

Wellenlängen ersichtlich. Ferner findet man bei allen Kohlenwasserstoffen eine charakteristische Wellenlänge, die man der C-H-Bindung zuschreiben muß, aber sie ist

Tabelle 5. Charakteristische Wellenlängen für die C-H- und die CH<sub>3</sub>-Gruppe in aromatischen und aliphatischen Verbindungen, aus Raman-Frequenzen errechnet.

	$\lambda$ -CH	$\lambda$ -CH <sub>3</sub>
Toluol . . . . .	3,275 $\mu$	3,425 $\mu$
Äthylbenzol . . . . .	3,276 $\mu$	3,409 $\mu$
Äthylchlorid . . . . .	3,373 $\mu$	3,401 $\mu$
Äthylbromid . . . . .	3,373 $\mu$	3,420 $\mu$
n-Propylchlorid . . . . .	3,380 $\mu$	3,404 $\mu$
n-Propylbromid . . . . .	3,375 $\mu$	3,407 $\mu$

Tabelle 6. Charakteristische Wellenlängen, aus Raman-Frequenzen errechnet (mit Ausnahme der für C-H und CH<sub>3</sub> charakteristischen).

n-Propylchlorid	15,38 $\mu$	12,69 $\mu$	11,69 $\mu$	9,70 $\mu$	6,927 $\mu$	3,478 $\mu$
					3,431 $\mu$	3,335 $\mu$
n-Propylbromid	15,44 $\mu$	12,87 $\mu$	11,92 $\mu$	9,75 $\mu$	6,975 $\mu$	3,480 $\mu$
					3,446 $\mu$	3,340 $\mu$

bei aliphatischen um etwa 0,1  $\mu$  größer als bei aromatischen, während die für die CH<sub>3</sub>-Gruppe charakteristische Wellenlänge für aliphatische und aromatische Verbindungen gleich ist. (Tabelle 5). Schließlich ist noch in Tabelle 6 gezeigt, wie genau der analoge Bau

der verschiedenen Halogenalkyle sich in den aus Raman-Frequenzdifferenzen errechneten charakteristischen Wellenlängen ausdrückt, die Wellenlängen beim Bromid sind den beim Chlorid gefundenen fast gleich, nur um einen geringen Betrag größer.

Es ist auch aus diesen wenigen Beispielen wohl ohne weiteres ersichtlich, welche Bedeutung die Beschäftigung mit dem Raman-Spektrum für die Strukturchemie gewinnen muß.

Zusammenfassend sei nochmals hervorgehoben, welche Rolle dem Raman-Effekt bei der Konstitutionsermittlung zukommt. Er liefert die Möglichkeit, die Eigenschwingungen bestimmter Atomgruppen im Molekül und ihre Änderung durch konstitutive Einflüsse festzustellen. Diese Möglichkeit war vorher nur einmal durch die Ultrarotforschung gegeben, die aber große experimentelle Anforderungen stellt und auch nicht überall anwendbar ist, und ferner durch die Auswertung der Banden im sichtbaren und ultravioletten Gebiet, die aber vorläufig wesentlich nur bei zweiatomigen Molekülen Anwendung gefunden hat. Der Raman-Effekt füllt hier eine wichtige Lücke aus, wenn er auch die anderen Methoden nicht ganz entbehrlich macht, denn wir haben gesehen, daß es auch Eigenfrequenzen des streuenden Körpers gibt, die im Raman-Spektrum keinen Ausdruck finden. [A. 29.]

## Ultramarinisierung verschiedener Natriumaluminiumsilicate.

Von Prof. Dr. J. HOFFMANN, Wien.

(Eingeg. 20. Januar 1930.)

Aus der Literatur ist das Bestreben zu erkennen, Nephelin bzw. dessen Hydrate mit Sodalith, Nosean, Hauyn und Ultramarin in Zusammenhang zu bringen; bezüglich der Überführung des Nephelins in Ultramarin herrscht Unklarheit. Bock (1) erzielte aus ihm kein Ultramarin, Doelter (2) berichtet über Rotultramarin, daß er aus Eläolith gewonnen hat. Eine Klarstellung der Ultramarinisierbarkeit des Nephelins schien somit wünschenswert.

