Ueber das Ultramarin;

von Dr. *Carl Böttinger*.

(Eingelaufen den 28. April 1876.)

Im Laufe des verflossenen Sommers hatte ich Gelegenheit, mich etwas näher mit dem Studium des Ultramarins zu beschäftigen und glaube ich die Ergebnisse der Untersuchung um so weniger der wissenschaftlichen Welt vorenthalten zu dürfen, als mich die Art und Weise des Verlaufs derselben zu der Annahme berechtigt, daß der eingeschlagene Weg leichter wie jeder andere zum Ziele führen mag. Gleichwohl ist es mir selbst noch nicht gelungen, dieses zu erreichen.

Naturgemäfs zerfällt eine derartige Arbeit in mehrere Abschnitte. Ich werde mich bemühen, im Nachfolgenden das umfangreiche Material so zu ordnen, daß es bei möglichstem Zusammenfassen das Wesen der Sache klar hervortreten läßt.

Bekanntlich werden zur Bildung des Ultramarins folgende Körper verwendet: Thon, kohlen-saures Natrium (Sulfat), Schwefel und Kohle. Häufig wird dem Thone noch eine gewisse Menge freier Kieselsäure beige-fügt, um dem zu erzielenden Product besondere Eigenschaften zu ertheilen.

Indem ich nun von einem Satze ausging, dessen Zusammensetzung ich kannte und welcher beim Brennen eine schöne blaue Waare lieferte, suchte ich den Einfluß einer Variation der Mengen der einzelnen Componenten desselben auf das Aussehen, die Natur und in der Analyse des erzielten Productes zu ergründen.

Zunächst studirte ich den Einfluß des Verhältnisses zwischen Kieselsäure und Thonerde bei gleichbleibender oder nur wenig schwankender Schwefel- und Sodamenge. Das

Verhältniß dieser beiden Bestandtheile im Satze war in folgenden drei Fällen :

	1.	2.	3.
$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} =$	2,9	2,9	2,57.

Die Analysen der daraus erzielten Rohbrände *) ergaben folgende Zahlen :

	1.	2.	3.
SiO ₂	39,70	39,75	39,07
Al ₂ O ₃	25,58	25,44	26,04
CaO	0,31	0,30	0,77
S	13,07	13,01	12,93
Na ₂ O	21,71	21,75	21,52.

Die Verhältnisse $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ sind demnach :

1.	2.	3.
2,67	2,7	2,56,

wie man sieht, obigen so weit entsprechend, als man bei derartigen Versuchen nur immer erwarten darf.

Um den Einfluß der Kieselsäure im Satze kennen zu lernen, fügte ich dem bekannten Thone bei constantem Gewichte Soda und Schwefel, mit je fünfpfundiger Steigerung freie Kieselsäure zu. Bezeichne ich den ursprünglichen Satz mit A, so wird die Zusammensetzung der folgenden fünf Sätze ausgedrückt durch die Formen :

4.	5.	6.	7.	8.
A + 5 SiO ₂	A + 10 SiO ₂	A + 15 SiO ₂	A + 20 SiO ₂	A + 25 SiO ₂ .

Die Analysen der aus diesen Compositionen gewonnenen Ultramarine ergaben :

	4.	5.	6.	7.	8.
SiO ₂	39,35	39,35	41,56	42,77	44,28
Al ₂ O ₃	—	—	—	24,96	—
S	—	—	—	12,98	—

*) Dieselben wurden mit Wasser ausgelaugt und bei 100° getrocknet.

Das Aussehen der Proben 4, 5, 6 war normal, in der Mitte der Tiegel 7 und 8 befanden sich jedoch gröfsere geschmolzene Kerne.

(Ich bemerke hier, dafs alle Proben doppelt und in verschiedenen Oefen gebrannt wurden. Ausserdem dafs, wie es Hoffmann schon gefunden, der Kieselsäure häufig sogenannter Thonrückstand beigemengt ist, ich jedoch diesen, da er zumeist aus SiO_2 besteht, wenn nichts anders bemerkt, zu derselben gerechnet habe.)

Der Bildung dieser Kerne ist jedoch in den meisten Fällen vorzubeugen, wenn man die Schwefelmenge des Satzes vermehrt. Als ich den Sätzen 7 und 8 (einige Centner) mehr Schwefel beifügte, erhielt ich nach dem Brennen schönes röthlich-blaues Ultramarin. Die Analysen dieser Producte ergaben :

	7b.	8b.
SiO_2	44,41	44,92
Al_2O_3	25,88	24,71
S	13,55	12,96.

Der Kieselsäure sind bei 7b 2,5 pC., bei 8b 3,9 pC. Thonrückstand zugerechnet.

