

Die Chemie des blauen Ultramarins.

Von Dozent Dr.-Ing. habil. KURT LESCHEWSKI.

(Eingeg. 6. Juni 1935).

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

Unter den seltenen Mineralien, die durch leuchtende Farben auffallen, nimmt der Lapis Lazuli, auch natürliches Ultramarin genannt, eine besondere Stellung ein; denn sowohl als Halbedelstein wie als strahlend blauer Farbstoff ist er durch Jahrtausende begehrt gewesen. Es ist daher verständlich, daß die chemische Wissenschaft sich von jeher mit dem Ultramarin befaßt hat. Dies führte schon 1828 zur technischen Herstellung (*Gmelin* und *Guimet*) von Ultramarinblau, obwohl seine chemische Eigenart und sein kristalliner Aufbau erst ein Jahrhundert später mit Hilfe neuartiger, vorzugsweise röntgenoptischer Methoden weitgehend aufgeklärt wurden. In der Geschichte des Ultramarins heben sich zwei Wendepunkte heraus, welche den Wert und die Notwendigkeit chemischer Forschung zeigen. Es sind dies die erste quantitative Analyse von Ultramarinblau durch *Clément* und *Désormes* (1806) und die Auffindung des Kristallgitters durch *F. M. Jaeger* (1927). Ohne die Kenntnis der Zusammensetzung des natürlichen Farbstoffes, die der Analytischen Chemie zu verdanken ist, wäre die Herstellung von künstlichem Ultramarinblau nicht möglich gewesen. Welche Bedeutung der Entdeckung des Kristallgitters und der anschließenden Aufklärung der chemischen Natur des Ultramarins zukommt, wird sich erst später zeigen können.

Über die Geschichte des Lapis Lazuli¹⁾, der auch Lasurstein genannt wird, ist in letzter Zeit mehrfach berichtet worden²⁾. Der Halbedelstein war schon den ältesten Völkern des Orients bekannt und gelangte von dort nach Europa. In Platons Phädon wird er als $\eta\ \sigma\alpha\pi\alpha\rho\epsilon\iota\sigma\varsigma\ \kappa\upsilon\alpha\nu\eta$ bezeichnet; Theophrast und Plinius beschreiben eine Malerfarbe, das Coeruleum Scythicum, das ohne Zweifel mit natürlichem Ultramarin identisch ist. In den folgenden Jahrhunderten war man bestrebt, aus den natürlichen Vorkommen die farblosen Beimengungen abzutrennen, um den Farbstoff möglichst rein zu gewinnen, weil nur dann die blaue Farbe leuchtend herauskommt. Daß zu allen Zeiten versucht worden ist, Ultramarinblau mit anderen Farben, vorzugsweise Kupferverbindungen, zu verfälschen, ist erklärlich, wenn man hört, daß im Mittelalter zeitweise die beste Sorte ihr Gewicht in Gold wert gewesen sein soll. In Deutschland findet sich ein frühes, sicheres Vorkommen von Ultramarinblau in der Freskenmalerei der um 1130 erbauten Kirche von Idensen nahe am Steinhuder Meer. Der Name „Ultramarin“ taucht zuerst im „Straßburger Manuskript“ auf, wo von dem „lazar, als man über mer macht“ gesprochen wird (14. Jahrhundert). Im 15. Jahrhundert beginnt eine allgemeine Verwirrung und Verwechslung: Blaues Ultramarin und blaue Kupferfarben werden in der Literatur und im Handel lange Zeit nicht mehr sicher unterschieden; denn es gab noch keine chemische Forschung oder Analyse. Die ersten Ansätze hierzu finden sich im 18. Jahrhundert; man fing an, sich über das Färbungsprinzip zu streiten. Der Berliner Professor *Marggraf*, Mitglied der Preußischen Akademie der Wissenschaften, hat in seinen chemischen Schriften (1768) angegeben, daß Eisen- und Kupferverbindungen die Ultramarinfarbe verursachen sollten. Zwei Jahrzehnte später berichtet *Goethe* von seiner italienischen Reise,