### 1. Ultramarinisierungsversuche mit Nephelin.

Zwischen Nephelin, der tertiären Eruptivgesteine mit ausgebildeten hexagonalen Formen, und dem Eläolith, als trübem, nicht individualisiertem Nephelin von verschiedener Farbe und Fettglanz, bestehen chemische Unterschiede; wegen seines relativ größeren Eisengehaltes wurden vom Verf. nur wasserhelle Nepheline der Monte Somma oder vom Pothorn bei Marienbad benützt; allerdings war auch bei diesen die Fe-Reaktion (Berlinerblau, Empfindlichkeitsgrenze 0,002  $\mu$ g) mikrochemisch positiv.

Sie wurden entsprechend den Eiteltypen (3) 3Ne<sub>2</sub> · NaS<sub>2</sub>, 3Ne<sub>2</sub> · 1,5NaS<sub>2</sub> und 3Ne<sub>2</sub> · 2NaS<sub>2</sub><sup>1)</sup> in Reaktion gebracht und die Reaktionsgemenge in Porzellantiegeln geglüht, deren Deckel durch glasierte Kaolinmasse verdichtet war. Um eingeschlossene Luftspuren unschädlich zu machen, erhielt die Tiegelbeschickung noch eine berechnete Beigabe an Elementarschwefel. Das Erhitzen erfolgte in einem Heraeusofen; die Temperatur wurde stundenweise um 100 bis 200° erhöht und blieb schließlich bei der üblichen Synthesentemperatur des Ultra-

marins durch 18 h. Die herausgenommenen Kristalle erwiesen sich nach der Reinigung unverändert. Schließlich wurde der Polysulfidanteil in verschiedener Weise erhöht, eine Ultramarinbildung konnte jedoch weder bei den bezüglich der Temperatur genau kontrollierten Versuchen, noch bei jenen im Gasofen parallel vorgenommenen (Aufschluß bei 700 bis 800°, Herabminderung der Temperatur auf 570 bzw. 550 und 520°) innerhalb einer Glühzeit von 48 h beobachtet werden.

Es wurde auch versucht, gepulverten Nephelin mit Polysulfiden aufzuschließen; dies gelang bei größeren Polysulfidmengen, als den Eitelischen Ultramarintypen entsprach. Hierbei mußte jene Temperatur überschritten werden, welche beim üblichen Ultramarinprozeß eingehalten wird; anschließende Herabminderung der Temperatur auf 700 bis 500° lieferte jedoch weder ein Ultramarin, noch ein Produkt, das durch Schwefelabröstung in dieses überführbar war.

Die Versuchsergebnisse stimmten mit jenen L. Bocks überein, der geschlämmten Nephelin weder durch Erhitzen mit Polysulfiden in Ultramarin überführen konnte, noch ein günstiges Resultat bei Behandlung mit Monosulfidlösung erhielt. Da aber Doelter beim Schmelzen von Eläolith mit Schwefel ein Produkt bekam, das er als Rotultramarin bezeichnet, wurden wasserhelle Nepheline 48 h lang in der S-Atmosphäre erhitzt, wobei die Temperatur 550, 700—800° und fallweise darüber eingehalten war. Nach der Reinigung erwiesen sich die Proben weder blau noch purpur gefärbt. Auch das Schmelzen gepulverter Nephelinproben bei niedrigeren und bis 700° ansteigenden Temperaturen ergab keine Ultramarinisierung. Norwegischer Eläolith lieferte bei ähnlicher Behandlung dunkelgefärbte Produkte mit positiver Sulfidreaktion (Schwermetallanteile). Schlämmen und Behandlung mit den

<sup>1)</sup> Durch systematische Abänderung des Monosulfidanteiles wurde auch getrachtet, Weiß-Ultramarine zu gewinnen; da wasserfreie Polysulfide nicht rein gewinnbar sind, mußte versucht werden, den erforderlichen Polysulfidanteil durch die berechnete Elementarschwefelmenge in Reaktion zu bringen.

üblichen Mitteln, um daraus ein Ultramarinviolett oder Ultramarinpurpur zu bekommen, führten nicht zum Ziel<sup>2)</sup>.