Diese Zahlen zeigen im Allgemeinen, dafs das Ultramarin um so reicher an Säure ist, je kieselsäurereicher der Satz.

Indem ich von der besonderen Wirkung der Kieselsäure beim Brennen des Satzes absehe, kann ich nicht umhin, daran zu erinnern, dafs es einen bedeutenden Unterschied im Ausfallen des Productes bedingt, ob die Säure in chemischer Verbindung mit Thonerde, als Thon, oder ob sie als solche frei zugeschlagen und wenn dies der Fall, ob sie amorphe oder krystallisirte Säure ist. Bekanntlich werden bei Anreicherung des Satzes mit Kieselsäure die erzeugten Ultramarine säurebeständiger. Es mag daher nicht uninteressant erscheinen, folgenden Versuch hier einzuschalten.

Rührt man Ultramarin mit schwach alkalisch reagirendem Wasserglas zu einem dicken Brei an, trocknet die Masse, erhitzt sie dann auf eine Temperatur von circa 200°, laugt sie endlich mit etwas Wasser aus, so findet man bei vergleichenden Versuchen, daß das erhaltene Product säurebeständiger geworden ist.

Obgleich sich dieses Verfahren nicht zur technischen Herstellung des Products eignet, so bietet es doch einen Fingerzeig auf den Vorgang im Ofenprocesse.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, daß zur Bildung eines guten Ultramarins ein constantes Verhältniß von SiO_2 : Al_2O_3 nicht erforderlich ist, vorausgesetzt, daß Sorge getragen wird, ein bestimmtes Verhältniß zwischen SiO_2 und S nicht zu unterschreiten.

Ich bereitete mir daher bei weiteren Versuchen, welche den Einfluß der Soda und des Schwefels erkennen lassen sollten, einen Thon mit constantem Verhältniß $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$. Dasselbe war 2,5 : 1. Hundert Theilen dieses Thons wurden nachverzeichnete Mengen Soda und Schwefel zugefügt. Ich lege hier kein Gewicht darauf, das Aussehen der betreffenden Brände anzuführen, weil ich nachher Gelegenheit nehmen werde, dieses nachzuholen.

Zusammensetzung der Sätze :

	9.	$2\frac{1}{2} \text{ SiO}_2$: 1 Al_2O_3	45 Na_2CO_3	30 S
10.			50 "	35 "
11.			55 "	40 "
12.			60 "	45 "
13.			65 "	50 "
14.			70 "	55 "
15.			70 "	70 "
16.			70 "	80 "
17.			90 "	80 "
18.			100 "	90 "
19.			65 "	80 "

Analysen der Rohbrände :

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S
9.	53,96	25,61	6,74
10.	52,32	27,00	9,38
11.	47,38	27,43	4,20
12.	46,66	26,37	9,65
13.	47,00	27,92	8,63
14.	44,60	30,08?	8,65
15.	42,54	26,15	10,86
16.	41,84	24,25	12,77
17.	45,87	—	10,98
18.	42,68	26,66	14,80
19.	51,83	20,10	10,77.

Von diesen empirisch gewählten Sätzen ging ich über zu solchen, in welchen auch der Schwefel und das Natrium der Soda in einem bestimmten atomistischen Verhältnisse gewählt worden waren.

Analysen der Rohbrände :

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	S
20.	$2\frac{1}{4} \text{ SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na} + \text{S}$	73,01	—	0,51
21.	$+ 2 \text{ Na} + 2 \text{ S}$	59,54	21,96	3,77
22.	$+ 3 \text{ Na} + 3 \text{ S}$	49,59	27,21	4,67
23.	$+ 3 \text{ Na} + 4 \text{ S}$	48,44	25,41	6,25
24.	$+ 3 \text{ Na} + 5 \text{ S}$	45,88	28,55	8,28
25.	$+ 3 \text{ Na} + 6 \text{ S}$	39,18	26,21	12,32
26.	$+ 3 \text{ Na} + 7 \text{ S}$	48,39	25,55	10,27
27.	$+ 4 \text{ Na} + 4 \text{ S}$	46,93	23,94	7,75
28.	$+ 4 \text{ Na} + 5 \text{ S}$	42,96	28,70	11,48
29.	$+ 4 \text{ Na} + 6 \text{ S}$	42,77	25,88	11,64
30.	$+ 4 \text{ Na} + 7 \text{ S}$	41,01	26,54	14,15
31.	$+ 4 \text{ Na} + 8 \text{ S}$	41,42	26,44	14,74
32.	$3\frac{1}{2} \text{ SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3; \text{Na} : \text{S} = 4 : 7$	48,78*)	21,95	10,68
33.	$\text{Na} : \text{S} = 1 : 2$	46,02 **)	21,57	13,24.