daß er an verlassenen Sulfatöfen „blaue Kalksteinflüsse“ gefunden habe, die er mit dem blauen Lasurstein in Verbindung bringt (*Palermo*, 1787). Im Jahre 1806 wird dann der entscheidende Schritt getan: *Clément* und *Désormes* führten als erste die quantitative Analyse eines „Ultramarins von höchster Güte“ aus und stellten fest, daß Schwermetalle nicht darin enthalten seien, und das in schlechten Sorten vorkommende Eisen aus beigemengtem Eisenkies stamme. Nachdem jetzt die Bestandteile des natürlichen Ultramarins bekannt waren, konnte die künstliche Herstellung nur noch eine Frage der Zeit sein. Am 10. November 1824 setzte die Société d'encouragement pour l'industrie nationale in Paris einen Preis von 6000 Frcs. aus für die „Entdeckung eines wohlfeilen Verfahrens zur Bereitung eines künstlichen Ultramarins“, das nicht mehr als 300 Frcs. das Pfund kosten durfte. Dieser Preis wurde 1828 an *Jean Baptiste Guimet* in Toulouse vergeben. Unabhängig hiervon hatte bereits *Gmelin* in Tübingen ein brauchbares Verfahren gefunden und veröffentlicht³⁾. Außerdem richtete im gleichen Jahre *F. A. Köttig* in der Königlichen Porzellanmanufaktur zu Meissen eine technische Fabrikation ein, aus der schon 1829 die neuen Farbstoffe als „Lasursteinblau“ in den Handel kamen. Die erste deutsche Ultramarinfabrik wurde 1834 von *C. Leverkus* in Wermelskirchen begründet. Damit ist die Geschichte des Lapis Lazuli abgeschlossen, und das künstliche Ultramarin tritt an die Stelle des natürlichen. Mit der Ausbreitung der Ultramarinfabrikation beginnt der letzte historische Abschnitt, der bis in unsere Zeit reicht: Die Erforschung der Ultramarinstruktur und der Ursache seiner Farbe. Die Forscher des vergangenen Jahrhunderts haben sich eigentlich nur mit Versuchen befaßt, die nach technischen Gesichtspunkten angesetzt waren und in erster Linie der Verbesserung der groß-technischen Herstellung zu dienen hatten. Wesentliche Fortschritte in der wissenschaftlichen Erkenntnis konnten auf diese Weise nicht erzielt werden.

Das blaue Ultramarin⁴⁾ ist ein Alkali-Tonerdesilicat mit eingelagertem Schwefelanteil, der polysulfidischer Natur ist, und enthält nach *F. M. Jaeger* das Radikal $(\text{Na}_3\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})''$. Die chemische Eigenart des Ultramarins stellt der experimentellen Bearbeitung zwei wesentliche Hindernisse entgegen: Wegen seines Silicatcharakters kann es nicht in Lösung gebracht werden, und von wäßrigen Säuren wird es vollständig zersetzt, wobei Schwefelwasserstoff entweicht, freier Schwefel ausgeschieden wird und die Farbe verschwindet.

Die Ergebnisse der Forschung bis 1927, die mit den Namen von *H. Ritter*, *R. Hoffmann*, *J. Wunder*, *K. Heumann*, *P. G. Silber*, *Fr. Knapp*, *W. Vernadsky*, *L. Bock*, *K. A. Hoffmann* und *J. Hoffmann* verknüpft ist, lassen sich kurz dahin zusammenfassen: Im Ultramarinblau konnte man das Alkali durch andere Metalle, z. B. durch Silber, ersetzen⁵⁾ und in ähnlicher Weise den Schwefel gegen

³⁾ *C. G. Gmelin*, Künstliche Darstellung einer dem Ultramarin ähnlichen Farbe, Naturwissenschaftl. Abhandlungen einer Gesellschaft in Württemberg 2, 191 [1828] u. a. a. O.

⁴⁾ Eine umfassende Darstellung der Ultramarine aus neuester Zeit findet sich in *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie* (8. Auflage), System-Nr. 35, Aluminium Teil B, Lieferung 2, S. 426 bis 447 (Bearbeiter: *Dr. Gagarin*).

⁵⁾ *B. Unger*, Dingl. J. 212, 232, 242 [1874].

¹⁾ Das bedeutet „blauer Stein“.

²⁾ Literaturzusammenstellung am Ende der Arbeit.

Selen oder Tellur austauschen; in allen diesen Fällen änderte sich die Farbe. Von wasserfreien Säuren⁶⁾ und verdünnten Basen wird Ultramarin nicht angegriffen.