Da sich somit Nephelin nicht ultramarinisierbar erwies, sei darauf hingewiesen, daß F. M. Jaeger (4) Nephelin als Muttersilicat des Ultramarins ausschließt und Brögger und Bäckström (5) die von Ritter (6), Breunlin (7), Heumann (8) und anderen angenommene Nephelinsgrundlage lediglich als nephelinähnlich folgerten, da die durch Aufschließen aus Kaolin mit Soda erhaltenen Silicate in salzsaurer Lösung zurückbleiben. Allerdings wies andererseits R. Hoffmann (9) darauf hin, daß das aus Kaolin erhaltliche a-Silicat,  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$ , und das b-Silicat,  $\text{Na}_{12}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{27}$ , bereits durch verdünnte Salzsäure zersetzbar und lösbar ist<sup>3)</sup>. Gruner (10) fand, daß letzteres Silicat<sup>4)</sup> 1 Mol Alkali gegen die äquivalente  $\text{H}_2\text{O}$ -Menge ersetzen lasse, wobei ein Produkt  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  entsteht.

## 2. Ultramarinisierungsversuche mit künstlichen Natriumaluminium- silicaten.

Wird ein Reaktionsgemenge 21,2 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 12$  g  $\text{SiO}_2 + 10,2$  g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vorgewärmt und bei 1000° gesintert, so ist das Reaktionsprodukt unvollständig aufgeschlossen. Steigert man die Temperatur, so wird zwar der Aufschluß vollständig, doch greift er das Platin derart an, daß je nach dessen Güte, ferner nach der gewählten Schmelztemperatur und der Operationsdauer hellgelbe, bernsteinfarbige bis rötlichbraune Ergebnisse erzielt werden, die für Ultramarinisierungsversuche unbrauchbar sind. Es erwies sich zweckmäßig, das Sinterprodukt zu pulvern und möglichst rasch anzuschmelzen. Da aber auch dann die restlose Aufschließung in Frage gestellt war, wurde schließlich das noch nicht völlig aufgeschlossene, wiederholt gepulverte Sinterprodukt auf einer reinen, mit Salzsäure ausgekochten Quarzunterlage mittels der Leuchtgas-Sauerstoff-Flamme derart frei erhitzt, daß lediglich die obersten Teile zu einem klaren, durchsichtigen Glas verschmolzen.

Das erhaltene Reaktionsprodukt erzielte, gepulvert und mit Schwefel vermengt, bei Luftabschluß zwischen 500 und 700° dunkelgrüne Produkte, die sich als Ultramarin grüen erwiesen; sie wurden auch bei nicht völlig aufgeschlossenen Proben gewonnen.

Ein über das Nephelinsilicat hinausreichender Alkalianteil ermöglicht somit bei Anwesenheit von Schwefel die Ultramarin grüen-Bildung; beigegebenes  $\text{B}_2\text{O}_3$ <sup>5)</sup> führt die Grünphase in die Blauphase über.

Aus einem Reaktionsgemenge 10,6 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 12$  g  $\text{SiO}_2 + 10,2$  g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurden alkaliärmere Silicatproben

<sup>2)</sup> Doelter führt sein Rotprodukt auf eine Molekularverbindung  $\text{Ne} + \text{Na}_2\text{S}$  zurück und stellt sich hiermit in Gegensatz zu den bisher bekannten Gewinnungsmöglichkeiten und herrschenden Ansichten über Rotultramarine, welche tatsächlich zart rosa oder purpur und keinesfalls rot sind; sie entstehen erfahrungsgemäß dann, wenn kieselreiche Blaulultramarine dem bekannten Salmiak- oder Säureverfahren unterworfen oder im Sauerstoffstrom erhitzt werden, wobei Oxydationsprodukte des Schwefels in Reaktion treten. Die von Doelter beigegebene Analysentabelle weist R. Hoffmanns Analysenzahlen auf, die die Doeltersche Ansicht bezüglich der Konstitution der Purpurultramarine nicht zu stützen vermögen. (R. Hoffmann, Braunschweig, Vieweg [1902], S. 121: Sulfid-S = 0,09%, Polysulfid-S = 7,22%, Sulfat-S = 1,55%, Thio-sulfat-S = 2,72% und Sulfid-S = 0,56%.

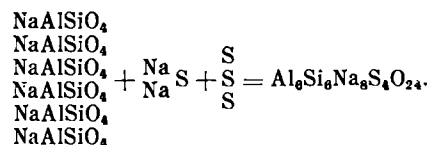
<sup>3)</sup> Bei 150° verwandelt sich das a-Silicat in das c-Silicat  $\text{Na}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{23}$ . <sup>4)</sup>  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

<sup>5)</sup> Wirkt als natriumentziehendes Mittel.

hergestellt und mit  $\text{Na}_2\text{S}_8$ <sup>6)</sup> im Verhältnis 3 : 1 sulfidiert; die anfänglich eingehaltene Temperatur von 700° wurde nach einigen Stunden auf 560° herabgemindert und während 72 h erhalten.

