

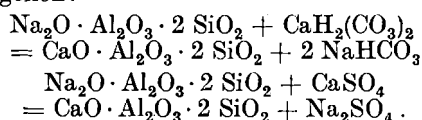
Natürlich kann der einzige Gesichtspunkt, von welchem aus man an die Verwirklichung des angeregten Gedankens gehen sollte, nur der sein, alles zu tun, um die Wehrkraft des Deutschen Reiches, soweit es in den Kräften der Städtewohner liegt zu stärken. [A. 28.]

## Zum heutigen Stande der Ultramarinforschung.

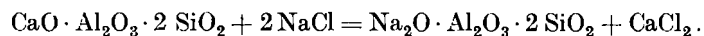
VON LAURENZ BOCK.

(Eingeg. 17./12. 1914.)

In seiner Dissertation: „Über künstliche Zeolithe und ihren konstitutionellen Zusammenhang mit anderen Silicaten“<sup>1)</sup> beschreibt Felix Singer die Darstellung von Ultramarinfarben aus künstlichen Zeolithen<sup>2)</sup>. Das hier beschriebene und patentierte Verfahren ermöglicht die Darstellung von Ultramarinen, deren Farbton sich durch die Wahl des Ausgangszeoliths in reichstem Maße variieren läßt. Singer gelangt zur Herstellung von Ultramarinfarben dadurch, daß er Zeolithe oder zeolithartige Körper mit den Sulfiden, Polysulfiden, Oxydsulfiden, Sulfhydraten der Alkalien, alkalischen Erden, anorganischen und organischen Radikale behandelt. Singer geht für seine Versuche von den von der Firma J. D. Riedel in Berlin<sup>3)</sup> hergestellten Natriumzeolithen aus; diese künstlichen Zeolithe werden unter dem Namen „Permutit“ zur Enthärtung von Wasser in den Handel gebracht. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ . Das zu enthärtende Wasser wird durch eine 50—100 cm hohe Natriumzeolithschicht filtriert, wobei die Calcium- bzw. Magnesiumsalze chemisch gebunden werden, und dafür Natriumsalze in Lösung gehen:

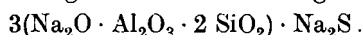


Ist aller Natriumzeolith in die entsprechende Calcium- bzw. Magnesiumverbindung übergeführt, so läßt sich diese durch überschüssige Kochsalzlösung in den Natriumzeolith zurückverwandeln:



Nach den D. R. P. 186 630, 192 156 und 200 931 in Kl. 12i, Gruppe 37 erhält man wasserhaltige Aluminatsilicate von stark austauschender Kraft mit zwei, drei, vier, sechs oder mehr Molekülen Kieselsäure auf ein Molekül Tonerde und ein Molekül Natron. Solche künstlichen Zeolithe können durch Waschen mit Salzlösungen in beliebige andere Zeolithe verwandelt werden. Diese charakteristische Eigenschaft der künstlichen Zeolithe, die Austauschfähigkeit ihres Alkalimoleküls gegen andere Basen findet man noch bei einer anderen Gruppe künstlicher Silicate wieder, nämlich bei den Ultramarinen, welche die Fähigkeit besitzen, das in ihnen enthaltene Natrium teilweise oder ganz gegen andere Elemente auszutauschen, wenn sie mit deren Salzlösungen erhitzt werden; diese Umsetzung vollzieht sich aber nicht so einfach und rasch wie bei den künstlichen Zeolithen<sup>4)</sup>.

In dem Zeolith  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , ist nur das Wasser auf geeignete Weise durch ein Sulfid zu ersetzen, um vom Zeolith zum Ultramarin zu gelangen. Kocht man nach Singer den Riedelschen Natriumzeolith mit Natriumsulfidlösung, so erhält man einen blaugrünen Körper von der Farbe des jetzigen Ultramarins; durch Schmelzen mit Natriumsulfid entsteht ein mehr grün gefärbter Körper; durch Kochen mit Natriumpolysulfid bildet sich eine leuchtend hellgrünblaue Verbindung.



<sup>1)</sup> Dissertation, Kgl. techn. Hochschule Berlin 1910.

<sup>2)</sup> Schlesisches Laboratorium f. Tonindustrie, Dipl.-Ing. Felix Singer, Bunzlau, D. R. P. 221 344, Kl. 22f.

<sup>3)</sup> Zweigunternehmen Permutit-Filter-Co., G. m. b. H., Berlin.

<sup>4)</sup> R. Hoffmann, Ultramarin, Braunschweig 1902, S. 73 und 125 f. Ludwig Wunder, Chem.-Ztg. 37, 1017 (1913); Angew. Chem. 26, II, 749 [1913].

Dieser bis zu einem gewissen Grade analogen empirischen Zusammensetzung dürfte auch eine analoge Konstitution zugrunde liegen. Die so erhaltenen Rohultramarine zeigen dieselben Eigenschaften und Reaktionen wie die gewöhnlichen, durch Glühen von Gemengen von Kaolin, Kieselsäure, Soda (oder Natriumsulfat und Kohle), Schwefel und Kolophonium (oder Schwarzpech) entstandenen Ultramarine. Dasselbe Rohultramarin erhält man aber auch, wenn man Kaolin mit Natriumsulfid oder -polysulfid durch Erhitzen im Tiegel zur Reaktion bringt. Eine Zeolithbildung findet dann als erste Zwischenreaktion während der Ultramarinbildung statt.

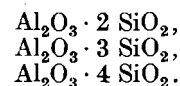
Die Verwendung der Riedelschen Permutite zur Herstellung von Ultramarin dürfte für die Großfabrikation dieser Farbe zu teuer sein im Verhältnis zu den billigen Preisen, zu welchen Ultramarinfarben auf den Markt gebracht werden. Bei dem heute üblichen Verfahren der Herstellung der Ultramarine in einem Brande werden in gut geleiteten Ultramarinfabriken alle gewünschten Farben mit Sicherheit hergestellt.