Das Aluminium und Silicium der blauen Ultramarine hatte *J. Hoffmann*⁷⁾ durch Bor ersetzt, indem er Borax und Borsäure mit Alkalisulfiden zu den schwarzblauen, glasartigen „Bor-Ultramarinen“ zusammenschmolz, die von den Tonerde-Ultramarinen durch das Fehlen des Alumosilicatgerüsts, das als wichtigstes Bauelement des Ultramarin-Kristallgitters zu gelten hat, grundsätzlich verschieden sind.

Die älteren Forschungsarbeiten gingen fast immer von technischen Ultramarinsorten aus, deren Eignung für wissenschaftliche Versuche oft fraglich ist, und befaßten sich größtenteils mit dem Schwefelanteil des Ultramarins, der allein für die Farbe maßgebend sein sollte. Jahrzehntlang wurden laboratoriumsnahe Synthesen ausgeführt, bei denen man nach technischen Erfahrungen Mischungen bekannter Ausgangsstoffe erhitzte, wobei sich mehr oder weniger blau gefärbte Produkte bilden, die nicht immer einheitlich sind. Von den blauen Teilen wurden Proben genommen und analysiert; schließlich wurden aus den ermittelten Analysenwerten mit den alten, starren Valenzbegriffen Strukturformeln entworfen, die vielfach in der früheren Literatur abgebildet sind. Da im Kristallverband der Ultramarine, wie man jetzt weiß, die Aluminiumatome gegen Silicium innerhalb bestimmter Grenzen austauschbar sind und in den Gitterhöhlen Schwefel durch Teilvalenzen eingelagert werden kann, so können kieselsäurereiche oder -arme, bzw. schwefelreiche oder -arme Ultramarine auftreten; dies ist nach der neuen Vorstellung vom Kristallgitter, auf dessen Besonderheiten im folgenden noch eingegangen wird, ohne weiteres vorstellbar, läßt sich aber niemals befriedigend zu Bruttoformeln kombinieren, die nur aus Analysenwerten errechnet werden. So fand man in der älteren Mineralchemie die Auffassung vertreten, daß unter den Ultramarinen Additionsverbindungen zu verstehen seien, die aus einem Grundsilicat und Alkalisulfid oder Polysulfid gebildet wären; dies ist durch einen geschlossenen Alkaliabbau, der im blauen Ultramarin durch Chlorgas unter besonderen Bedingungen vorgenommen wurde, wobei Schwefelanteil und Kristallgitter unverändert blieben, widerlegt worden⁸⁾. Auch die Farbstofftheorien der älteren organischen Chemie sind herangezogen worden; jedoch lassen sich die Begriffe des Chromophors und Chromogens nicht ohne weiteres auf die Ultramarine übertragen und sind mit wichtigen experimentellen Befunden nicht zu vereinbaren. Bis 1927 war in der Hauptsache die Auffassung geltend, daß die blaue Farbe des Ultramarins durch Schwefel hervorgerufen werde, der elementar in besonderer Verteilung oder einer dem kolloiden Schwefel ähnlichen Form vorliegen müsse. Diese Anschauung ist experimentell widerlegt worden; denn Ultramarinblau bleibt in Schmelzen von Alkalinitraten und -chloraten bei Temperaturen bis zu 650° so gut wie unverändert, während Schwefel-Salpeter-Gemische schon unterhalb 400° in Reaktion kommen und bei 470° lebhaft verpuffen⁹⁾.

Die Struktur und die Ursache der Farbe des Ultramarins konnten nicht mit Sicherheit gedeutet werden. Der sulfidische Schwefel war zweifellos für das Auftreten der Farbe unerläßlich, und auch die Fähigkeit, Alkali gegen andere Basen nach Art von Zeolithen auszutauschen, war