*) Der Kieselsäure sind 6,92 pC. Thonrückstand beigeschrieben.

**) Der Kieselsäure sind 5,11 pC. Thonrückstand beigeschrieben.

Im Folgenden führe ich in Kürze die Eigenschaften der Proben 20 bis 33 an.

20. Röthlichweißse, lockere, zusammengeballte Masse.
21. Graugelbe, homogene Masse.
22. Graugelbe Masse, mit grünen Punkten durchsetzt.
23. Vom Tiegelrande nach Innen blau, im Inneren lockere grüne Masse mit vielen blauen Punkten.
24. (Tiegel gesprungen). Weißer Rand, grüne, etwas gelbe, wenig blaue Masse.
25. Obere Masse trübes Blau, sonst total geschmolzen. (Bei Versuchen im Großen geschah dieß nicht.)
26. Am Tiegelrande röthlichblau, Innen grün.
27. Graugelbe Masse mit grünlichen Einsprengungen.
28. Harte, schwere Masse, blaue, aber trübe Farbe.
29. Harte, klingende Masse, durchaus grüne Farbe.
30. Blaue Farbe.
31. Schöne blaue Farbe.
32. Grünliches Blau, enthält farblose Krystallfragmente, welche sich schon im Thone vorfinden.
33. Schönes Blau mit röthlichem Stich. (Enthält gleichfalls Kryställchen.)

Diese Angaben zeigen aufs Unzweideutigste, daß dem Thone bei seiner Vereinigung mit Na_2O , resp. dem so entstandenen Thonerdenatrionsilicat die Fähigkeit zukommt, sich mit irgend welchen Schwefelverbindungen zu vereinigen, und daß das Ultramarin nur das Endglied einer großen Reihe derartiger Körper ist, mit der ausgesprochenen Eigenschaft, von Säuren vollkommen zerlegt zu werden, wie dieß von Hoffmann früherhin gleichfalls, wenn auch in etwas anderem Sinne ausgesprochen wurde. Die Zusammensetzung dieses Silicats zu ermitteln ist mir trotz vieler Berechnungen nicht gelungen. Doch scheint es mir zum wenigsten zweifelhaft, daß der Schwefel in directer Verbindung mit dem Silicium stehe, da es mir ungeachtet zahlreicher Versuche nicht gelungen ist, krystallisirtes Silicium in eine Schwefelverbindung umzuwandeln. Ich halte vielmehr für wahrscheinlicher, daß

wir es hier nicht mit einer atomistischen, sondern nach Art der Doppelsalze mit einer Molecularverbindung zu thun haben. Nur durch Analyse die Zusammensetzung des blauen Farbstoffs ergründen zu wollen, scheint mir ausserdem schon deshalb schwer, weil der verwendete Thon ein Gemenge aller möglichen Silicate sein kann und es bei aller Sorgfalt schwierig ist, starre Körper so zu mischen, daß sie sich in dem Tiegelraum gleich vertheilt finden. Ausserdem zeigt die Farbe, je nach dem Orte, von welchem man sie entnimmt, eine verschiedene Zusammensetzung.

Zersetzungen des Ultramarins.

Es ist schon lange bekannt, daß man häufig die blaue Farbe mit einem weissen Kranz umgeben findet, namentlich dann, wenn die Mischung in gerissenen Tiegeln erhitzt wurde oder bei deren Brand Tiegelrisse entstanden. Die weisse Masse erstreckt sich vom Risse des Tiegels nach beiden Seiten und nach dem Inneren hin, in den meisten Fällen jedoch nicht sehr weit und bald beginnen blaue Punkte mit zu unterlaufen. Beim Auswaschen von gutem Rohbrand mit Wasser geht bekanntlich Natriumsulfat in Lösung, dessen Menge je nach der Zusammensetzung des Satzes und der Art des Brennens variirt. Während aber gutes Ultramarin circa 13 bis 14,5 pC. Schwefel in irgend welcher Form gebunden hält, geben diese Producte fast den ganzen Schwefel in Form von Sulfat an Wasser ab. Die Analyse eines solchen Körpers, welcher einem schön blauen Tiegel entnommen war, ergab nach geeigneter Vorbereitung :

	34.
SiO_2	51,63
Al_2O_3	30,92
S	1,40.

Die Entstehung dieser weissen Producte, also die Zerstörung der Farbe und Ueberführung der Schwefelverbindungen

in auswaschbares Sulfat, sind dem Einflusse des Sauerstoffs zuzuschreiben, wie auch sonst allgemein angenommen wird.