Das Reaktionsergebnis entsprach nie einer quantitativen Überführung in Ultramarinblau; es wurde in dem Maß geringer, als die Synthesentemperatur des benutzten Silicates gesteigert war. Die Ausbeute verbesserte sich, sobald die angewendete Sulfidmenge etwas erhöht wurde, doch fiel dann das Reaktionsergebnis grünstichig aus und entsprach teilweise dem im vorhergehenden geschilderten Ultramarinisierungsergebnis.

Bei technischen Prozessen ist das Mischungsverhältnis der Komponenten derart, daß natriumreichere Grundlagen als  $6\text{NaAlSiO}_4$  in Reaktion treten und die Sulfidierung durch vorhandenes Hydrat unterstützt wird; in manchen Fällen wird das gebildete Ultramarin grüen durch natriumentziehende Mittel in die Blauphase übergeführt. Bei der Ultramarinblau-Bildung ist der Prozeß derart geregelt, daß im wesentlichen  $6\text{NaAlSiO}_4$ -Radikale mit  $2\text{Na}$  reagieren, die ihrerseits an Ionen gebunden sind, welche bei sehr langsam fortschreitender Substitution des Kohlensäurerestes<sup>7)</sup> durch S bzw. infolge Reduktion des Sulfat-Iones<sup>8)</sup> zu scheinbar zweiwertigem S<sup>9)</sup> führen, um nach vollzogener Reaktion weitere S-Atome in der äußeren Sphäre anzugliedern<sup>10)</sup>:



Als Endergebnis der untereinander konkurrierenden Bindungsmöglichkeiten der einerseits als Ionen auftretenden Radikale, andererseits nicht mehr elektronenkettender Gruppen kommt der kieselarme, hochgeschwefelte Ultramarinblau-Komplex zustande.

Wenn der Ultramarinprozeß den Eindruck erweckt, daß ein Nephelinsilicat<sup>11)</sup> mit Polysulfiden in Reaktion tritt, so erscheint dies kaum völlig richtig. Es reagieren hingegen vermutlich lediglich einfache Radikale, möglicherweise  $\text{NaAlSiO}_4$ , welche bei natürlichen Nephelinen bzw. auch künstlich mit dem Sauerstoffgebläse völlig aufgeschlossenen Nephelinschmelzen infolge Polymerisierung als nicht mehr vorhanden anzunehmen sind, sowie verschiedene Sulfid-Ionen.

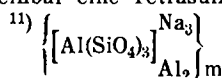
Polymerisierte Nephelinkomponenten dürften sowohl im triklinen Carnegieit wie im hexagonalen Nephelin enthalten sein. Letzterer bildet sich aus Schmelzen<sup>12)</sup>, welche Temperaturen erforderlich machen, die bereits die günstigste Dissoziationsgrenze der Polysulfide, welche für die Ultramarinbildung wesentlich ist, im allgemeinen überschreiten. Ultramarine gehen somit wohl aus kristallinen Silicatunterlagen hervor, jedoch niemals

<sup>6)</sup> Soweit dies mit Rücksicht auf die Gewinnbarkeit des Sulfides möglich erschien. <sup>7)</sup> Bei Soda-ultramarin.

<sup>8)</sup> Bei Sulfatultramarin.

<sup>9)</sup> Monosulfidbildung.

<sup>10)</sup> Geändert sind die Verhältnisse, sobald  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  mit S in Reaktion tritt, wobei u. a. über die Phase des  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und durch katalytische Wirkung anwesenden  $\text{B}_2\text{O}_3$  scheinbar eine Tetrasulfidbildung ausgelöst werden kann.



<sup>12)</sup> Der Schmelzpunkt des Nephelins ist je nach den Fundorten 1110 bis 1370°, der Schmelzpunkt des Eläoliths 1170 bis 1210°. (Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen I, 1923, S. 512.)

aus bereits auskristallisierten hexagonalen Nephelinen<sup>13)</sup>. Die Ultramarinbildung hat dessen ungeachtet eine nephelinartige Grundlage als Bedingung, in der es zur Bildung einfachster Silicaträdkale, vielleicht  $\text{NaAlSiO}_4$ -Radikale kommt, doch müssen während des überaus langsam fortschreitenden Ultramarinprozesses auch gleichzeitig anwesende Sulfid-Ionen zur Ausfüllung der Symmetrielücken zur Verfügung stehen.