von Bedeutung. Aber es fehlte noch ein wichtiger Teil der Erkenntnis, der selbst ein entscheidendes Kriterium sein und außerdem die Funktionen von Alkali und Schwefel verbindend erklären mußte. Und hier beginnt der letzte Teil der Ultramarinforschung, an dessen Anfang die Aufindung des Kristallgitters mit röntgenoptischen Methoden durch *F. M. Jaeger* (1927) steht. Aus Pulveraufnahmen¹⁰⁾ (nach *Debye-Scherrer*) von künstlichen Ultramarinen und Drehkristallaufnahmen von natürlichen (Hauyn, Nosean) hat *Jaeger* die Kristallstruktur der Ultramarine entwickelt und für den kristallinen Aufbau eine Gitterform angegeben, die sehr eigenartig ist, aber gut zu den chemischen Eigenschaften dieser Körper paßt. *W. Eitel* hat dieses „Kunstwerk der Raumgitterstruktur“ mit organischen Lebewesen, nämlich gewissen Kugelalgen, verglichen, während *W. L. Bragg* von einer „Honigwabenstruktur“ gesprochen hat. Ein Netzwerk von SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern umschließt eine Gitterhöhle, in der 8 Natriumionen an den Ecken eines Würfels und 2 Schwefelionen an andern festen Plätzen des Gitters angeordnet sind. Der Rest von Alkali und Schwefel wird als „vagabundierend“ in der Gitterhöhle angenommen; auf seine besonderen Schwingungszustände führt *Jaeger* die Ultramarinfarbe zurück.

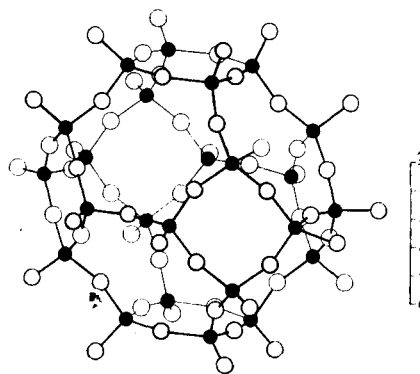


Abb. 1. Alumosilicatgerüst des Ultramarins.

Mit dem Ultramaringitter war für chemische Arbeiten ein sehr wertvolles Kriterium gefunden worden; denn aus dem Röntgendiagramm nach *Debye-Scherrer* ließ sich ohne weiteres ersehen, ob ein echtes Ultramarin oder andere kristallisierte oder amorphe Körper vorlagen. *Jaeger* hat selbst hiervon ausgiebigen Gebrauch gemacht, indem er bei vielen neuen Körpern, die er durch Austausch des Natriums im Ultramarinblau gegen andere Metalle darstellte, und auch in den natürlich vorkommenden Verwandten des blauen Ultramarins immer wieder dasselbe Kristallgitter auffand. Aus einem Silber-Ultramarin stellte er u. a. mit *n*-Butyljodid ein *n*-Butyl-Silber-Ultramarin her, das violettgrau gefärbt ist. Bezüglich des Basenaustausches wurde experimentell bewiesen, daß dieser sich nicht nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen vollzieht, sondern jeweils durch Gleichgewichtszustände und bestimmte Raumverhältnisse innerhalb des Gitters begrenzt wird. Geht man vom blauen Ultramarin aus, so bleibt beim Basenaustausch immer ein kleiner Teil des Natriums unbeweglich im Gitter zurück.

Durch Einwirkung von Alkalisulfid- oder Alkalipolysulfidlösungen auf natürliche Zeolithe oder technische Alkalipermutite erhält man leicht grün bis blau gefärbte Produkte, die beim Auswaschen ihre Farbe verlieren oder auf andere Weise zersetzt werden. *E. Gruner* erhielt aus einem Natriumpermutit von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, den er im Einschlußrohr mit

¹⁰⁾ Von künstlichen Ultramarinen gibt es keine Einkristalle; man ist hier auf Pulveraufnahmen beschränkt.

⁶⁾ *K. A. Hoffmann* und *W. Metzener*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 2482 [1905].

⁷⁾ Z. anorg. allg. Chem. **183**, 37 [1929].

⁸⁾ *K. Leschewski*, *H. Möller*, *E. Podschus*, Z. anorg. allg. Chem. **220**, 325 [1934].

⁹⁾ *K. Leschewski* und *H. Möller*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 252 [1932].

Natriumsulfidlösung längere Zeit auf 200° erhitzte, ein echtes Ultramarinblau, welches das bekannte Kristallgitter besitzt. Vor kurzem hat *Gruner* berichtet, daß er bei Umsetzungen von Ultramarinen mit geschmolzenen Alkalicyaniden oder bei hohem Erhitzen von Ultramarinen im Vakuum als Endprodukt Nephelin erhalten habe¹¹⁾. Auch ich bin bei ähnlichen Versuchen zu dem gleichen Ergebnis gelangt.