Im Inneren der Tiegel findet man häufig bei schlecht gewählten Verhältnissen des Satzes geschmolzene Massen, welche an die Luft gebracht Feuchtigkeit anziehen und lebhaft H_2S entwickeln. Laugt man ein derartiges Stück mit Wasser aus, so beobachtet man ein höchst eigenthümliches Verhalten. In die kalte wässerige Lösung gehen neben Na_2SO_4 , Na_2SO_3 , $Na_2S_2O_3$ noch die Natriumsulfide, aber nicht auf einmal, sondern nur bei häufiger Erneuerung des Wassers und um so reichlicher, in je vertheilterem Zustande sie sich befinden. Kocht man ein solches Pulver mit Wasser, so entweicht selbst noch nach Stunden und Tagen H_2S , dabei geht die Farbe aus tiefem Schwarz in ein helles Grünlichweiss über.

Ein derartiges Stück wurde gepulvert und mindestens 30 mal mit heissem und kaltem Wasser ausgelaugt, dann drei Tage in einem mit Kühler verbundenen Kolben gekocht, wobei fortwährend H_2S entwich. Das Product wurde hell Grünlichgelb. In der wässerigen Lösung waren Schwefelverbindungen des Natriums gelöst, ausserdem eine bedeutende Menge eines weisslichen Silicats, sowie etwas Schwefel suspendirt. Die wässerige Lösung der Natriumverbindungen wurde durch Filtration von dem Rückstand und den suspendirten Theilen getrennt und verhielt sich gegenüber Reagentien wie folgt :

Reagirt stark alkalisch.

Beim Versetzen eines kleinen Theils der Flüssigkeit mit HCl entweicht vornehmlich SO_2 und machen sich kleine Mengen H_2S bemerklich.

Versetzt man etwas des Filtrats mit $BaCl_2$, so entsteht ein Niederschlag, welcher sich nach dem Auswaschen mit Wasser als ein Gemenge von $BaSO_4$ und $BaSO_3$ ausweist.

Das von demselben getrennte Filtrat zeigte Gehalt von BaS_2O_3 , BaS und $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Bei Behandlung eines Theils der Flüssigkeit mit neutraler, ammoniakalischer und saurer Höllensteinlösung konnte die Gegenwart von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_3 und NaSH nachgewiesen werden.

Die Gegenwart von NaHS wurde ferner durch das Verhalten gegen Bleiacetat festgestellt.

Das ursprünglich 7,2 pC. Schwefel haltende gewaschene Product enthielt nach dreitägigem Kochen nur noch 2,3 pC. Schwefel.

Ein gelbgrünes nicht geschmolzenes Product zeigte beim Kochen mit Wasser ein dem eben beschriebenen ganz analoges Verhalten. Dasselbe wurde unausgewaschen verwendet, da es an Wasser nur Na_2SO_4 abgab.

Es enthielt unausgewaschen Schwefel . . . 11,79 pC.

Auswaschbarer Schwefel (als Na_2SO_4) . . . 2,70 pC.

Demnach wirklicher Gehalt an Schwefel . . . 9,09 pC.

Nach einer fünftägigen Kochperiode wurde die Flüssigkeit mit den darin suspendirten Theilen durch Filtration vom Bodensatz getrennt.

Der bei 100° getrocknete, sehr helle Bodensatz enthielt 3,85 pC. Schwefel.

Das durch Abdampfen gewonnene, bei dieser Operation wieder dunkler werdende, vorher hellgraue, suspendirte Silicat 4,22 pC. Schwefel.

Auch in diesem Falle bemerkt man eine bedeutende Abnahme im Gehalte des gebundenen Schwefels. In der Flüssigkeit finden sich bei alkalischer Reaction die oben beschriebenen Schwefelverbindungen.

Kocht man Ultramarin (beste Waare) mit Wasser am Rückflusskühler, so beobachtet man dieselben Erscheinungen, allerdings in bedeutend geringerem Grade. So nimmt man die alkalische Reaction der Flüssigkeit erst bei starker Con-

centration wahr, doch sind die beschriebenen Schwefelverbindungen auch hier nachweisbar. Desgleichen gelingt es leicht, das langsame, aber stete Entweichen von H_2S nachzuweisen.

Ein Ultramarin enthielt unausgewaschen Schwefel . . . 17,87 pC.

Als Na_2SO_4 waren auswaschbar Schwefel 3,46 pC.

Danach gebundener Schwefel 14,41 pC.

Nach einer einwöchentlichen Kochperiode, bei welcher täglich das Blauwasser entfernt und reines destillirtes Wasser genommen wurde, enthielt

der bei 100° getrocknete Bodensatz 13,97 pC. Schwefel;

der in der Flüssigkeit suspendirt gewesene und durch Abdampfen gewonnene Theil nach dem Waschen und Trocknen bei 100° 13,58 pC. Schwefel.

