

Im Austausch:

- American Chemist.* Vol. VI, No. 9.
Justus Liebig's Annalen der Chemie. Bd. 181, Heft 2.
Archives des sciences physiques et naturelles. No. 220. (*Avril 1876.*)
Bulletin de l'Académie Royale de Belgique. T. 41, No. 3 u. 4.
Bulletin de la Société chimique de Paris. T. 15, No. 10 u. 11.
Chemisches Centralblatt. No. 21, 22, 23.
Journal of the Chemical Society. Mai 1876.
Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt zu Wien. Jahrg. 1876, XXVI. Bd., No. 1. Jan., Febr., März.
Le Moniteur scientifique. Juni 1876.
Polytechnisches Notizblatt. No. 10, 11.
Neues Repertorium für Pharmacie. Bd. XXV, Heft 4, 5.
Revue scientifique. No. 47—50.
Deutsche Industriezeitung. No. 21—24.

Durch Kauf:

- Comptes rendus de l'Académie des Sciences.* No. 21, 22, 23.
Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 220, Heft 5.

Mittheilungen.**233. C. Grünzweig und R. Hoffmann: Ueber Ultramarin-Krystalle.**

(Eingegangen am 28. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In dem Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie für 1875 erwähnt der Verfasser, Rudolf Wagner, unsere Notiz über Ultramarinkrystalle, welche der Jury der Wiener Weltausstellung im Jahre 1873 übergeben wurde, und bringt dieselbe in Beziehung mit einer späteren Mittheilung von Ernst Büchner über Ultramarin (diese Berichte VII, 989). In dieser Mittheilung giebt der Letztere an, er habe in einer von ihm mit dem Mikroskop untersuchten Probe von Ultramarin Quarzkristalle gefunden und hieraus schliesst er, dass das, was wir als Ultramarinkrystalle bezeichnet hätten, „Quarzkriställchen, an welche der blaue Farbstoff angeheftet ist“, gewesen seien. Wir haben s. Z. diese Mittheilung von E. Büchner ohne Erwiderung gelassen, weil derselbe offenbar nur in leicht hingeworfener Weise einige Beobachtungen und Versuche behandelt, die den Kern der Sache kaum berühren. Auch kann durch Büchner's Widerspruch nicht leicht ein Missverständniß oder ein Zweifel an der Zuverlässigkeit unserer früheren Beobachtung veranlaßt werden, sobald man nur beide Arbeiten im Wortlaut vergleicht. An der oben erwähnten Stelle in Wagner's Jahresbericht wird aber der von Büchner und von uns mitgetheilten Thatsachen nur in ganz kurz gehaltenem Auszug gedacht und hierin sehen wir eine nahe liegende

Gefahr für spätere Missverständnisse, welchen wir durch näheres Eingehen auf die Sache an dieser Stelle entgegentreten möchten.

Zu diesem Zweck glauben wir zunächst unsere Mittheilung über Ultramarinkristalle an die Jury der Wiener Weltausstellung hier wörtlich anführen zu müssen, da dieselbe im Wortlaut wohl nicht in weiteren Kreisen bekannt geworden ist. Dieselbe lautet:

Ueber Ultramarin.

Nachtrag.

Nachdem vorliegende Arbeit (Notizen für die Jury der Welt-Ausstellung zu Wien 1873) im Druck vollendet war, hat mein Mitarbeiter Hr. Grünzweig die krystallinische Beschaffenheit des fabrikationsmässig dargestellten Ultramarins sicher nachgewiesen.

Von meinen ersten Versuchen zur Isolirung des weissen Ultramarins aus dem grünen Rohprodukt der Fabrikation (dargestellt bei sehr hoher Temperatur aus reinem Thon, Glaubersalz und Kohle) war eine nicht ganz weiss, sondern blass-grünlich gefärbte Probe zurückgelegt worden, weil spätere Präparate reiner von Farbe ausfielen. Letztere, sowie sonstige Proben von grünem und blauem Ultramarin wurden unter dem Mikroskop untersucht, konnten aber bei der angewandten 450-fachen Vergrösserung nicht mit Sicherheit als krystallisierte Körper erkannt werden. Als aber neuerdings Präparate aus oben erwähnter Probe bei derselben Vergrösserung untersucht wurden, zeigte es sich, dass dieselbe ganz und gar aus deutlich erkennbaren, und viel grösseren Krystallen bestand, als die früher untersuchten Proben. Die meisten Krystalle waren rundum ausgebildet, so dass die untenstehend abgebildeten Figuren mit aller Sicherheit erkannt und in jedem später untersuchten Präparat aus derselben Probe mit Leichtigkeit wieder aufgefunden werden konnten. Die grünliche Farbe verschwand unter dem Mikroskope fast ganz; die Krystalle erschienen glashell und fast farblos. Bei gelindem Abbrennen mit Schwefel trat Blaubildung ohne Formveränderung der Krystalle ein; man sah genau dieselben Figuren wie früher, nur in allen Farbübergängen bis zum tiefsten Blau, wie es schon in dem Abschnitt über weisses, grünes und blaues Ultramarin der kieselsarmen Reihe beschrieben worden ist. Als nachher die mikroskopische Untersuchung zahlreicher Proben von rohem, jedoch ausgewaschenen Ultramarin, sowohl aus der kieselarmen als auch aus der kieselreichen Reihe wieder aufgenommen wurde, fanden wir bei allen ähnlichen Formen, aber die Krystalle waren ohne Ausnahme viel kleiner und deshalb nicht genau so zu erkennen als jene. Von fremden Beimischungen war in guten Fabrikationsprodukten nichts aufzufinden. Hiernach halte ich es für zweifellos, dass das künstlich dargestellte Ultramarin eine wirklich krystallisierte Substanz ist und bei