Bei meinen eigenen Arbeiten, die ich mit *H. Möller* und *E. Podschus* ausgeführt habe, bin ich grundsätzlich immer von demselben Ultramarinblau¹²⁾ ausgegangen, das nach entsprechender Vorbehandlung als besonders rein gelten konnte¹³⁾; es war praktisch frei von Eisen und wasserlöslichen Beimengungen. Bei der Anlage meiner Versuche bin ich systematisch darauf ausgegangen, Schwefelanteil und Alkali des Ultramarins in Reaktion zu bringen, um möglichst übersichtliche Abbaufolgen zu erhalten, aus denen unter Beobachtung der Farbänderungen und des kristallinen Gefüges (mittels *Debye-Scherrer*-Aufnahmen) die chemische Natur des Ultramarins und die Ursache seiner blauen Farbe erkannt werden sollten.

Da es nicht möglich ist, dem Ultramarin seinen Schwefel auch nur zum geringsten Teil mit Lösungsmitteln wie z. B. Toluol, Schwefelkohlenstoff, Cyankaliumlösung u. ä. zu entziehen, habe ich zunächst versucht, durch Reduktion oder Oxydation mit möglichst einfachen Mitteln den Schwefelanteil ohne Zerstörung des Gitters zu erfassen. Dies gelang dadurch, daß Ultramarinblau in überschüssigem, schmelzendem Natriumformiat erhitzt wurde; hierbei trat Entfärbung ein, ferner wurde Alkali aufgenommen und der Schwefelanteil reduziert. Bei trockenem Erhitzen an der Luft oder im Hochvakuum geht dieses weiße Ultramarin ohne jede Veränderung seiner Zusammensetzung in ein blaues Isomeres über. Die deutliche Wirkung des aus dem Natriumformiat naszierenden Wasserstoffs gab Anlaß, auch strömenden Wasserstoff und im Zusammenhang damit strömenden Sauerstoff auf Ultramarinblau bei höheren Temperaturen einwirken zu lassen. Dies kann ohne Gefahr geschehen, da Ultramarinblau ein so stabiles Kristallgefüge besitzt, daß man es im lose bedeckten Quarzglas bis 800° erhitzen kann; nach dem Abkühlen erscheint die Farbe etwas dunkler, weil die feinpulverige Masse des Farbstoffs dichter geworden ist.

Zuerst wurde festgestellt, daß Wasserstoffgas, vorzüglich bei 400°, auf blaues Ultramarin sichtbar einwirkt; denn es entsteht hierbei ein nur noch schwach hellblau gefärbtes Produkt, welches das bekannte Gitter besitzt. Durch diese Wasserstoffbehandlung geht kein Alkali und nur sehr wenig Schwefel verloren, aber die Menge des monosulfidischen Schwefels wird bedeutend erhöht: Bei 7,9% Gesamtschwefel steigt der Gehalt an monosulfidischem Schwefel von 0,9% bis auf 6%. Unter sonst gleichen Bedingungen geht bei Temperaturen über 400° weder weitere Aufhellung noch weitere Reaktion vor sich; dagegen wird im Gas mehr Schwefel fortgeführt, und die erhaltenen Produkte werden etwas stärker blau. Es gelingt nicht, das bei 400° erhaltene hellblaue Ultramarin erschöpfend zu reduzieren, daß es nur noch monosulfidischen Schwefel enthält; es ist anzunehmen, daß in diesem Falle eine rein weiße Verbindung entstehen müßte. Das hellblaue Wasser-

stoffultramarin färbt sich bei trockenem Erhitzen an der Luft sowie bei 500° im Hochvakuum kräftig blau, wobei gasförmiger Wasserstoff entweicht; erhitzt man es in Sauerstoff, so färbt es sich schon von 300° ab schnell dunkelblau, wobei die Menge des monosulfidischen Schwefels bedeutend herabgesetzt wird.