Auch das Ultramarin erleidet also bei dieser Operation einen, wenn auch kleinen, Verlust an chemisch gebundenem Schwefel. Es nimmt dabei einen Stich ins Dunkelgrüne an. Ich bemerke, daß ich diesen Versuch mit zahlreichen Ultramarinsorten angestellt habe und immer dasselbe Verhalten, wenn es auch gradweise verschieden war, constatiren konnte.

Die beschriebenen Zersetzungen erfolgen um so rascher, wenn man Sorge trägt, das Product von Zeit zu Zeit zu zerreiben oder mit frischem Wasser zu übergießen. Was das letztere anlangt, so glaube ich, daß Folgendes geeignet sein dürfte, den Grund dieses Verhaltens erkennen zu lassen.

In die wässerige Lösung gehen einige Verbindungen, welche sich theilweise mit dem Wasser zersetzen (Schwefelalkalien z. B. in NaHO , NaHS und S) und deren Umwandlungsproducte zur Bildung neuer Körper (Na_2SO_4 , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2S und Na_2S_5) Veranlassung geben können. Das Silicat, resp. das Ultramarin könnte befähigt sein, sich unter gewissen Umständen mit einem Theil dieser Producte zu vereinigen, wodurch gewissermaßen ein Gleichgewichtszustand

zwischen Zersetzung und Neu- resp. Umbildung eintreten würde. Diese Vorstellung scheint mir durch das Folgende noch wahrscheinlicher gemacht zu werden.

Eine von mir aus Blau künstlich dargestellte grüne Farbe zersetzte sich mit Wasser ganz in der oben geschilderten Weise. Während des Kochens mischte ich demselben etwas Schwefel zu, wodurch jedoch keine besonders auffallende Erscheinung hervorgerufen wurde. Als ich aber dann ein winziges Stückchen Aetznatron in die siedende Flüssigkeit warf, da verwandelte sich sehr rasch sämtliches Grün in blaue Farbe. Die überstehende Flüssigkeit zeigte für kurze Zeit eine schmutzig-grüne Farbe, wurde jedoch bei weiterem Kochen bald wieder farblos und verlief alsdann die Reaction in der früheren Weise.

Kocht man Ultramarin mit Wasser, dem man wenige Tropfen AgNO_3 zufügt, so entsteht Ag_3S .

Setzt man dem in gleichen Bedingungen befindlichen Ultramarin etwas metallisches Quecksilber zu, so entsteht HgS . Nebenbei entweicht H_2S , was andeutet, daß die Zersetzung auch außerhalb der Wirkungssphäre des Hg von Statten geht.

Reibt man Ultramarin mit Hg in einem Achatmörser innig zusammen, so wird HgS gebildet, die Farbe zerstört.

Reibt man Ultramarin mit basischem Bleiacetat, beide in vollkommen trockenem Zustande, innigst zusammen, so entsteht PbS , dabei geht die Farbe zu Grunde.

Reibt man reines trockenes Ultramarin mit neutralem trockenem AgNO_3 innig zusammen, so findet Umsetzung statt, die Farbe erleidet dabei die frühere Veränderung.

Reibt man reines mit Wasser benetztes Ultramarin heftig und andauernd in einem Mörser, bringt alsdann etwas davon auf eine geglättete Visitenkarte (Pb), spült diese mit Wasser ab, so entsteht an der Stelle, auf welcher das Ultramarin

lagerte, ein schwarzer Fleck von PbS. Selbstverständlich zeigt nicht zerriebenes Ultramarin kein derartiges Verhalten.

Reibt man reines trockenes Ultramarin innigst, so zerstört man die Farbe unter dem Strich. (Man nehme nur wenig zu diesem Versuch.) Befeuchtet man die Masse mit Wasser, bringt sie auf ein Saugfilter, wäscht etwas nach und engt das Filtrat ein, so zeigt dasselbe starke alkalische Reaction.

Erhitzt man gutes Ultramarin längere Zeit auf 250° , bis man Sicherheit hat, daß der größte Theil des Wassers und sämmtlicher etwa vorhandene freie Schwefel entwichen ist, so beobachtet man ein Dunkler- und Trüberwerden der Farbe.

Glüht man derartig zubereitetes Ultramarin in einer Kugel- oder Proberöhre, welche geschlossen und durch eine Glasröhrenleitung in Verbindung mit Höllensteinlösung gebracht ist, so bemerkt man Anfangs das Entweichen von SO_2 , späterhin sublimirt viel freier Schwefel. Diese Erscheinung findet langsam, aber lang andauernd statt. Wiederholt unter Luftabschluß geglühtes und wieder erkaltetes Ultramarin zeigte immer von Neuem dasselbe Verhalten.