### 3. Ultramarinisierung des Noseans.

Noseane und Hauyne, welche sich durch ihre Natrium- und Calciumanteile unterscheiden, werden häufig als Adsorptionsverbindungen  $\text{Al}(\text{SiO}_4)_{\text{R}_3} \cdot \cdot \cdot \text{R}_2\text{SO}_4$  erklärt (11). Diese Mineralien kommen sowohl farblos wie verschieden gefärbt vor<sup>14)</sup>. Zur Feststellung der Färbeursachen untersuchte ich eine Reihe grünlicher, himmelblauer sowie tieferblauer Hauyne bzw. Noseane mikroskopisch; die Sulfidreaktion war ausnahmslos negativ.

Nach Jaeger sind im Nosean,  $\text{Na}_{10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{S}_2\text{O}_{32}$ , sowohl Schwefel wie auch teilweise Natrium- und Sauerstoffanteile nichtfixe Bestandteile seines Gitters. Die Ansicht, daß Noseane Adsorptionsverbindungen sind, gründet sich darauf, daß  $\text{SO}_4$ -Ionen bereits beim Auslaugen des Minerals mit Wasser nachweisbar werden. Thugutt (14) schloß aus verschiedenen Reaktionen, daß das Noseanmolekül komplex sei und aus  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$  (Natrolithsilicat),  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$  (Natriumaluminat) und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{CaSO}_4$  bestehe. Jaeger weist auf die Ähnlichkeit des Hauyns mit Ultramarinen hin und spricht den Blauanteil des Lasursteins (Lasurit) als Mischkristall zweier isomorpher Komponenten an. Nach den innigen Beziehungen, welche somit zwischen Ultramarin und Nosean herrschen, lag die Wahrscheinlichkeit vor, letzteren in Weißultramarin überführen zu können. Bock berichtet übrigens von einer gelungenen Überführung des Noseans (Erhitzen mit Schwefel und Harz bei Luftabschluß sowie Abröstung mit  $\text{SO}_2$ ) in Blauultramarin. Die Reduktion des Minerals mit Kohlenstoff oder einem anderen Mittel wurde nicht durchgeführt.

Die mir zur Verfügung stehenden Noseane wurden vorerst daraufhin untersucht, ob sie beim Erhitzen mit oder ohne Schwefelzusatz verändert werden. Lichtgraue, gelbliche, weiße bzw. weißgelbliche dunkelten beim bloßen Erhitzen an der Luft ausnahmslos, ultramarinfarbig wurde jedoch keines der Versuchsobjekte. Schmelzender Schwefel bzw. das Erhitzen in der S-Atmosphäre veränderte weißlich gefärbte Kristalle ähnlich, graue wurden hingegen meist ausgesprochen schwarz; die Acidreaktion<sup>15)</sup> konnte bereits makroskopisch und augenblicklich verfolgt werden.

Für die Ultramarinisierungsversuche wurden gelblichweiße Mineralien benützt. Sobald die schwach erwärmten Kristalle, die auf einer Porzellanunterlage ruhten, von einem langsamen Wasserstoffstrom bestrichen wurden, verfärbten sie sich zartblau; in wenigen Minuten dunkelten sie und wurden ultramarinblau. Fortgesetztes Erhitzen im rascheren Gasstrom lichtete die

<sup>13)</sup> In Kürze folgt eine Abhandlung des Verfassers über Kristallbildung in Rohbrand-Ultramarinen.

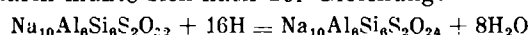
<sup>14)</sup> Nach Doelter (12) wird die jeweilige Farbe durch Mineraleinschlüsse bedingt. Die blaue Färbung könnte nach seiner Meinung durch eine Schwefelverbindung veranlaßt sein, doch erscheint ihm am wahrscheinlichsten, daß sie kolloider Schwefel hervorruft. Gaubert (3) fand, daß manche Noseane bei mäßigem Glühen blau bis violett werden.

<sup>15)</sup> Feigelsche Sulfidreaktion.