Der von Singer beschriebene Zusammenhang zwischen Zeolithen und Ultramarinen liefert aber einen interessanten Beitrag zur Erkenntnis der vielumstrittenen Konstitution des Ultramarins. Natrium, Aluminium und Kieselsäure dürfen sich danach wohl zweifellos in derselben Bindung vorfinden, wie in den Zeolithen, während sich der Schwefel, wie aus der Art der Einführung zu schließen ist, in Sulfidbindung befindet. Während Heumann der Meinung ist, daß  $\text{Na}_2\text{S}_2$  dem Natriumaluminiumsilicatultramarin seine Farbe erteile<sup>5)</sup>, nimmt R. Hoffmann Thiosulfat als färbende Substanz an. Rickmann legt dem Ultramarin ein Natriumthiosilicat  $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{SiO}_5$  zugrunde, Dollfuß und Goppelröder nennen das Ultramarin ein Natriumaluminiumsilicat, bei welchem der Sauerstoff teilweise durch S vertreten ist. Steins theoretische  $\text{Al}_2\text{S}_3$ -Modifikation legt eine Sauerstoffs substitution im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molekül zugrunde. Zu komplizierten Verbindungen im Ultramarin gelangten Guckelberger und Brögger-Bäckström; ersterer gibt dem S eine intraradikale Stellung zwischen verschiedenen zusammengesetzten Natriumaluminiumsilicaten, letztere sprechen das Ultramarin als Sodalithverbindung mit verketteten Schwefelnatriumaluminiumgruppen an. Blackmore nimmt, entgegengesetzt der Ansicht, daß die Färbung bei Aluminiumultramarin sulfidischer Natur sei, ein niederes Aluminiumoxyd von blauer Farbe an.

K. A. Hoffmann und W. Metzmer<sup>6)</sup> fanden, daß Ultramarinblau durch konz. Säuren nicht angegriffen wird, während Polysulfide und Thiosulfate durch solche zerstört werden. Die Vff. wollten mittels der Einwirkung konz. Säuren untersuchen, ob hierbei das ganze Ultramarinmolekül unangegriffen bleibt, oder ob die farblose Silicatseite des Ultramarins vom eigentlichen Farbkörper zu isolieren ist; sie konnten aber in dem Eisessigauszuge nur eine minimale Menge einer roten Substanz und geringe Mengen Tonerde, Natron und Schwefel nachweisen, während der Farbstoff unverändert blieb.

Auf Grund der Singerschen Studien lassen sich jetzt auch die sich während der Ultramarinbildung im Brennofen abspielenden Reaktionen verfolgen und erklären, besonders im Vergleiche mit den von dem bekannten Ultramarinforscher Justin Wunder aufgestellten Formeln.

Die der Ultramarinmischung zugrunde liegende Erde kann zusammengesetzt sein nach den Formeln:

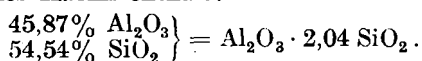


4  $\text{SiO}_2$  ist dabei der höchste Gehalt, der praktisch nicht erreicht wird. Für die Praxis kommen daher hauptsächlich Ultramarine in Betracht, die hergestellt sind auf der Basis  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2$  oder mit nur wenig höherem Gehalt an  $\text{SiO}_2$ .

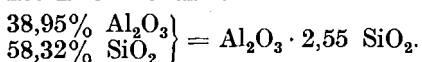
<sup>5)</sup> Chem.-Ztg. 34, 821 u. ff. (1910). Über Ultramarin von J. o. s. Hoffmann, Wien, und R. Hoffmann, Ultramarin, Braunschweig.

<sup>6)</sup> Ber. 38, 2482 (1905).

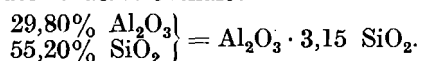
Englisches Kaolin enthält:



Bayerisches Kaolin enthält:



Grünstadter Kaolin enthält:



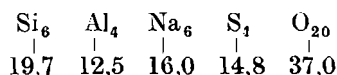
Da die meisten kieselreichen Ultramarinblausorten des Handels dem Silicat  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ SiO}_2$  entsprechen, so soll hier zunächst der Gang der kiesel- und schwefelreichen Ultramarinbildung unter Zugrundelegung dieser Formel verfolgt werden. Getrocknetes Kaolin der Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$  enthält 13,9% Hydratwasser, welches erst bei einer Temperatur von 900–950° sich vollständig entfernen läßt. Für den Ultramarinbrand wird das Kaolin meistens in fast wasserfrei gebranntem Zustande verwendet.

Ich verwendete ein Kaolin, das fast wasserfrei gebrannt, 44,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 54,0%  $\text{SiO}_2$  enthielt. Die zur Beimischung benutzte Kieselerde hatte 93%  $\text{SiO}_2$  und 4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Es sind aber auf 100 Teile Kaolin wasserfrei zur Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ SiO}_2$  29,3 Kieselerde nötig, welche 27,25  $\text{SiO}_2$  und 1,32  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entsprechen. Dies ergibt einen Gesamtgehalt von 81,85  $\text{SiO}_2$  und 45,73  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . In 100 Teilen wasserfreier Erdmischung haben wir also 62,8  $\text{SiO}_2$  und 35,37  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , entsprechend der Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ SiO}_2$ . 100 Teile dieser Erdmischung werden für den Ultramarinblau-Rohbrand gemischt mit:

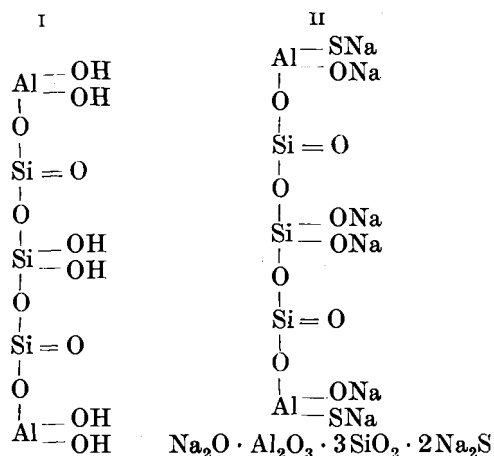
- 81 Soda (entsprechend 80  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , welche 9 Kohle beanspruchen),  
8  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (entsprechend 6 Soda, welche nach der Formel 2,7 Kohle beanspruchen, nach der Erfahrung 1,5),  
97 Schwefel (ein entsprechender Überschuß, da während des Brandes Schwefel durch Destillation und als  $\text{SO}_2$  verloren geht, ferner im fertigen Rohbrande beim nachherigen Auswaschen als  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).  
15 Harz, als Reduktionsmittel.

In 100 Teilen des aus dieser Mischung gebrannten Blaus berechnen sich für die Formel des kieselreichen Ultramarinblaus:



Der unserer Tonerde-Kieselsäuremischung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ SiO}_2$  entsprechende Zeolith hat die Formel  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ SiO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ . Diese Zusammensetzung entspricht dem Natrolith  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ . Ersetzen wir nun die  $2 \text{ H}_2\text{O}$  dieser Zeolithformel durch  $2 \text{ Na}_2\text{S}$ , so kommen wir zur Formel des schwefel- und kieselreichen Ultramariningrüns  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ SiO}_2 \cdot 2 \text{ Na}_2\text{S}$ .

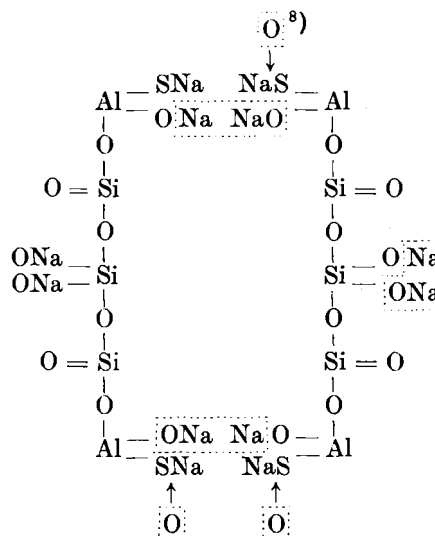
Das unserer Ultramarinmischung zugrunde liegende Tonerde-Kieselsäuregemisch kann man sich mit Hydratwasser nach Formel I konstituiert denken. Die Al-Gruppen finden sich an den Enden der Kette.



Ersetzt man in dieser Formel H durch Na und O zweimal durch S, so gelangt man zum kieselreichen Ultramariningrün, das als Zwischenstufe in Ultramarinblaubrand auftritt (II).

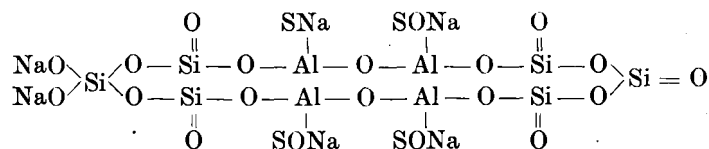
Um dieses Grün zu erhalten, brennt man die Mischung in vollkommen luftdichten Gefäßen<sup>7)</sup>; in den gewöhnlichen in der Ultramarinfabrikation benutzten porösen Tontiegeln geht dieses Grün durch Luftzutritt immer in Blau über. Bei der Zersetzung mit Säuren verliert das Grün allen Schwefel als  $\text{H}_2\text{S}$ .

Doppelsymmetrisch geschrieben läßt sich die Blaubildung aus diesem Ultramariningrün durch folgende Gleichung erklären:



In dieser Darstellung sehen wir also, wie durch Einwirkung von Schwefeldioxyd Natriumoxyd entfernt wird, und gleichzeitig zu 3 Äq. Schwefel Sauerstoff tritt. Zersetzt man das so entstandene Ultramarinblau mit Säuren, dann tritt nur ein Viertel des Schwefels in Form von Schwefelwasserstoff aus und drei Viertel als gefällter Schwefel. Zur Erklärung der Tatsache, daß der Schwefel, welcher aus dem bei Luftabschluß gebrannten Grün bei seiner Zersetzung mit Säure als  $\text{H}_2\text{S}$  austritt, nach dem Übergang in Blau bei der Zersetzung zu drei Viertel als gefällter Schwefel austritt, ist in obenstehender Formel eine Schwefel-Sauerstoffsäure  $\text{HOSH}$  angenommen, die man sonst nur in organischen Verbindungen kennt. Man kann die Schwefelbindungen auch als Dissoziationsprodukte von Thiosulfat auffassen. Vergleichen wir also die Zeolithformel, welche 3 Moleküle Kieselsäure auf ein Molekül Tonerde enthält, mit den hier entwickelten Formeln von Ultramariningrün und -blau, so sehen wir bei der Bildung dieser Ultramarine zunächst zeolithartige Körper entstehen, in welchen der Sauerstoff der OH- bzw. ONa-Gruppen teilweise durch Schwefel ersetzt wird und weiterhin durch Schwefel-Sauerstoffverbindungen.

Die von Justin Wunder<sup>9)</sup> für das Ultramarinblau der Formel  $\text{Si}_6\text{Al}_4\text{Na}_6\text{S}_4\text{O}_{20}$  aufgestellte Konstitutionsformel gibt also folgendes Bild:



In dieser Formel sind NaS- und NaOS- an Al gebunden angenommen; diese können auch an Si an verschiedenen Stellen gebunden sein<sup>10)</sup>, es kann auch isomere Ultramarine geben. Sicher ist nur: Im bei Luftabschluß gebrannten

<sup>7)</sup> Siehe auch Patent Curtius, D. R. P. 58 779.