Erhitzt man dagegen lufttrockenes reines Ultramarin in einem gleichen Apparat, so entweicht anfänglich viel Wasser. Treibt man dieses, resp. seinen Dampf in Höllensteinlösung, so beobachtet man neben Reduction einen Niederschlag von Ag_2S . Es entweicht daher mit dem Wasser noch H_2S und es steht dieses gemeinsame Auftreten in einem innigen Zusammenhang.

Um die Menge des beim Glühen weggehenden Schwefels zu bestimmen, wiederholte ich den Versuch in quantitativer Weise.

Zu dieser und allen nachfolgenden Operationen verwendete ich einen schönen blauen Rohbrand in unausgewaschenem

Zustand. Derselbe gab an H_2O Sulfat ab und beläuft sich dessen Menge

in Schwefel ausgedrückt auf 3,88 pC.

Der gewaschene bei 100° getrocknete Rohbrand ergab bei der Analyse folgende Zahlen :

	35.
SiO_2	47,18
Al_2O_3	22,63
S	12,49.

Nach dem Glühen des unausgewaschenen Rohbrandes waren auswaschbar, Na_2SO_4 .

in Schwefel ausgedrückt 3,96 pC.

Die Analyse des gewaschenen und bei 100° getrockneten Körpers gab

	35 b.
SiO_2	48,07
Al_2O_3	22,94
S	11,90.

Mithin hatte der Rohbrand bei einfachem Glühen 0,51 pC. Schwefel in Form von Gasen und Dämpfen verloren.

Erhitzt man denselben ungewaschenen Rohbrand mit etwa 5 bis 6 pC. Kohle während 15 bis 20 Minuten, so entweichen bei niederer Temperatur zunächst H_2O und H_2S , etwas SO_2 und S, bei hoher Temperatur jedoch SO_2 , viel CO_2 , CO , COS *) und S. Schwefelkohlenstoff gelang mir nicht nachzuweisen. Die Farbe des Products wurde nicht allein dunkel, trübe, sondern auch grün. Beim Auswaschen verlor dasselbe Sulfat, dessen Menge

in Schwefel ausgedrückt 2,85 pC.

Die Analyse des gewaschenen, bei 100° getrockneten Products ergab :

	35 c.
SiO_2	52,29
Al_2O_3	19,62
S	11,72.

*) Welcher Körper daher wohl auch im Ofen auftreten möchte.

Der Gesamtverlust an Schwefel stellt sich bei diesem Versuch auf 1,82 pC., wovon jedenfalls mehr als die Hälfte dem Ultramarin zuzuschreiben ist. Auffallend ist noch die Vermehrung des Thonrückstands.

Erhitzt man Ultramarin mit Soda oder mit Soda und Kohle, so gelingt es, grüne Körper zu erhalten, welche vollkommen analog jenen sind, die im Ofenprocesse bei schlecht gewähltem Satze gebildet werden, d. h. dann, wenn die Verhältnisse zwischen SiO_2 : Na einestheils, Na : S andernteils ungünstig gewählt sind.

Da ich den Einfluss dieses Verfahrens quantitativ verfolgen wollte, verwendete ich bei nachfolgenden Versuchen das unter 35. analysirte Ultramarin.

1) Erhitzen des Rohbrandes mit 20 pC. Na_2CO_3 . — Das erhaltene Product besitzt eine hellgrüne Farbe. In dem beim Auswaschen erhaltenen Filtrat wurde besonders Na_2S nachgewiesen.

Analyse des gewaschenen und bei 100° getrockneten Körpers :

	35 d.
SiO_2	44,00
Al_2O_3	20,06
S	8,06.

Derselbe wurde durch Abbrennen mit Schwefel gebläut und der Ueberschufs dieses Reagens durch längeres Erhitzen auf 250° entfernt.

Das nicht gewaschene Product ergab bei der Analyse Schwefel 9,71 pC. Es verlor beim Auswaschen Na_2SO_4 , berechnet als Schwefel . 1,58 pC.

Schwefel 8,13 pC.

Demnach enthielt der auf diesem Umwege gewonnene blaue Körper nur wenig mehr Schwefel in chemischer Bindung, als das grüne Product, aus welchem er gewonnen war, nichtsdestoweniger hatten bei dem Erhitzen mit Schwefel

zwei Vorgänge statt, nämlich eine Aufnahme derselben unter Bildung irgend welcher Verbindung, und eine Abgabe des nämlichen Körpers in der Form von Sulfat in nahezu gleicher Quantität.

