

283. E. Büchner. Ueber Ultramarin.

(Nach Vortrag in der Sitzung vom 27. April; eingegangen am 13. Juli.)

In Folgendem will ich die Resultate einiger Untersuchungen über die Bildungsweise des Ultramarins mittheilen. Obwohl ich meine Untersuchungen schon vor drei Monaten beendigt hatte, so kommen dieselben, durch ein Versehen doch erst jetzt zur Veröffentlichung.

Angeregt wurden meine Versuche seiner Zeit durch die Untersuchungen von Unger¹⁾, der das färbende Princip im Ultramarin dem Stickstoff zuschreibt, und für das Ultramarin schliesslich folgende Formel aufstellt:

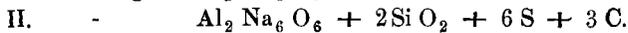
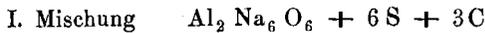


eine recht einfach aussehende empirische Formel, bei welcher man aber, wollte man sie in die Constitutionsformel verwandeln, wohl auf einige Schwierigkeiten stossen möchte. — Unger's Behauptung, dass Stickstoff im Ultramarin enthalten sei, wurde jedoch bald darauf durch die Untersuchungen von Morgan²⁾ widerlegt. Da aber Unger bei seinen Versuchen, zum Blaubrennen des grünen Ultramarins Salmiak anwandte, so lag es wohl sehr nahe, das Bedingniss der blauen Farbe dem Stickstoff zuzuschreiben; ob sich Unger in dem so dargestellten Ultramarin aber auch von der Gegenwart des Stickstoffs überzeugt, davon ist nichts angegeben. Ich habe nun die Versuche genau nach Unger's Angabe wiederholt und ein Ultramarin erhalten, in welchem ich jedoch keinen Stickstoff auffinden konnte. — Unger's Ultramarin zeigt weiter keinen Natrium-Gehalt, das angewandte Natrium wäscht er als Sulfat aus; hierbei muss ich bemerken, dass ich in meinem Ultramarin immer bedeutende Mengen von Natron fand, und weiter, dass, wenn man in bedeckten Tiegeln operirt, wie Unger dies vorschlägt, man auch niemals Sulfat, (oder höchstens nur kleine Mengen), sondern Schwefel-Natrium auswaschen wird. Um jedoch die Blaufärbung mit Salmiak nochmals zu erwähnen, so war es bereits Gentell, der auf die Blaufärbung des grünen Ultramarins mittelst Salmiak hinwies, und vorschlägt, denselben anstatt Schwefel anzuwenden, da ein Ueberschuss davon nicht schaden könnte, was aber beim Schwefel der Fall wäre. Die Blaufärbung mittelst dieser Substanzen führt Gentell darauf zurück, dass dem grünen Ultramarin ein gewisser Gehalt von Natrium als Chlor- resp. Schwefel-Natrium entzogen werde, wodurch dann die blaue Färbung entstehe. Und es scheint dies auch in der That der Fall zu sein. Auffallend bei der Blaufärbung mit Salmiak ist aber der dabei auftretende campherartige Geruch.

¹⁾ Diese Berichte V, No. 17.

²⁾ Diese Berichte V, No. 19.

Ueber das blaufärbende Princip im Ultramarin ist man nun noch nicht im Klaren, und da früher einmal die Behauptung aufgestellt wurde, dass man auch ohne Kieselsäure Ultramarin darstellen könne, so suchten meine Versuche in erster Linie hierüber Gewissheit zu erhalten. Da mir nun Natron und Thonerde als unbedingte Basen für die Ultramarin-Bildung erscheinen, so bediente ich mich zu diesen Versuchen des Natriumaluminats, das ich zu diesem Zwecke aus der chem. Fabrik von de Haen, List bei Hannover bezogen hatte. Ich stellte mir nun nach folgender Formel zwei Mischungen dar, und liess dieselben in Papiersäcke gepackt in einen gewöhnlichen Ultramarinofen den üblichen Brand mitmachen.



Ich sagte mir, ist eine Kieselsäure zu der Blaubildung wesentlich nöthig, so kann nur Mischung II nach dem Brennen eine blaue Farbe zeigen, während I unverändert bleiben muss. Das Resultat war, dass Mischung II richtig ein tiefes Blau zeigte, während aber auch auffallender Weise I eine hellblaue Farbe zeigte. Da aber nicht mehr zu zweifeln war, dass ein Si O_2 Gehalt Hauptforderniss zur Blaubildung sei, so suchte ich den Grund der schwachen Blaufärbung bei I in einem Si O_2 Gehalt des angewandten Natriumaluminats. Meine Vermuthung bestätigte sich auch, und ich gebe hier die Analyse des Aluminates:

Si O_2	10.56 pCt.
$\text{Al}_2 \text{O}_3$	25.40 -
$\text{Na}_2 \text{O}$	41.05 -
CO_2	15.45 -
$\text{H}_2 \text{O}$	8.02 -

Die Analyse nun dieser beiden so erhaltenen Ultramarine ergab folgende Zahlen:

Ausgewaschene $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ Menge.