<sup>8)</sup> Die punktierten Stellen in der Formel deuten die während der Blaubildung sich abspielenden Reaktionen an.

<sup>9)</sup> Chem.-Ztg. 35, 221 (1911). Siehe auch das demnächst im Verlage von Wilhelm Knapp, Halle a. S., erscheinende Werk: Laurenz Bock, Ultramarinfabrikation (Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden).

<sup>10)</sup> Vgl. Chem.-Ztg. 35, 221 (1911).

Grün ist der gesamte Schwefel als —SNa gebunden; im Blau drei Viertel des Schwefels als Oxydationsschwefel. Im Ultramarinviolett ist, wie wir später sehen werden, die Hälfte des Schwefels in Form von Thiosulfat vorhanden; das Violett enthält 1 Na weniger und das Ultramarinrot 3 Na weniger als das Blau.

Gans teilt die Zeolithe ein in „Tonerdedoppelsilicate“ (z. B. Analcim  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) und „Aluminatsilicate“ (z. B. Chabasit  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Die ersteren enthalten die alkalischen Erden bzw. Alkalien zum größten Teil an Kieselsäure gebunden, während sie in letzteren im wesentlichen an Tonerde gebunden sind. Die Aluminatsilicate sind am reaktionsfähigsten. Durch Ersatz des Wassers durch Sulfide gehen sie ebenso wie die analog konstituierten Zeolithe in Ultramarin über, die Tonerdedoppelsilicate zeigen diese Reaktion nicht. Felix Singer<sup>11)</sup> kommt in seinen Untersuchungen über die Ultramarinkonstitution zu dem Resultate: Die Ultramarine dürften den Aluminatsilicaten analog konstituiert sein und den Schwefel in Sulfidbindung enthalten.

Auf Grund vorstehender Ausführungen sind nun die Vorgänge während des Ultramarinblaurohbrandes leichter zu verfolgen und zu verstehen.

In der Ultramarinmischung sollen die schmelzbaren Bestandteile auf das Unschmelzbare reagieren. Soda und Schwefel bilden durch die Einwirkung des Reduktionsmittels geschmolzenes Natriumpolysulfid; dieses soll dann also auf die Erdmischung, Kaolin und Kieselerde reagieren. Das Feuer muß während des Ultramarinbrandes so geführt werden, daß sich die Mischung in den Tiegeln gleichförmig durchhitzen kann, damit Soda und Natriumsulfat sich in Sulfide umsetzen können. Kohlensäure und Kohlenoxyd, entstanden durch Reduktion von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , müssen verschwunden sein, bis die Temperatur sich weiter hebt, damit die eigentliche Ultramarinreaktion, die Einwirkung der gebildeten Schwefelalkalien auf die Erden eintreten kann.



Diese Gase machen bei der Temperatur im Ultramarinbrennofen ungefähr das 400fache Volumen der Mischung aus.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  und S bilden also mehrfach Schwefelnatrium in geschmolzenem Zustande, während sich bei Sulfatmischungen und ebenso bei schwefelarmen Sodamischungen einfach Schwefelnatrium bilden würde, das aber bei der Temperatur der Ultramarinreaktion unschmelzbar ist. Bei überschüssigem Sulfat aber schmilzt  $\text{Na}_2\text{S}$  mit dem Sulfat zusammen, wie auch bei den schwefelarmen Sodamischungen das  $\text{Na}_2\text{S}$  mit dem überschüssigen Thiosulfat, das aus Soda und Schwefel entsteht. Bei Sulfatmischungen und ebenso bei schwefelarmen Sodamischungen darf niemals so viel Reduktionsmittel zugegeben werden, daß alles Salz zu dem unschmelzbaren  $\text{Na}_2\text{S}$  reduziert wird.

Die Bildung von  $\text{Na}_2\text{S}$  als erste Reaktion im Ultramarinbrande vollzieht sich von 150 bis 360°, bei reinen Sulfatmischungen erst bei ca. 900°.

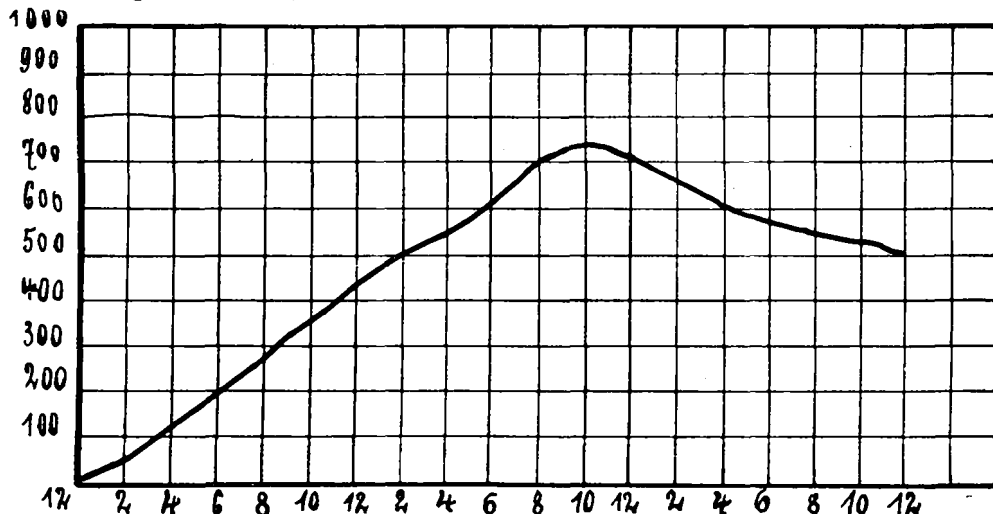
Wird das Feuer im Beginn des Ultramarinrohbrandes zu schnell geführt, so kann sich das  $\text{Na}_2\text{S}_3$  zu leicht oxydieren, ehe es mit Tonerde und Kieselsäure reagiert hat, und es bilden sich Schlacken:  $\text{Na}_2\text{S}_3 + 7\text{O} + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 3\text{SO}_2$ . Um diese Übelstände zu vermeiden, hält man von Anfang an ein möglichst reduzierendes Feuer durch Einschränkung des Luftzuganges; es treten dann möglichst sauerstoffarme Verbrennungsgase an die Ultramarinmischung heran. Das Hydratwasser der Erdmischung kann aber auch noch den Brennprozeß unsicher machen. Das Kaolin