2) *Rohbrand erhitzt mit $2\frac{1}{2}$ pC. Na_2CO_3 und C.* — Grünes Product. Das Filtrat, welches beim Auswaschen gewonnen wird, zeigt starke Reaction auf Na_2S .

Analyse des gewaschenen und bei 100° getrockneten Körpers :

	35 e.
SiO_2	49,85
Al_2O_3	20,35
S	10,98.

3) *Rohbrand erhitzt mit 5 pC. Na_2CO_3 und C.* — Der Tiegelinhalt ist heller grün, theilweise röthlich melirt. Beim Auswaschen giebt das Filtrat mächtige Fällung mit PbAc_2 .

Analyse des gewaschenen und bei 100° getrockneten Productes :

	35 f.
SiO_2	49,96
Al_2O_3	20,34
S	9,87.

Nach dem Abbrennen mit Schwefel, längerem Erhitzen auf 250° , konnte beim Auswaschen Na_2SO_4 gewonnen werden, dessen Menge ist

ausgedrückt in Schwefel 1,62 pC.

Der gewaschene, bei 100° getrocknete blaue Körper enthielt 9,98 pC. Schwefel.

Wir haben also auch in diesem Falle ähnliche Verhältnisse, wie sie unter 1) beschrieben wurden.

4) *Rohbrand erhitzt mit 10 pC. Na_2CO_3 .* — Beim Auswaschen ergab das im Ganzen hellgrüne Product mächtige Fällung mit PbAc_2 und enthielt nach dem Trocknen bei 100° 8,72 pC. Schwefel.

Diese grünen Körper verhalten sich genau wie grüne Rohbrände, d. h. sie lassen sich bei jedem Erhitzen auf 100° etwas Sulfat entziehen und verwandeln sich wie diese im Laufe der Zeit in blaue Körper.

Bekanntlich erhielt Gentile beim Erhitzen des grünen Ultramarins mit Salmiak den blauen Farbstoff. Ich wiederholte diesen Versuch und fand ihn vollkommen bestätigt. Doch ist das nach dieser Methode erhaltene blaue Product von schlechtester Qualität.

Erhitzt man in einer Kugelhöhre, im Ofen oder künstlich bereitetes grünes Ultramarin mit Salmiak, so entweicht zunächst etwas Wasser und H_2S , sodann SO_2 und Schwefel, welchen letzteren man leicht mit sublimirtem Salmiak an den kälteren Stellen der Röhre verdichten kann. Der Rückstand ist ein unschöner, blau gefärbter Körper. Dieser wurde durch lang andauerndes stärkeres Erhitzen von allem Salmiak befreit, ausgewaschen und das Filtrat untersucht. In diesem finden sich Chlornatrium und Sulfat.

Ganz dieselben Erscheinungen nimmt man übrigens beim Erhitzen von Salmiak mit unterschwefligsaurem Natrium wahr. Es werden nämlich auch hier ziemlich bedeutende Mengen Schwefel gebildet, so dafs es scheint, dafs die Bläuung des grünen Ultramarins nur darauf beruhe, dafs der durch Zersetzung eines Componenten, sagen wir $Na_2S_2O_3$, freiwerdende Schwefel, unter Bildung von Na_2S_3 resp. dessen Verbindung mit Thonerdenatronsilicat blau färbt.

Setzt man reines, ausgewaschenes, ständig feucht gehaltenes Ultramarin mehrstündiger (durch Spiegel verstärkter) Sonnenbestrahlung aus, so sind weder in dem entweichenden Wasserdampf, noch in dem Rückstand die geringsten Spuren eingetretener Oxydation nachweisbar.

Einige Betrachtungen.

Soweit mir bekannt hat man bisher immer an der Annahme festgehalten, das Blauwerden des Ultramarins beruhe auf der oxydirenden Wirkung des Sauerstoffs.

Wie früher erwähnt, findet man in gerissenen Tiegeln und an den Rändern der blauen Masse häufig weisse Producte, welche beim Auswaschen mit Wasser (beinahe) ihren ganzen Schwefel in Form von Sulfat abgeben. Dafs diese Erscheinung in der That durch den Sauerstoff hervorgerufen wird, bedarf meines Erachtens keines weiteren Beweises. Hierbei geht jedoch die Farbe verloren, sie wird durch die oxydirende Wirkung zerstört. Ich glaube, dafs bei dem ganzen Bildungsprocesse des Ultramarins, als auch bei anderen Operationen, welche mit demselben vorgenommen werden, dem Sauerstoff keine andere Wirkung zukommt und stelle mir den ersteren in folgender Weise vor.