den jetzt üblichen Fabrikationsmethoden in einem hohen Grad von Reinheit erhalten werden kann. Wird das rohe Ultramarin auf Nassmühlen fein gemahlen, wie es in der Fabrikation üblich ist, so ist von den Krystallformen nichts mehr zu erkennen; daher mag es kommen, dass das künstlich dargestellte Ultramarin nicht schon früher als ein krystallisirter Körper erkannt worden ist.

Marienberg, im Juli 1873.

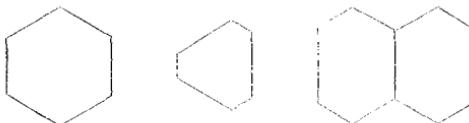
Dr. Reinhold Hoffmann.

Ultramarin-Krystalle.

Häufigste Form.



Seltner Formen.



Bemerkungen: Je zwei gegenüberliegende Kanten sind parallel. Die Winkel sind jedenfalls annähernd, vielleicht genau gleich gross. Die Krystalle scheinen flach tafelförmig ausgebildet zu sein.

Der Wortlaut dieses Nachtrages zu unserer zugehörigen grösseren Arbeit über Ultramarin, welche wir als bekannt voraussetzen zu dürfen glauben, da dieselbe in Wagner's Jahresbericht für 1873 wortgetreu aufgenommen wurde, könnte wohl schon genügen, um jeden Zweifel darüber zu zerstreuen, dass wir nicht Quarzkristalle für Ultramarin angesehen haben, wenn auch E. Büchner in seinen Präparaten Quarzkristalle gefunden haben mag¹⁾). Da aber die Beobachtung sehr kleiner Krystalle mit dem Mikroskopie immerhin schwierig ist, so haben wir jede Gelegenheit benutzt, um unser eigenes Urtheil durch Beobachtungen Anderer prüfen zu lassen. Insbesondere haben wir Hrn. Vogelsang in Delft, der kurz vorher seine ausgezeichnete mikroskopische Untersuchung über die natürlichen Ultramarin-Verbindungen veröffentlicht hatte, um eine Untersuchung unseres oben besprochenen Präparates gebeten. Dieselbe Bitte richteten wir auch an Hrn.

¹⁾ Er giebt die Analysen von zwei Präparaten, von welchen das eine 80.95 pCt. Kieselsäure bei 4.15 pCt. Schwefel, das andere 46.15 pCt. Kieselsäure bei 9.15 pCt. Schwefel enthalten soll. Hiernach müssen beide Proben zu den kieselreichen Ultramarinen gerechnet und als sehr unrein bezeichnet werden. Für das unter dem Mikroskop untersuchte Präparat wird keine Analyse mitgetheilt; es ist jedoch zu vermuten, dass dasselbe ebenfalls kieselreiches Ultramarin gewesen und aus quarzhaltigem Thon dargestellt wurde, während unser Präparat der kieselarmen Reihe angehörte, aus ganz sandfreiem Thon dargestellt wurde und frei von Quarz war.

F. Knapp in Braunschweig, von welchem uns durch mündliche Besprechung bekannt war, dass er mit Untersuchungen des Ultramarins beschäftigt sei und *a priori* entgegen unserer Ansicht annehme, dass das Ultramarin eine ähnliche Constitution wie manche gefärbte Gläser haben könne, also nicht von homogener krystallinischer Beschaffenheit sei. Beide Herren haben unsere Bitte bereitwillig erfüllt und uns folgende Mittheilungen gemacht.

H. Vogelsang schrieb am 14. Februar 1874: „Mit vielem Interesse habe ich das krystallisierte Ultramarin mikroskopisch untersucht, und will ich ihnen meine Ansicht darüber in Kürze mittheilen.