Die Einwirkung von Sauerstoff auf Ultramarinblau ergibt, daß bei 500° Schwefel nur spurenweise abgespalten wird, während der Anteil des monosulfidischen Schwefels wesentlich sinkt; Farbe und Gitter bleiben unverändert. Die Beständigkeit des Ultramarins gegen Sauerstoff ist auffallend groß: Wenn auch der Schwefelanteil in sich zu geringem Teil oxydiert wird, so bleiben Farbe und Struktur vollständig erhalten. In besonderen Versuchsreihen wurde nachgewiesen, daß im Schwefelanteil Sauerstoff gebunden ist, ohne den die Bildung der Farbe nicht erfolgen kann. Der Schwefel im Ultramarin ist nur gegen Wasserstoff und Sauerstoff reaktionsfähig, wobei die blaue Farbe sich aufhellt oder vertieft. Die mit Sauerstoff behandelten Ultramarine sind tief dunkelblau und behalten ihre Farbe auch im ultravioletten Licht; hierdurch ist die Lichtechtheit und Beständigkeit gegen atmosphärische Einflüsse erklärt.

Ein Abbau des Ultramarinschwefels mit Alkalilauge ist nicht möglich, da sich Ultramarinblau in siedender 2,5 n-Natronlauge nicht verändert; dieses Verhalten macht die bekannte Alkalibeständigkeit („Kalkchtheit“) des Ultramarins verständlich. Erst siedende 5 n-Natronlauge hellt Ultramarinblau langsam auf; nach 15 h erhält man einen farblosen Körper¹⁴⁾, der ein anderes Kristallgefüge besitzt und etwas Kieselsäure sowie die Hälfte des Schwefels verloren hat. Beim Behandeln mit wäßriger Säure gibt er unter Schwefelausscheidung Schwefeldioxyd ab, besitzt also einen thionatartigen Komplex.

Da der Schwefel im Ultramaringitter nur wenig beweglich ist, läßt sich ein vollständiger Schwefelabbau nicht durchführen, wenn das kristalline Gefüge erhalten bleiben soll. Es mußte also an anderen Bestandteilen des Ultramarins studiert werden, wie chemische Eigenart, Kristallstruktur und Farbe zusammenhängen. Silicium und Aluminium kommen hierfür nicht in Betracht; denn beide liefern in Verbindung mit ihren Sauerstoffionen das Baumaterial für die „Alumosilicat-Schale“, die chemisch gar nicht angegriffen werden darf. Es bleibt für Abbauversuche nur das Alkali übrig, von dem schon gesagt wurde, daß es gegen andere Metalle austauschbar ist.

Wir haben zunächst das Alkali in siedendem Äthylenchlorhydrin abgebaut, das freien Chlorwasserstoff abspaltet, der fast alles Na₂O aus dem Ultramarin herausnimmt. Hierbei verschwinden Farbe und kristallines Gefüge, aber der Schwefelanteil bleibt unversehrt. Hieraus geht eindeutig hervor, daß nicht der Schwefel allein die blaue Farbe hervorruft. Erhitzt man diesen alkalifreien, farblosen Körper bei 500° in strömendem Wasserstoff, so wird der größte Teil des Schwefels als Schwefelwasserstoff fortgeführt, was beim blauen Ultramarin nicht eintritt, weil er seinen vollen Alkalibestand besitzt. Das Alkali „schützt“ den Schwefelanteil im blauen Ultramarin.

Wir haben weiter versucht, den durch die Behandlung mit Äthylenchlorhydrin erhaltenen farblosen Körper wieder in Ultramarinblau zu überführen. Hierzu erhitzen wir ihn bei 550° einige Stunden in geschmolzenem Natriumnitrat, wobei er wieder reichlich Alkali aufnimmt und sich grüngelb färbt, aber amorph bleibt. Nach Auswaschen des Salperrückstandes wurde dieser grüne Körper, der nur wenig Schwefel verloren hatte, 12 h unter mäßigem Sauerstoffzutritt bei 700° für sich erhitzt, wobei er sich unter Rückbildung des Ultramaringitters wieder blau färbte. Für die Blaubildung ist hieraus zu schließen, daß sie unter

¹¹⁾ Vgl. *Gruner*, diese Ztschr. **41**, 446 [1928] u. **48**, 417 [1935].

¹²⁾ Auf rote, grüne, violette und gelbe Ultramarine, die sich alle vom Ultramarinblau ableiten lassen und sich im allgemeinen nur durch abweichenden Alkaligehalt von ihm unterscheiden, kann nicht besonders eingegangen werden.