verliert sein Hydratwasser vollständig erst bei Gelbglut. Wenn  $\text{CO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{S}$  trocken zusammenkommen, dann findet weder in der Kälte, noch in der Hitze eine Reaktion statt; entwickelt sich aber aus hydratischem Kaolin in der Hitze Wasserdampf, so treibt die Kohlensäure den Schwefel als  $\text{H}_2\text{S}$  aus, das  $\text{Na}_2\text{S}$  bildet sich wieder zurück in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , welche sich wieder mit S und dem Reduktionsmittel in  $\text{Na}_2\text{S}_3$  umsetzt. Dieses Spiel wiederholt sich bei weiterer Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$ , bis die Mischung schließlich zu wenig Schwefel enthält; dann können aber auch nicht alle Tonerde und Kieselsäure auf das  $\text{Na}_2\text{S}$  einwirken, und es bleibt ein Erdüberschuß im fertigen Ultramarin. Auf diese Weise erhält man dann eine zu schlechte Ausbeute und ein Blau von zu geringer Farbkraft. Ist man nun gezwungen, hydrattwasserhaltige Kaoline für die Ultramarinmischung zu verwenden, wie es bei manchen Kaolinsorten zur Erzielung gewisser reinblauer Ultramarintöne nötig ist, so ist bei der Schwefelzugabe zur Mischung auf diesen Umstand entsprechend Rücksicht zu nehmen, da auf 18 Teile Wasser immer 32 Teile Schwefel in Form von  $\text{H}_2\text{S}$  verloren gehen.

Wenn die Ultramarinmasse ungefähr die Temperatur von 500° erreicht hat, und die Gase der Mischung  $\text{CO}_2$  und CO verschwunden sind, dann beginnt die Ultramarinreaktion. Die Feuerung muß jetzt sehr vorsichtig geführt werden, da die Temperatur durch die Reaktionswärme von selbst steigt.

Zieht man durch ein seitliches Guckloch des Tiegelofens Proben aus der Mischung, so sieht man das schwarze Reak-



Figur 1.

tionsprodukt allmählich in Grün übergehen. Das Feuer wird nun möglichst gepreßt erhalten. Im Ofen sind freie Schwefeldämpfe vorhanden, die beim Öffnen der Gucklöcher mit blauer Flamme heraustreten. Erreicht nun die Temperatur im Ofen die Höhe von 700—730°, so tritt langsam die Blaubildung ein, erkenntlich am schwärzlich-grünblauen Tone der gezogenen und schnell gegen Luftzutritt bedeckten Probe, die sich an der Luft durch die noch nicht zur Ultramarinreaktion gekommenen Alkalisulfide entzündet. Bei dieser Temperatur hält sich der Ofen ca. 3—4 Stunden lang. Dann bringt man durch leichtes Öffnen der Schieber die Temperatur langsam zum Sinken, so daß diese im Verlaufe von ca. 10 Stunden 525—500° erreicht, wobei die Blaubildung immer weiter voranschreitet. Der Brennofen wird nun vollkommen geschlossen, alle Züge werden dichtgestellt, und jede Öffnung wird mit Lehm verschmiert. Nun setzt eine langsame Abkühlung ein, während welcher sich durch gleichzeitig langsam voranschreitende Oxydation (durch die Ofenporen) vollendetes Blau bildet; dieser Prozeß ist in 8—10 Tagen beendet.

Kiesel- und schwefelarmes Ultramarin hat bis zum Blau drei Stufen, Ultramarinweiß, das bei dem Zersetzen mit Säuren ziemlich allen Schwefel als  $\text{H}_2\text{S}$  verliert; bei dem Erhitzen an der Luft geht es über in lebhaftes Grün, und dieses geht nahe bei 300° mit  $\text{SO}_2$  über in Blau.

Kiesel- und schwefelreiches Ultramarin hat bis zum Blau zwei Stufen: bei Luftabschluß gebrannt, bildet sich Grün, und dieses geht durch Oxydation in Blau über.

<sup>11)</sup> Dissertation Techn. Hochschule Berlin 1910: „Über künstliche Zeolithe“ von Felix Singer.

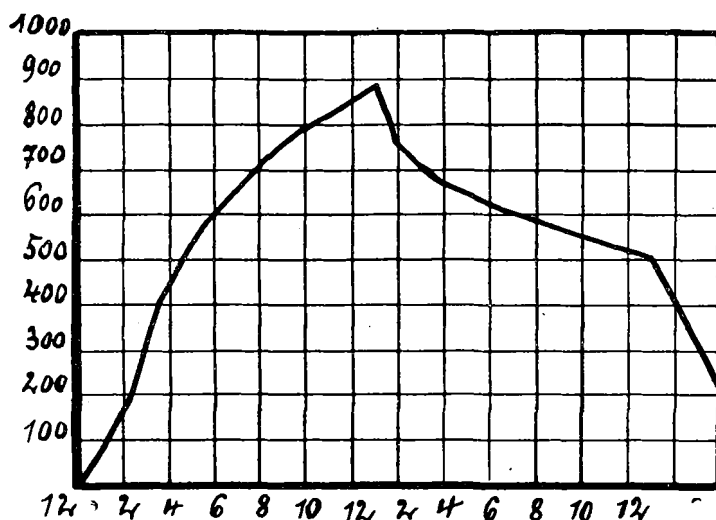


Alauns ein, aber das Substitutionsprodukt zerfällt spontan, weil die substituierten Aluminiumatome ihre drei Valenzen in ungleicher Bindung gesättigt haben. Diese Ansicht finde eine weitere Bestätigung durch die Tatsache, daß auch der sogenannte neutrale Alaun, welchen man durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in gesättigter Alaunlösung erhält, das Ultramarinblau sofort zerstört. Der neutrale Alaun ist zwar noch sauer, sei aber zu wenig dissoziiert, als daß sein Säurerest das Ultramarin angreifen könne.