Ob das ganze Produkt krystallinisch entwickelt ist, dürfte wohl zweifelhaft sein, an vielen Körnchen ist bei stärkster Vergrösserung (1200—1500) deutlich eine rundliche Umgrenzung wahrzunehmen. Der grössere Theil ist krystallinisch, aber doch nicht ganz gleichartig, also in physikalischen Sinne jedenfalls nicht homogen. Die Kräställchen sind so klein, dass an eine Winkelbestimmung nicht zu denken ist; da aber bei weitem die meisten isotrop, einfach brechend, sind, so kann man  diese nur für regulär halten, womit auch die oktaëdrische Umgrenzung (in der Richtung einer trigonalen Axe verkürztes Oktaëder) übereinstimmt. Die kleinen quadratischen Umrisse ◇, die man auch zuweilen unterscheidet, sind vielleicht eher dem Dodekaëder als dem Würfel zuzuschreiben, da ersteres ja bei den betreffenden natürlichen Verbindungen bei weitem die gewöhnliche Form ist. Ausser diesen regulären Körnchen sind aber wenige entschieden polarisirende, also doppelt brechende, nicht reguläre Körnchen dazwischen, deren Form ich vorläufig nicht anzudeuten wage, weil ich sie noch nicht in wohl bestimmbarer Umgrenzung resp. Grösse gefunden habe. Es sind aber auch grüne Körnchen darunter, bei gewöhnlichem Licht sind sie nicht zwischen den andern herauszufinden. Die rundlichen Körnchen sind wahrscheinlich der ersten Modification zuzurechnen und ob überhaupt ein wesentlicher chemischer Unterschied besteht, wird schwer zu ermitteln sein. Vereinzelt sieht man auch formlose blaue Körnchen, die aber vielleicht als zufällige Ein dringlinge zu betrachten sind.“

Die Mittheilung des Hrn. Knapp ist vom 24. Februar 1874 und lautet:

„Gleich nach Empfang der kleinen Probe ging ich damit an das Mikroskop und habe darin ohne Schwierigkeit unzweifelhaft Krystalle und ungefähr in der Form der Zeichnung, die Sie ebenfalls die Güte hatten, mir zukommen zu lassen, gefunden. Die fortgesetzte Untersuchung zeigte aber gleichzeitig, dass die Krystalle in der Masse sehr spärlich vertheilt sind und bei weitem die Ausnahme und nicht die Regel ausmachen. Dies scheint mir mehr gegen als für Ihre Ansicht

zu sprechen, dass sie Ultramarin sind, es müsste nachzuweisen sein, dass diese Krystalle blau zu werden vermögen und selbst dann läge kein unbedingter zwingender Beweis vor, dass der blaue Ultramarin eine homogene chemische Verbindung ist. Was ich bis jetzt von Ultramarin weiss und erfahren habe, drängt mich mehr und mehr zur Vermuthung des Gegentheils, was ich auch *a priori* wahrscheinlicher finde. Doch habe ich bis jetzt vergeblich einen schneidenden Beweis für das eine oder das andere gesucht.“

Der Mittheilung des Hrn. Vogelsang haben wir nichts beizufügen; zu derjenigen des Hrn. Knapp erwähnen wir ergänzend, dass wir das Blauwerden der ursprünglich kaum blass-gelb-grün gefärbten Krystalle beim Abbrennen mit Schwefel oftmals mit aller Sicherheit beobachtet haben. Wir können mit aller Bestimmtheit behaupten, dass dieser Uebergang ohne Formänderung der Krystalle stattfindet, dass also genau dieselben Formen sowohl farblos als auch intensiv und gleichmässig blau gefärbt auftreten. Ob diese Veränderung in der Farbe unter Bestehenbleiben der Krystallform als eine nur physikalische oder gleichzeitig auch als eine chemisch aufzufassende und wie dieselbe theoretisch zu erklären ist, das wollen wir nach wie vor dahin gestellt sein lassen. Wir haben auch in der Auffindung der Ultramarinkrystalle niemals einen zwingenden Beweis dafür gesehen, dass das, was man reines Ultramarin zu nennen gewohnt ist, in dem Grad seiner Reinheit mit einem rein krystallirten Salze zu vergleichen, also als eine absolut homogene Substanz aufzufassen sei. Wir halten aber den Nachweis über das Auftreten von Ultramarinkrystallen in dem rohen Ultramarin der Fabrikation für eine sehr wichtige Beigabe zu den übrigen Gründen, welche dafür sprechen, dass man es bei den zahlreichen, bis jetzt bekannten Ultramarinverbindungen mit wirklichen chemischen Individuen zu thun hat, deren Zusammenhang unter einander und deren chemische Constitution erst zum Theil aufgeklärt ist.

Jeder Zweifel am Bestehen gut beobachteter Thatsachen ist der weiteren Erkenntniss der Wahrheit ebenso schädlich, wie zu weit gehende Schlüsse aus den Ersteren. Jede neue Arbeit über Ultramarin ist seither von einer dieser beiden Gefahren bedrängt worden; unsere heutige Mittheilung ist dazu bestimmt, Gefahren ähnlicher Art, die auch unserer Arbeit drohen könnten, von vor herein entgegen zu treten.

Marienburg, 26. Mai 1876.