	I	43.70 pCt.
	II	27.45 -
	I.	II.
Si O_2	80.95	46.15
$\text{Al}_2 \text{O}_3$	15.01	25.35
$\text{Na}_2 \text{O}$	1.18	20.07
S	4.15	9.25.

Nach der angewandten Mischung berechnet, was ich finden müsste, so finde ich bei II, abgesehen von einem geringen Verluste an

Natrium, die angewandte Menge an SiO_2 und Al_2O_3 und Na_2O fast genau wieder. Von dem Schwefel fand ich ungefähr die Hälfte der angewandten Menge, inclusive des Schwefels, der sich aus dem Sulfat berechnet. Auffallend dagegen gestaltet es sich bei I. Der SiO_2 Gehalt erscheint zu hoch, dagegen die Menge an Al_2O_3 und Na_2O zu gering. Von dem Schwefel ist ebenfalls ungefähr die Hälfte in Reaction getreten. Den zu hohen SiO_2 Gehalt suchte ich mir dadurch zu erklären, dass der Rückstand nach dem Zersetzen des Ultramarins mit Salzsäure, wahrscheinlich noch Thonerde-Natron enthalten muss. Ich behandelte deshalb diesen Rückstand mit Flusssäure, und fand auch beträchtliche Mengen von Thonerde-Natron darin. Diese Untersuchung wurde nur qualitativ ausgeführt, da mir zu einer quantitativen Untersuchung nicht mehr genügend Substanz zu Gebote stand. Woher es kommt, dass sich der erhaltene Ultramarin aus Mischung II mit concentr. HCl vollständig aufschloss, und dies trotz gleicher Behandlung bei I nicht stattfand, kann ich mir nur durch die Wirkung der Kieselsäure bei dem Brennen erklären. Die freie Kieselsäure bei II wirkte auf das Natrium-Aluminat gewissermaassen zersetzend ein, verband sich zuerst mit der darin enthaltenen Kieselsäure und dann mit der nöthigen Menge Thonerde und Natron zu dem Doppelsilicat. Bei I dagegen scheint sich eine Art Natronfeldspath gebildet zu haben.

Dieser Versuch zeigt aber deutlich, wie unbedingt nothwendig die Kieselsäure für Ultramarin-Bildung ist; er zeigt ferner, dass durch einen höheren Kieselsäure-Gehalt eine kleinere Menge Sulfat bedingt wird, und folglich hieraus, dass der Schwefel zu der Kieselsäure in näherer Beziehung steht als zu der Thonerde und dem Natron. Ueber die Ultramarin-Analyse selbst möchte ich hier noch kurz folgendes bemerken. Die Zersetzung des Ultramarins mit concentrirter Salzsäure ist keine vollständige; in dem Rückstände kann man, in den meisten Fällen unter dem Mikroskop noch unzersetztes Ultramarin auffinden. Die vollständige Zersetzung findet nur bei mehrmaliger Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure statt. Zur Oxydirung des Schwefels bediente ich mich mit bestem Erfolge des Kaliumpermanganats.

Bei weiteren Versuchen, die ich hier noch erwähnen will, kam es mir darauf an, die Bildungsweise von Ultramarin mittelst Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff zu studiren, indem ich mir die in der Natur vorkommenden Ultramarinverbindungen auf die Weise entstanden denke, dass das zu Grunde liegende Natron-Thonerde-Silicat in der Hitze mit Dämpfen von Schwefelkohlenstoff, resp. Schwefelwasserstoff zusammen kam.

Ich machte mir daher eine Mischung von Thon und Soda, und zwar im Verhältniss, wie dieselben auch in der Ultramarin-Fabrikation

in Anwendung kommt. Diese Mischung theilte ich in zwei Theile, erhitzte den einen Theil in einer Porzellan-Röhre in Schwefelwasserstoff und den anderen Theil auf gleiche Weise im Schwefelkohlenstoffdampf. Das Resultat war bei beiden Versuchen ziemlich dasselbe; die Masse hatte eine grüne Farbe angenommen, die im Luftstrom erhitzt in Blau überging, ebenso beim Erhitzen mit Schwefel; beim Erhitzen mit Salmiak war das Blau jedoch von hellerer Nüance. Die Einwirkung selbst ging beim Schwefelwasserstoff schneller vor sich, als beim Schwefelkohlenstoff; doch ist die Darstellungsweise mit Ersterem schwieriger, da die Temperatur nur eine gemässigte sein darf, währenddem bei der Einwirkung mit Schwefelkohlenstoff die Temperatur eine lang andauernde Weissgluth sein muss. Als ich deshalb bei einem letzten Versuch eine Blau-Bildung aus dem Natrolith auf gleiche Art erzeugen wollte, bediente ich mich des Schwefelkohlenstoffs um eine höhere Temperatur anwenden zu können. Der Natrolith steht nämlich in seiner Zusammensetzung, betreffs seines SiO_2 , Al_2O_3 und Na_2O Gehalts von allen natürlich vorkommenden Doppelsilicaten dem Ultramarin am nächsten.