In kochender Alaunlösung wird jedes Blau schnell zerstört.

Kieselreiches alaufestes Ultramarin zeigt in der Regel ein dunkles, rötliches Blau. Das Brennen dieser Mischungen verlangt größte Vorsicht, da sich sehr leicht Schlacken bilden dadurch, daß sich das gebildete Natriumsulfid zu früh oxydieren kann, ehe es mit der Kieselerde zur Reaktion kommt. So fand ich, daß kieselreiche Mischungen, welche die Kieselsäure in Form von Kieselgur enthalten, leichter verschlacken, als solche Mischungen, in welchen die Kieselsäure in Form von Quarz enthalten ist; die lockere Kieselgur gibt eben voluminösere Mischungen als der spezifisch schwerere Quarz, wodurch dann auch die Luft leichter in die Mischung dringt. Um reinblaue Töne auch von kieselreichen Mischungen zu erhalten, brennt Wunder<sup>18)</sup> dieselben in dichten Tiegeln, wobei die Farbe grün wird. Dieses Grün wird gepulvert und bei beschränktem Luftzutritt mit Zuführung von wenig Wasserdampf auf 160 bis 180° erhitzt, wodurch es nach Belieben reinblau bis grünlichblau wird. Es wurde so eine hochkieselreiche Mischung zu gutem Blau gebrannt, die auf 69,32 Teile Kieselerde nur 30,67 Tonerde hatte, oder auf 1 Äq.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3,84 Äq.  $\text{SiO}_2$ .

Die tonerdereichen, kieselärmeren Ultramarine, ob schwefelreich oder schwefelarm, sind erfahrungsgemäß sicherer zu brennen, als die kieselreichen Sorten. Der Zusatz von  $\text{SiO}_2$  zur Tonerdebasis der Mischung erniedrigt natürlich den Schmelzpunkt; diese Schmelzpunktniedrigung ist erfahrungsgemäß um so größer, je feiner die Korngröße der beigemengten  $\text{SiO}_2$  ist. Umgekehrt wissen wir, daß tonerdereiche, kieselarme Ultramarinmischungen bedeutend höhere Brenntemperaturen vertragen, ja vielfach sogar verlangen, bei welchen kieselreiche Mischungen unbedingt verschlacken müssen; zum Vergleiche gebe ich folgende Temperaturkurve für kieselarmes Ultramaringrün aus Natriumsulfat gebrannt an:

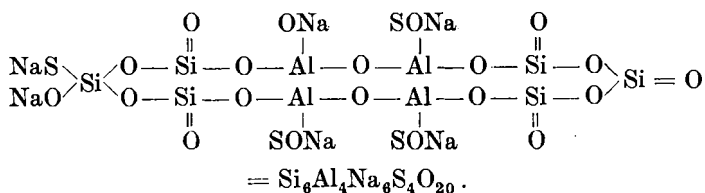


Figur 2.

Für kieselarmes Hellblau (schwefelarmes Sodablau) fand ich das folgende Temperaturbild (Fig. 3).

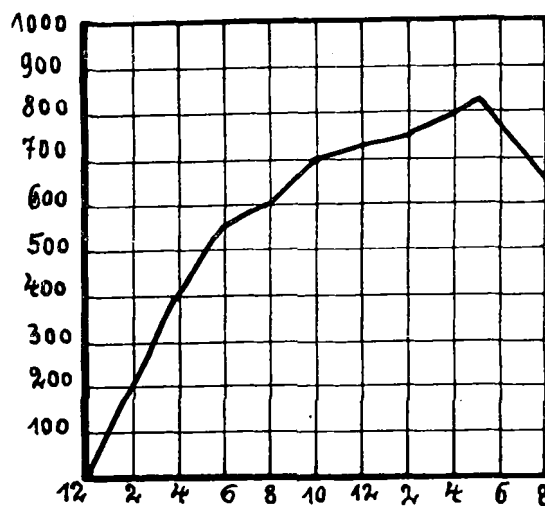
Nach der von Justin Wunder aufgestellten Konstitutionsformel für Ultramarinblau ist das NaS und NaOS an Al gebunden. Bei kieselreichen Ultramarinen ist aber wohl eher anzunehmen, daß das NaS und NaOS auch teilweise an Si an verschiedenen Stellen gebunden sind; es liegt der Schluß nahe, daß die NaS-Gruppe wenigstens an

Si getreten ist, während die Schwefel-Sauerstoffgruppen sich an Al gelagert haben:



Aus der Bindung des NaS an Si dürfte sich dann auch die höhere Widerstandsfähigkeit der kieselreichen Ultramarine gegen Alaun und schwache Säuren erklären. Umgekehrt sind gegen die Angriffe von Alkalien kieselarme Ultramarine am widerstandsfähigsten; die kieselreichen Sorten werden von der Silcatseite aus angegriffen und zerstört. Diese Zerstörung geht immer schneller vor sich, je mehr die Ultramarine sich durch höheren  $\text{SiO}_2$ -Gehalt auszeichnen. Die von Singer durch Kochen oder Schmelzen von Riedelschem Natrium-Zeolith mit Natriumsulfid oder -Polysulfid erhaltenen Ultramarinkörper entsprechen in ihrem Tonerde-Kieselsäureverhältnis den kieselarmen Ultramarinen von der Basis:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