Der Satz sei richtig gewählt, fein gemahlen, innig gemischt und fest in den Tiegel geprefst, so dafs sich Theilchen bei Theilchen befindet. Der Ofen werde geheizt.

Durch die Temperaturerhöhung wird der Schwefel, welcher sich am Rande des Tiegels befindet, zuerst erwärmt, er wird theilweise verflüchtigt, theilweise wirkt er auf die Soda ein. Es werden die Schwefelnatriumverbindungen und die Natronsalze der Schwefeloxydverbindungen gebildet. Ideal nach der Gleichung :

Die schmelzenden Schwefelverbindungen werden vom Thone absorbirt. Mit steigender Temperatur gewinnt die Reaction an Lebhaftigkeit, sie dringt nach der Mitte des Tiegels vor, veranlaßt dort gleichzeitig die Bildung von Umsetzungsproducten und das Entweichen von Schwefel, welcher jedoch nicht direct in den Ofenraum dringen kann, sondern

gezwungen erst die äusseren Schichten passiren mufs und so gewissermassen von Neuem Reactionen hervorruft, indem er z. B. Na_2S in Na_2S_3 umwandelt. In diesem Sinne geht der Procefs fort und wirkt z. B. die zugeschlagene Kohle als Reductionsmittel, sowohl der höheren Sauerstoffverbindungen des Schwefels, als auch des kohlensauren Natriums. Der entweichende Schwefel und das Kohlenoxyd verhindern den Sauerstoff an jeglicher Einwirkung.

Bei höherer Temperatur kommt der Thon (die etwa zugeschlagene Kieselsäure je nach ihrem Zustande früher) zur Wirkung und zwar dergestalt, dafs er die niederen Sauerstoffverbindungen ihres Natrons beraubt. Das so gebildete Thonerdenatronsilicat vereinigt sich molecular mit den gelösten Schwefelnatriumverbindungen. Und diese Verbindungen sind es nun, welche uns die analysirten Producte darstellen.

Das frühere geschilderte Verhalten des Ultramarins lehrt, dafs es selbst die Mittel in sich birgt, der oxydirenden Wirkung des Sauerstoffs lange zu widerstehen. Beim Abkühlen des Ofens entweicht fortwährend Schwefel, welcher bei der noch herrschenden hohen Temperatur durch sein Verbrennen den Sauerstoff so lange abhält, bis dieser keinen grossen Schaden mehr veranstalten kann.

Der Abgang des Schwefels am Tiegelrande wird jedoch durch ständig neu zuströmenden aus dem Innern ersetzt, so dafs gewissermassen im Ofen selbst ein Röstprocefs erfolgt. Diese Annahme erklärt, wie mir scheint, ungezwungen die Bildung geschmolzener Kerne auch bei sonst gut gewähltem Satze, indem sie diese Erscheinung auf den Mangel an Schwefel im Innern der Tiegel zurückführt, also den Einfluss schlechter Oefen und schlechter Tiegel in Betracht zieht und endlich noch ein Erklärungsmittel für die unconstante Zusammensetzung des Products an verschiedenen Orten eines und desselben Tiegels abgiebt.

Der Annahme, das künstliche Ultramarin sei ein Gemenge durch Säure zerlegbarer Thonerdenatronsilicate, welche sich in Verbindung mit Na_2S_6 , Na_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ befinden, steht meines Erachtens wenig im Wege.

Nach Rose zerfällt unterschwefligsaures Natron bei Luftabschlufs in Wasser, Schwefelwasserstoff und Schwefel, welche entweichen und in ein Gemenge von Schwefelmetall und schwefelsaures Salz, jedoch in je nach der Temperatur schwankenden Verhältnissen. — Das trockene Salz scheint diesem Zerfall selbst bei höherer Temperatur (Ofen) in Folge seiner feinen Vertheilung Widerstand entgegenzusetzen. Außerdem läfst mir der leichte Uebergang des Na_2S in Na_2S_6 diese Vorstellung noch wahrscheinlicher erscheinen, so dafs meiner Meinung nach das ideale Ultramarin eine Verbindung eines Thonerdenatronsilicats mit Fünffach-Schwefelnatrium ist.

Der Röstprocefs des Fabrikanten möchte daher nur ein Verfahren sein, das Product diesem idealen Ultramarin möglichst zu nähern. Wie uns der Rose'sche Satz lehrt, könnte selbst ein farbloses Thonerdenatronsilicat, welches sich in chemischer Verbindung mit unterschwefligsaurem Natron befindet (als Doppelsalz), beim Erhitzen zu einem blauen Körper werden.

Ich hoffe, dafs diese Arbeit, wenn sie auch nicht viel des Neuen bringt, dazu beitragen mag, die Ultramarinfrage ihrer Lösung näher zu bringen.