Färbung und machte einer weißlichgelben Farbe Platz. Bruchstücke der Mineralien ließen verschiedenes Verhalten beobachten: einige zeigten eine äußere Blauzone und eine scheinbar unveränderte zentrale Zone, manche wurden homogen gebläut, bei anderen verfärbte sich nur die Zentralzone blau; die Untersuchung ergab, daß die Kristalle schichtenweise hydrosiliciert waren und ihr Verhalten hiermit im Zusammenhang anzunehmen ist.

Bis zur Gewichtskonstanz bei 120° vorgetrocknete Noseane ergaben im Wasserstoffstrom eine Gewichtsabnahme, die der Gewichtszunahme von vorgeschaltetem  $\text{CaCl}_2$  entsprach; die Acidreaktion war im Glühprodukt stets positiv. Die Überführung des Noseans in Weißultramarin schien somit gelungen und konnte außerdem noch durch Überführung des Produktes in Blauultramarin bestätigt werden.

Eine vollständige Reduktion des Noseans zu Weißultramarin müßte sich nach der Gleichung:



abgespielt haben. Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Abgabe, welche zu Beginn des Prozesses am raschesten erfolgte, verzögerte sich nach der Abgabe des 3. bis 4. Moleküls; bei weiterer Temperatursteigerung entsprach die gebildete  $\text{H}_2\text{O}$ -Menge 4,8 Mol.

Wissenswert wäre es, weshalb Noseane in der Reduktionsatmosphäre, ehe sie Ultramarinweiß bilden, ultramarinblau gefärbt werden. Die nächstliegende theoretische Erklärung erschien spuröse Ultramarinbildung, die durch fortgesetzte Reduktion wiederum zerstört wird<sup>16)</sup>. Gruner (11) nimmt die Adsorption des  $\text{NaCl}$  bzw.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  oder  $\text{Na}_2\text{S}_m$  bereits als Färbungsursache der Nephelinsubstanz an. Diese Annahme erklärt jedoch nicht, wieso einzelne dieser Mineralgruppen verschiedenfarbig, ja sogar reinst weiß (Sodalith, Vesuv) sein können. Es sei darauf hingewiesen, daß es K. Przibram (16) gelang, mit  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen behandeltes Steinsalz, das gelb bis braun erscheint (Färbeursache: entladene Na-Anteile, also Na-Atome), durch bestimmten Druck blau zu verfärben. Die Verfärbung tritt auf, unbekümmert darum, ob das Salz vor oder nach der Bestrahlung gepreßt wird. Da das Pressen, das auch durch Erhitzen ersetzt werden kann, zweifellos unter Gitterstörungen vor sich geht, so erscheint diese nach Przibram, einschließlich einer Häufung der Na-Atome, für die Färbungen des Blausteins nassgebend. Der Reduktionsprozeß des Noseans, der ebenfalls unter Wärmezufuhr vor sich geht, teilweise die anwesenden  $\text{SO}_4$  zu S reduziert, kann mit Gitterstörungen einhergehend angenommen werden, wobei anhaftende Partikel in den Gitterlücken Anlaß zu den verschiedenen Färbungen geben können.

Jaeger nimmt an, daß die  $\text{SO}_4$ -Ionen der Noseane vorzugsweise in bestimmten natürlichen Höhlen des Gitteraufbaues als nichtfixe Bestandteile zugegen sind. Die im H-Strome gebläuten Noseane lassen, zum Unterschied von unbehandelten (auch natürlichblauen Stücken), mikrochemisch die Feigelsche Sulfidreaktion ( $n/10$ -J,  $n/5$ -Natriumacid) stets positiv erkennen (N-Bläschen entweder sofort oder nach einigem Zuwarten). Da aber auch gleichzeitig das  $\text{SO}_4$  (Lösen der Probe in Salzsäure, Anwärmen) durch gebildete Gipskriställchen

<sup>16)</sup> Es müßte sich in diesem Fall tatsächlich nur um Ultramarinspuren handeln, denn Blauultramarine sind in der H-Atmosphäre widerstandsfähiger als künstlich gebläute Noseane, außerdem gelang mir nie der Nachweis des b-S. Allerdings ist die färbende Kraft des S derart groß (15), daß sich minimale S-Mengen (neben vorhandener Kieselsäure!) der sicheren Beobachtung entziehen können.

nachgewiesen werden kann, enthalten künstlich gebläute Noseane gleichzeitig Sulfid- und Sulfat-Ionen. Da nach meinen früheren Beobachtungen Labilschwefelatomen die wesentliche Rolle bei der Färbung ultramariner Grundlagen zukommt, so erscheint es wohl möglich, daß sich Polysulfidschwefelanteile, denen infolge geänderter Temperaturverhältnisse die Rückkehr zum ursprünglichen Sulfidbereich verwehrt ist, sich unabhängig von einer späterhin resultierenden echten oder kolloiden Schwefellösung vorerst in die während des Prozesses entstandenen Gitteröffnungen einlagern.