¹³⁾ Es war ein schwefelarmes Ultramarinblau mit 36,9% SiO₂, 30,6% Al₂O₃, 15,7% Na, 7,9% S, wovon 0,9% monosulfidisch vorlagen; bei längerem Erhitzen gab dieses Ultramarin noch 4,8% Wasser ab (bis 500°). Wir verdanken dieses Ausgangsmaterial den Ver. Ultramarinfabriken, A. G., Köln a. Rhein.

¹⁴⁾ Etwa von der Zusammensetzung Si₆Al₆Na₇S₁O₃₀.

Bildung des Kristallgitters erfolgt und eine bestimmte Sauerstoffmenge beansprucht; denn im reinen Stickstoff oder reinen Sauerstoff blieb die Blaubildung aus.

Wir haben noch einen weiteren Alkaliabbau vorgenommen, indem wir Ultramarinblau längere Zeit bei 400° im Chlorstrom erhitzten, der frei von Chlorwasserstoff war. Hierbei wird schließlich das Ultramarin vollständig zersetzt. Bricht man aber die Chlorbehandlung rechtzeitig, d. h. dann ab, wenn noch 1,5% Natrium übrig sind, so erhält man ein echtes, weißes Ultramarin, welches das Kristallgitter besitzt und sich in einer Natronsalpeterschmelze sofort blau färbt, da das kristalline Gefüge, dessen Bildung an sich nur langsam vor sich geht, hier noch besteht.

Zu erwähnen sind weiterhin einige neue Ultramarinkörper, die wir aus den Schmelzen verschiedener Alkalinitrate mit Ultramarinblau gewannen. Hierbei sind die gegen Natrium ausgetauschten Mengen von Li, K, Rb und Cs den betr. Ionenvolumen umgekehrt proportional. Ferner haben wir ein definiertes Ammonium-Natrium-Ultramarin und daraus durch Umsetzungen mit Nitritlösungen anderer Metalle weitere gemischte Ultramarine, z. B. ein blaues Calcium-Natrium-Ammonium-Ultramarin dargestellt, außerdem noch ein blaues Hydrazoniumultramarin mit 6,8% N_2H_4 .

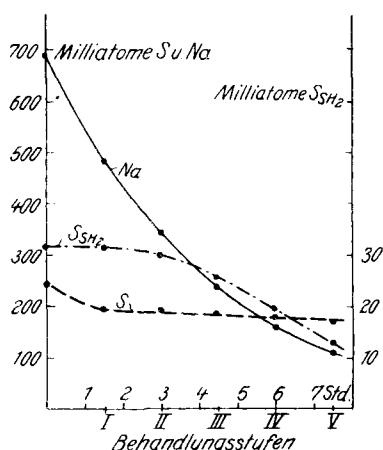


Abb. 2. Abbau von Schwefel und Alkali im Ultramarinblau. (SSH_2 = monosulfidischer Schwefel)

Schließlich ist noch von einem systematischen Abbau zu berichten, der mittels einer wäßrigen Aniliniumchloridlösung, die mit freiem Anilin gesättigt war, von uns an blauem Ultramarin vorgenommen wurde (vgl. Abb. 2). Vom Schwefel wird nur etwa ein Viertel entfernt; der Rest haftet auch nach dem Einsturz des Kristallgitters fest am Alumosilicatgerüst. Der Abbau des Alkalis, dessen stetiger Verlauf durch seine logarithmische Kurve charakterisiert ist, verläuft ähnlich einem Auswaschprozeß, was bei der Bauart

und Stabilität des Ultramariningitters verständlich ist. Auch die blaue Farbe vergeht kontinuierlich und ohne scharfen Umschlag; das Endprodukt des Abbaus ist grau und amorph.

Zusammenfassend ist zu sagen: Die blaue Ultramarinfarbe tritt nur auf, wenn sulfidischer Schwefel und Alkali

in einem Kristallverband angeordnet sind, dessen Bauart durch das Ultramariningitter bestimmt ist.

Noch sind nicht alle Einzelheiten der Ultramarinstruktur aufgeklärt worden. Es gilt vor allem, die Zusammensetzung des Schwefelanteils und seine Bindungen an das Alumosilicatgerüst zu erforschen. Hierzu würde eine laboratoriumsmäßige, übersichtliche Synthese auszuführen sein, bei der die Schwefelung eines geeigneten Modellsilicats, die zur Bildung von blauem Ultramarin führen müßte, quantitativ zu verfolgen wäre. Ob dies erreicht werden wird, läßt sich nicht mit Sicherheit voraussagen. In der Ultramarinforschung sind in den letzten 8 Jahren bedeutende Fortschritte erzielt worden; es ist zu hoffen, daß auch das letzte Geheimnis um das „blaue Wunder“ bald geklärt sein wird. [A. 70.]

