ Sprechsaal 59, 462—463 [1926].

²⁾ L. Springer, „Über die Eisenbestimmung in der Mennige“, Glastechn. Ber. 4, 458—467 [1927].

³⁾ J. B. Ferguson u. J. C. Hostetter „The rapid determination of iron in some optical glasses“, Journ. Amer. ceram. Soc. 2, 608—621 [1919]; vgl. auch Allen u. Zies, ebenda 1, 739 [1918].