Auch im Blauanteile des Lasursteines sind außer Sulfationen (Nosean-Hauyn) Polysulfid-Ionen enthalten, welche beiderlei Bestandteile in künstlichen Ultramarinen vorkommen können; sie gaben Biltz (17) Veranlassung, die Ultramarininfärbung auch vom valenztheoretischen Standpunkt aus zu beurteilen.

#### 4. Ultramarinisierung des Sodaliths.

Bei Sodalith,  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ , sind bezüglich der Kettung der Cl-Anteile verschiedene Meinungen zum Ausdruck (18) gebracht worden; in einem Falle wurde das Cl-Ion dem Al, in einem anderen dem Na zugeordnet. Ultramarinisierungsversuche mit positivem Ergebnis liegen bereits von Bock vor; kochende  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung erzeugte hellgrüne Zersetzungsergebnisse und der Glühprozeß mit  $\text{Na}_2\text{S}_m$  blaugrün verfärbte Tonerde, welche beim Trocknen die Farbe verlor, außerdem ein kieselreiches Ultramarinblau. Die Ergebnisse sprechen dafür, daß bei der Ultramarinisierung nicht nur eine Stellvertretung des Cl' oder des NaCl durch S bzw. eines Sulfides erfolgte, sondern der gesamte Mineralkomplex tiefgehend in Mitleidenschaft gezogen wurde.

Zu meinen Versuchen benutzte ich nur reinweiße Kristalle vom Vesuv, die vorerst in der S-Atmosphäre bei  $850^\circ$  erhitzt wurden. Die Reaktionsergebnisse waren schwach grau verfärbt; gepulverte Mineralproben zeigten nach 48stündigem Erhitzen Tönungen, welche jenen der Rauchquarze ähnelten; sie gingen jedoch stellenweise in Gelbgrün über. Häufig waren auch rötliche und zart violette Färbungen zu beobachten; die Sulfidreaktion war stets positiv. Die erhaltenen Färbungen glichen somit jenen, welche ich (19) beim Studium des sogenannten Knapp'schen Kochsalz-S bekam. Als färbendes Prinzip wurde ein Sulfid ermittelt, außerdem konnten im polarisierten Licht Druckspannungen innerhalb der Salzschnmelze nachgewiesen werden.

Die analoge Farbenreaktion des S bei Sodalith spricht dafür, daß das Cl' an Na gebunden anzunehmen ist, zumal warmes Wasser genügt, sowohl aus sulfurierten wie unbehandelten Sodalithen NaCl auszulaugen.

Wird Sodalithpulver im Verhältnis gleicher Mole mit  $\text{Na}_2\text{S}_8$  während 48 Stunden bei  $700^\circ$  geglüht, die Temperatur späterhin entsprechend herabgemindert, so zeigt sich ein eigenartiger Farbeffekt: in der zart purpur gefärbten Grundmasse liegen tiefblau Ultramarinpartikel verstreut. Das Waschwasser läßt eingedampft NaCl-Kuben auskristallisieren, das isolierte Ultramarin erweist sich als ein hochgeschwefeltes, dessen Verhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2,8$  gefunden wurde, ist somit kieselreich. Da im Sodalith dieses Oxydverhältnis nicht vorliegt, fand eine tiefgreifende Veränderung innerhalb der Silicatgrundlage statt<sup>17)</sup>.

<sup>17)</sup> Der Ultramarinrückstand ergab: 58,69% S-Verbindungen und chemisch gebundenes  $\text{H}_2\text{O}$ , 39,39% NaCl, 1,43%  $\text{SiO}_2$ , 2,45%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 1,50%  $\text{Na}_2\text{O}$ . Die Bruchzahl im Verhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$  ist in beiden Fällen vermutlich dadurch bedingt, daß die Ultramarinisierung nicht die letzten Anteile der  $\text{SiO}_2$  erfaßte bzw. die aufschließende Wirkung des Sulfides zu

Ist die Silicatgrundlage der Noseane und Sodalithe eine nephelinige, so besitzt sie zweifellos die Eigentümlichkeit, verschiedene Spaltprodukte zu liefern, und kann somit nicht als homogen aufgefaßt werden.