Literatur.

A. Geschichte des Ultramarins:

H. Röhrig, Farbe u. Lack 1933, S. 465. — R. Winderlich, Chemiker-Ztg. **57**, 971 [1933], **58**, 117 [1934]. — R. Winderlich, Istanbuler Archäologische Mitteilungen, Heft 3, S. 49 [1935].

B. Technische Ultramarinherstellung:

L. Bock, Die Fabrikation der Ultramarinfarben (W. Knapp, Halle 1918). — Zerr u. Rübenkamp, Handbuch der Farnefabrikation, 4. Aufl., S. 416 (Union Deutsche Verlagsgesellschaft 1930). — W. Siegel in Ullmanns Enzyklopädie der Techn. Chemie, 1932, Bd. 10, S. 234. — Gmelins Handbuch der Anorgan. Chemie, Aluminium, Teil B, Lieferung 2, S. 428 (Verlag Chemie).

C. Ultramarinforschung:

1. Verzeichnisse: „Ultramarin“ von R. Hoffmann, Verlag Vieweg 1902, Literatur von 1768—1900 auf S. 143—154. — „Die Konstitution der Ultramarine“ von L. Bock, Verlag Vieweg 1924, S. 38. — C. Doelters „Handbuch der Mineralchemie“ 1917, Bd. II, 2, S. 229 ff., 286, 295. — J. Hoffmann, Z. anorg. allg. Chem. **183**, 74 [1929].
2. Originalarbeiten: F. M. Jaeger, Westenbrink u. van Melle, Chem. Ztrbl. **1927**, II, 11 u. 1785, **1928**, I, 1003, **1929**, I, 2028, 2517, **1929**, II, 977, **1931**, I, 2447. — E. Gruner, Fortschr. Mineral., Kristallogr., Petrogr. **16**, 74 [1932]; Z. anorg. allg. Chem. **204**, 252 [1932]. — K. Leschewski, H. Möller u. E. Podschus, Z. anorg. allg. Chem. **209**, 369, 377, [1932] **212**, 420, 425 [1933], **220**, 317 [1934]; Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 250 [1932], **67**, 1684 [1934]; Z. analyt. Chem. **93**, 273 [1933].
3. Handbuch: Gmelins Handbuch der Anorgan. Chemie, Aluminium, Teil B, Lieferung 2, S. 426 (Verlag Chemie, Berlin 1934).

Analytisch-technische Untersuchungen

Spektralanalytische Bestimmung

kleinster Bleimengen in organischem Material, insbesondere Konserven.

Von H. KRINGSTAD.

(Eingeg. 11. Juni 1935).

Aus dem Forschungslaboratorium der Norwegischen Konservenindustrie (Direktor: Dr. G. Lunde), Stavanger.

Einleitung.

Die Aufgabe, kleinste Mengen von Blei in organischen Substanzen wie Lebensmitteln und biologischen Präparaten nachzuweisen und quantitativ zu erfassen, ist wegen der Giftigkeit dieses Metalles vom größten Interesse.

Besonders ist die Aufmerksamkeit auf die Konserven gelenkt worden, weil diese in einigen Fällen so viel Blei enthielten, daß ihre Gesundheitsschädlichkeit in Frage kommen könnte.

Über die gesundheitsschädliche Bleidosis sind verschiedene Angaben in der Literatur zu finden: Aub, Fairhall,

Minot und Reznikoff¹⁾ behaupten, daß 1 mg pro Tag in einigen Monaten und 10 mg pro Tag in kurzer Zeit Vergiftungserscheinungen hervorrufen können, während Legge und Goadby²⁾ 2 mg pro Tag als die auf die Dauer schädliche Dosis angeben.

Daß das Blei in sehr kleinen Quantitäten ein natürlicher Bestandteil mancher Lebensmittel ist, ist wiederholt

¹⁾ J. C. Aub, T. Fairhall, A. S. Minot, P. Reznikoff, Ber. ges. Physiol. exp. Pharmacol. **35**, 546 [1926].

²⁾ Lead Poisoning and Lead Absorption. — London und New York. 1912.