Fein zertheiltes Natrolithpulver setzte ich in einer zum Glühen erhitzten Porzellanröhre Schwefelkohlenstoffdämpfen aus. Nach längerer Einwirkung hatte die Masse eine schwarze Farbe angenommen, und unter dem Mikroskop erkannte ich die Abscheidung von Kohle, gleichzeitig aber auch eine grüne Färbung einzelner Partikelchen. Um nun das Verbrennen der Kohle und gleichzeitig eine Einwirkung von Schwefel zu erzielen, erhitzte ich die Masse jetzt in einem Strom von Schwefligsäuregas. Das Resultat war jetzt, dass die Masse viele, schon dem blossen Auge erkennbare, blaue Theilchen zeigte, und bei fortgesetzter Einwirkung von SO_2 Gas wäre die Blaubildung gewiss eine durchgreifende geworden.

Aus diesem letzten Versuch nun möchte ich schliessen, dass das natürliche Ultramarin, der Lasurstein, aus dem Natrolith entstanden ist, da die Zusammensetzung beider eine ziemlich gleiche ist, wie dies folgende Analyse hier zeigen möge.

	Natrolith.	Lasurstein.
SiO_2	47.47	45.70
Al_2O_3	26.83	25.34
Na_2O	14.42	10.55.

Schliesslich möchte ich hier kurz noch zwei Punkte berühren.

Ich meine erstens das von Scheffer¹⁾ erwähnte rothe und gelbe Ultramarin. Scheffer betrachtet beide Producte als eine „unter-

¹⁾ Diese Berichte V, 19.

drückte Ultramarinbildung, während ich diese Producte als Zersetzungsproducte des Ultramarins bei höherer Temperatur ansehe, da ich bei früheren Versuchen gefunden habe, dass wenn man Ultramarin im Sauerstoffstrome erhitzt, diese beiden Producte ebenfalls auftreten, bevor die völlige Zersetzung, also das Weiss- oder Grauerwerden eingetreten ist.

Der andere Punkt betrifft die Frage, ob das Ultramarin ein krystallinischer Körper sei oder nicht. Dr. Reinhold Hoffmann will das Ultramarin krystallinisch erkannt haben¹⁾; er sagt in seiner Abhandlung: „Untersucht man weisses Ultramarin und die daraus beim Abbrennen mit Schwefel entstehenden Producte bis zum fertigen Blau unter dem Mikroskop, so findet man für alle eine ganz bestimmt ausgesprochene und gleichbleibende Form, nämlich rundliche von vielen Flächen begrenzte Körper“. Später will Hoffmann dann wohl charakterisirte Krystallformen nachgewiesen haben. — Beide Fälle nun habe auch ich beobachtet, und zwar konnte ich unter dem Mikroskop die Krystallformen ∞ P. P deutlich erkennen. Manchmal glaubte ich auch eine Zwillingsbildung wahrgenommen zu haben. — Untersucht man aber unter dem Mikroskop den angewandten Thon und Ultramarinrückstand (nach den dem Zersetzen des Ultramarins mit Säure), so findet man genau dieselben Formen wieder. Da diese Formen aber der Kieselsäure (resp. dem Quarz) zukommen, so kann ich diese krystallinischen Fragmente nicht als Ultramarin-Krystalle betrachten, sondern als Quarz-Kryställchen, an welche der blaue Farbstoff angeheftet ist. Würden die Ultramarin-Krystalle wirklich existiren, so müssten diese Krystalle mit der Zerstörung des blauen Farbstoffes ebenfalls zerstört werden.

Ich schliesse nun, indem ich die Hoffnung ausspreche, dass der von dem deutschen Ultramarin-Fabrikanten-Verein ausgesetzte Preis für die beste Arbeit, in welcher Weise der Schwefel im Ultramarin gebunden ist, Anlass zu recht vielen eingehenden und sorgfältigen Untersuchungen über diesen Gegenstand geben möge, damit man über die eigentliche Constitution des Ultramarins endlich einmal Gewissheit erlangt.

Tübingen im Juli 1674.

¹⁾ Ueber Ultramarin, Notizen für die Jury der Weltausstellung in Wien 1873.