#### Zusammenfassung.

Natürlicher Nephelin ist nicht ultramarinisierbar (20). Beim Ultramarinprozeß dürften nicht polymerisierte, sondern einfache Radikale reagieren, die vielleicht auch zu Nephelinradikalen führen, wobei jedoch Ionen vorhandener Sulfide sofort die Symmetrielücken ausfüllen und zu kubischen Ultramaringittern führen. Sodalith und Nosean lassen sich partiell ultramarinisieren; hierbei erleidet die Silicatgrundlage, welche sich nicht als chemisch einheitlich erweist, tiefgehende Veränderungen. Noseane und Sodalithe sind kaum lediglich infolge Absorption einer Nephelengrundlage mit Sulfaten und NaCl bestimmt gefärbt, vielmehr dürfte die verschiedene Färbung dadurch bedingt sein, daß fallweise an Orten entstandener Gitterstörungen haftende Partikel<sup>18)</sup> optisch ihren Einfluß in verschiedener Weise geltend machen.

Dank dem Entgegenkommen von Prof. Ing. K. Mandl konnte die Arbeit in der Versuchsanstalt des technologischen Gewerbemuseums in Wien ausgeführt werden. Bei den oft tagelangen Versuchen wurde ich von Prof. Mandl und Ing. Knittler in liebenswürdiger Weise unterstützt, wofür mein Dank ausgesprochen sei.

#### Literaturverzeichnis.

1. L. Bock, Die Konstitution der Ultramarine, Vieweg, 1924, S. 41.
2. C. Doelter, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, M. N. Kl. **124**, 46 [1915].
3. W. Eitel, Über die Synthese der Feldspatvertreter, Preisschrift, Akademische Verlagsgesellschaft, 1925.
4. F. M. Jaeger, On the constitution an the structure of Ultramarine, Trans. Faraday Soc. **25**, Nr. 97, H. 6, S. 323 [1929].
5. W. C. Brögger u. H. Bäckström, Ztschr. Krystallogr. Mineral. **18**, 2/3, 209; vgl. auch O. Dammer, Handb. anorgan. allg. Chem. **3**, 215.
6. H. Ritter, Wagn. J. **1860**, 226.
7. A. Breunlin, Liebigs Ann. **97**, 295.
8. K. Heumann, Ebenda **199**, 201, 253, 262; **203**, 174.
9. R. Hoffmann, Ultramarin, Vieweg, 1902, S. 74.
10. E. Gruner, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **182**, 319.
11. J. Jacob, Ebenda **106**, 229 [1919]; Helv. chim. Acta **3**, 669 [1920]; vgl. auch E. Gruner, Ztschr. angew. Chem. **41**, 447 [1928].
12. C. Doelter, Handbuch II/2, 253.
13. P. Gaubert, Bull. soc. min. **28**, 194.
14. S. J. Thugutt, Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **9**, 554 [1895]; vgl. Morozewicz, Tscherm. Mitt. **18**, 129, sowie Lemberg, Ztschr. Dtsch. geol. Ges. **1887**, 598, und Thugutt, Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1894/95**, 593.
15. J. Hoffmann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **183**, 37 [1929].
16. K. Przibram, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien IIa **136**, 43 u. 435 [1927].
17. Biltz, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **127**, 169.
18. F. W. Clarke, vgl. P. Groth, Tableau système, Genève, 1904, S. 141; Doelters Handb. Min. II/2, 247.
19. J. Hoffmann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **183**, 44 [1929].
20. J. Hoffmann, Chem.-Ztg. **53**, Nr. 99, S. 955 [1929]; Hinweis auf die vorliegende Veröffentlichung.

[A. 17.]

wasserlöslichen Silicaten führte. Im ersten Fall hätte eine kieselfreie Verbindung:  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl}_2) - \text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}(\text{S}_4) = \text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ , das bereits beim Noseansilicat erwähnte Natriumaluminat, zurückbleiben müssen.

<sup>18)</sup> Vgl. K. Przibram, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, M. N. Kl. IIa **138**, 794 [1929], Energie der Blausalzbildung betreffend die Blaufärbung des Steinsalzes durch K-Strahlen bedingt.