Der Schwefel befindet sich in diesen Singerschen Ultramarinen in Sulfidbindung, da sowohl bei dem Koch- und auch bei dem Schmelzprozeß der Luftzutritt verhindert ist. Um zum kieselarmen blauen Ultramarin zu gelangen, müssen die Singerschen Ultramarine pulverisiert und eventuell, mit Schwefel gemischt, in lockerer Schicht vorsichtig geröstet werden, wie bei dem alten Röstverfahren in der Ultramarinblaufabrikation, wobei dann die Schwefel-Sauerstoffverbindungen in der Ultramarinmolekel entstehen. Dieses umständlichere Röstverfahren der Ultramarinblauherstellung aber ist heute meistens durch das einfachere Verfahren des direkten Blaubrandes ersetzt mit einem Tonerde-Kieselsäureverhältnis höher als  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Die meisten Fabriken benutzen für den direkten Blaubrand die Basis  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ; damit lassen sich nach meinen Erfahrungen mit Ausnahme des heute noch sehr wenig gebrauchten kieselarmen Ultramaringrüns und der kiesel- und schwefelarmen, mehr zum Grünlichen neigenden Hellblausorten fast alle für Handel und Industrie benötigten Blausorten herstellen, und zwar in hellen und ganz dunklen

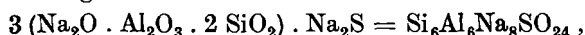


Figur 3.

Tönen durch mehr oder weniger feine Naßmahlung des gewaschenen Rohblaus und nachherige Dekantationen. Je größer die Kornfeinheit, um so heller ist das Blau, je größer das Ultramarinkorn, um so dunkler ist es. Kieselarme, schwefelreiche Ultramarine auf der Basis  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  sind in einem Brande nicht immer vollkommen blau herzustellen. Beim Entleeren der Brennöfen erhält man meistens ein schwärzlichgrünliches Blau, das infolge eines Gehaltes von nicht zur Reaktion gelangten Sulfiden schon an der Luft sich manchmal entzündet. Durch gelindes

<sup>18)</sup> Chem.-Ztg. 15, 1120 (1890).

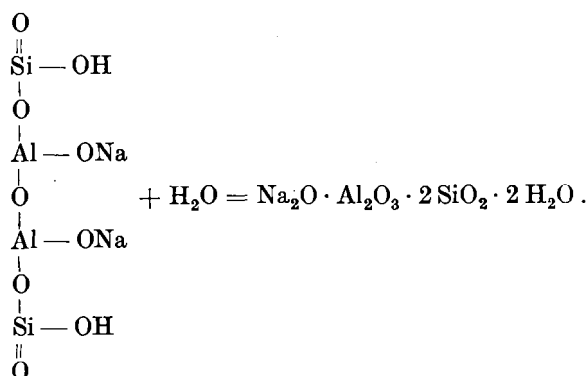
Nachrösten ist es aber ohne Schwierigkeiten möglich, diese Ultramarine in reines Blau überzuführen. Das aus Natrium-Zeolith hergestellte Ultramarin:



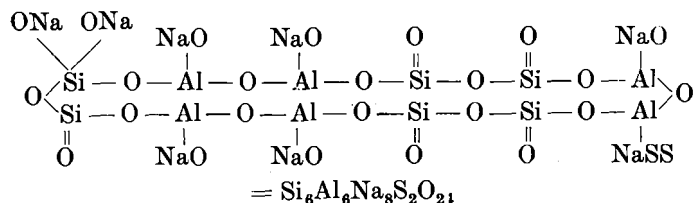
gehört also zu den kieselarmen Ultramarinen der niedersten Schwefelungsstufe und ist schon seiner Art der Schwefelbindung entsprechend den Ultramaringrünen zuzurechnen, welche ja überhaupt den Schwefel in Sulfidbindung enthalten.

Singer erhält ja auch bei der Behandlung von Natrium-Zeolith mit Natriumsulfid und -Polysulfid nur grüne bis blaugrüne Körper.

Das im Fabrikbetriebe hergestellte schwefelarme, grüne Ultramarin der kieselarmen Reihe hat die empirische Zusammensetzung:  $\text{Si}_6\text{Al}_6\text{Na}_8\text{S}_2\text{O}_{24}$ . Der Schwefel liegt hier nach vielen Untersuchungen in Disulfidbindung vor:  $3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)\text{Na}_8\text{S}_2$ . Dem dieser Formel zugrunde liegenden Zeolith käme, verglichen mit der Formel des Chabasits, folgende Strukturformel zu:



Das daraus abgeleitete kiesel- und schwefelarme Ultramaringrün zeigt dann folgende Struktur:



Damit kommen wir nun zu dem Schlusse, daß die tonerdereicheren Ultramarine infolge ihres höheren Gehalts an Al-Gruppen vorwiegend Aluminatsilicate sind, daß aber mit zunehmendem Gehalt an Si die Ultramarinkonstitution sich mehr den Tonerdedoppelsilicaten nähert.

Da die Ultramarine also auf gleichem Wege wie die künstlichen Zeolithe entstehen, so finden wir auch analoge Eigenschaften bei diesen Körpern, die Austauschfähigkeit des Alkalimoleküls gegen andere Elemente. Schon bei der Violettherstellung nach dem Salmiakverfahren sehen wir, wie Natrium durch Ammonium ersetzt wird. Unger<sup>19)</sup>, Philipp<sup>20)</sup> und Heumann<sup>21)</sup> berichten über die Darstellung von Silber-, Lithium- und Kalium-Ultramarin. Justin Wunder erhielt im Jahre 1889 durch Kochen von blauem Ultramarin mit Kaliumcarbonatlösung ein dunkleres Ultramarin, in welchem 30% des Natriums durch Kalium ersetzt waren. Diese Umsetzungen vollziehen sich, wie schon betont, nicht so einfach wie bei den künstlichen Zeolithen. Ludwig Wunder<sup>22)</sup> behandelt zu diesem Zwecke Ultramarinblau mit Metallsalzlösungen in Autoklaven. Er erhielt auf diesem Wege ein Mercuroultramarin, in welchem aber nicht alles Natron durch Quecksilber ersetzt war, sondern nur  $\frac{2}{3}$  desselben, wodurch die schon durch Heumann beobachtete Tatsache bestätigt wird,

daß das letzte Drittel des Natriums im Ultramarinblau schwerer beweglich ist als die beiden ersten. Aus den Arbeiten von Felix Singer geht nun hervor, daß in den Aluminatsilicaten die Austauschfähigkeit größer ist als in den Tonerdedoppelsilicaten, d. h. also, daß diejenigen Zeolithe, welche das Alkali vorwiegend an Tonerde gebunden haben, am austauschfähigsten sind. Betrachten wir die Strukturformel für das kieselreiche Ultramarinblau der Zusammensetzung  $\text{Si}_6\text{Al}_4\text{Na}_6\text{S}_4\text{O}_{20}$ , so finden wir von den 6 Na-Atomen 4 an Al gebunden und 2 an Si; hierin liegt also die Erklärung für die interessanten Beobachtungen von Heumann und Ludwig Wunder und zugleich eine weitere Bestätigung der Resultate von Singer.

Zur Herstellung von Ultramarinen, in welchen das Natrium vollständig durch andere Elemente ersetzt wird, geht Singer von den betreffenden Zeolithen aus. Singer benutzt Zeolithe im Tonerde-Kieselsäureverhältnis:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,8\text{SiO}_2$ ; als Basen werden verwendet:  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Z. B. gibt der Zeolith  $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,8\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , mit  $\text{Na}_2\text{S}$  oder  $\text{Na}_2\text{S}_2$  behandelt, bräunlichgrünes Silberultramarin.

Auf Grund vorliegender Studien ist es möglich, sich ein klareres Bild zu machen über die Tonerde-Siliciumbindungen im Ultramarin; die Arbeiten über Zeolithe von Singer scheinen auf die richtige Spur geführt zu haben. Diese Resultate decken sich auch mit den schon lange Zeit vor Singer mir privatim mitgeteilten Ansichten des verstorbenen Ultramarinforschers Justin Wunder<sup>23)</sup>. Über die Art der Schwefelbindung in den Ultramarinen herrscht aber noch viel Unklarheit. Die meisten Ultramarinforscher sind mit den näheren Verhältnissen der Ultramarinfabrikation zu wenig bekannt; die bisherige Literatur über diesen Fabrikationszweig gibt auch nicht genügend Auskunft; es herrscht noch viel ängstliche Geheimniskrämerei auf diesem Gebiete<sup>24)</sup>, weshalb es schwer fällt, auch für rein wissenschaftliche Forschungen das entsprechende Ausgangsmaterial von den Ultramarinfabrikanten zu erhalten. Bei den Untersuchungen über Ultramarin soll es sich nicht um das Ultramarin, sondern um die Ultramarine handeln. Beim blauen kieselreichen und schwefelreichen Ultramarin ist als sicher anzunehmen, daß der Schwefel teils an Alkali gebunden in der Ultramarinmolekel enthalten ist, teils in niedrig oxydierter Form. In Ultramaringrün ist der Schwefel in Sulfid- und Disulfidbindungen enthalten, in kieselarmem Grün oder Blaugrün als Disulfid. Wenn nun Forscher wieder der Ansicht sind, daß Ultramarin als eine feste Lösung von Schwefel aufzufassen sei<sup>25)</sup>, kann man dieser Auffassung auch bis zu einem gewissen Grade Recht geben, nämlich in bezug auf solche Ultramarine, welche den Schwefel in Polysulfidbindung enthalten. Die von Felix Singer aus Zeolithen durch Behandlung mit Alkalisulfiden oder -polysulfiden hergestellten Ultramarine enthalten den Schwefel auch nur in diesen Bindungen.

Die Annahme, daß der Schwefel im Ultramarin in Form von Dissoziationsprodukten von Thiosulfat enthalten ist, dürfte in der Bildung von Thiosulfat bei der Violet- bzw. Rotdarstellung aus kiesel- und schwefelreichem Ultramarinblau in bezug auf dieses ihre Bestätigung finden. Man brauchte diese Bildung von Thiosulfat nur als eine teilweise Rückbildung aus seinen Dissoziationsprodukten aufzufassen.

Wenn es auch heute noch gewagt erscheinen mag, Strukturformeln für Ultramarin aufzustellen<sup>26)</sup>, so dürfte doch in bezug auf die Erforschung der den Ultramarinen zugrunde liegenden Tonerdesilicate ein wesentlicher Fortschritt zu verzeichnen sein.

[A. 201.]

<sup>23)</sup> Chem.-Ztg. **35**, 221 (1911).

<sup>24)</sup> Vgl. L. Bock, Ultramarinfabrikation (demnächst im Verlage Knapp, Halle a. S., erscheinend).

<sup>25)</sup> W. Ostwald, Kolloidchem. Beih. **2**, 409—488 (1911).

<sup>26)</sup> J. Hoffmann, Chem.-Ztg. **34**, 821—823 (1910). Roland, Techn. Mitteilg. f. Malerei 1906, S. 17; vgl. auch K. A. Hofmann und W. Metzmer, Ber. **38**, 2482—2486 (1905).

<sup>26)</sup> Hoffmann, Ultramarin.

<sup>19)</sup> Dingl. Journ. **212**, 225 (1874).

<sup>20)</sup> Ber. **10**, 1227 (1877).

<sup>21)</sup> Ebenda **10**, 991 (1877).

<sup>22)</sup> Chem.-Ztg. **37**, 1017 (1913); Angew. Chem. **26**, II, 749 [1913].