elliptische Blätter, die Zwillinge und Vierlinge zu sein scheinen. Erstere zeigen das optische Verhalten: || der Längsaxe dunkelbraun, fast undurchsichtig, + hellbraun bis gelbbraun, × die eine Hälfte (nach der langen Axe getheilt) dunkel, die andere hell. Letztere zeigen Folgendes: || der langen Axe hell blassgrün, + rothviolett; steht aber der Hauptschnitt des Nicols in einer Zwischenstellung, so erscheint die Krystalllamelle in 4 Quadranten getheilt, die zwei gegenüberliegenden sind blassroth, die zwei zwischenliegenden rothviolett; steht der Hauptschnitt des Nicols in der auf letzteren senkrechten Stellung, so sind die Farben umgetauscht.

Kopenhagen, Polytechnische Lehranstalt,

October 1876.

(Wird fortgesetzt.)

Zur Ultramarinfrage;

von

W. Stein.

Die werthvollsten Aufschlüsse über den Ultramarin verdanken wir den Arbeiten R. Hoffmann's, bei dem sich gründliche Kenntniss der praktischen Verhältnisse mit scharfer Beobachtungsgabe und besonnenem wissenschaftlichem Urtheile vereint findet. Wenn es durch diese Arbeiten noch nicht gelungen ist, die Frage zu entscheiden, in welcher metallischen Verbindung der Schwefel im Ultramarin sich befindet, so wird man wohl annehmen dürfen, dass dieselbe auf diesem Wege überhaupt nicht zu lösen sei. Einen weiteren Beweis hierfür liefern die „praktisch-theoretischen Studien“ der Herren Dollfuss und Goppelsröder (Dingl. Journ. 1876, S. 337 u. 431 ff.), zu denen ich einige berichtigende Bemerkungen zu machen mich genöthigt sehe, da die von mir zu dieser Frage ge-

äusserte Ansicht darin eine Beurtheilung erfahren hat, die der thatsächlichen Begründung entbehrt.

In einer früher in diesem Journale veröffentlichten Arbeit über die Constitution des Ultramarins bin ich durch eine, wie ich glaube, einfache und logische Beweisführung zu dem Schlusse gekommen, dass der Schwefel, soweit er nicht als Sauerstoffverbindung darin vorhanden ist, mit Aluminium vereinigt sei. Den ideellen Ausgangspunkt für diese Ansicht bildete für mich die bekannte Thatsache, dass eine ganz innige (molekulare) Mischung von Schwarz und Weiss eine blaue Farbe besitzt. Ein schlagendes Beispiel solcher Mischung ist u. A. der Kobaltultramarin, den man zwar als eine chemische Verbindung von Thonerde mit Kobaltoxydul ansieht, der jedoch thatsächlich schwarzes Kobaltoxyd enthält, wie es sich bildet, wenn Kobaltoxydul lange an der Luft geglüht wird. Dass dem so sei, kann schon aus der Entstehung der blauen Farbe beim Glühen von Thonerde mit salpetersaurem Kobaltoxydul in der Oxydationsflamme des Löthrohrs, also unter Umständen, unter denen das Oxydul nicht bestehen kann, geschlossen werden. Ich habe die Bestätigung dafür durch die Bestimmung der Sauerstoff- und Kobaltmenge in einem käuflichen Kobaltultramarin schon früher beigebracht und kann heute noch einen weiteren Beweis anführen, der darin besteht, dass ein aus Thonerdehydrat und kohlensaurem Kobaltoxydul gemischter Niederschlag beim Glühen in einer Atmosphäre von Stickstoff ein pfirsichblüthfarbenes Präparat liefert. Nur wenn der Niederschlag während des Auswaschens und Trocknens Sauerstoff aufnimmt, oder der Stickstoff davon nicht frei ist, sind an dem Präparate einzelne blaue Stellen zu sehen. Die Verbindung der Thonerde mit dem Kobaltoxydul ist demnach in der That nicht blau. Ob man übrigens zwischen der Thonerde und dem Kobaltoxyd eine chemische Verbindung annehmen will oder nicht, scheint mir von geringerem Interesse, als die Erforschung der Ursache, welcher die blaue Farbe ihre Entstehung verdankt. Nicht als ob ich die chemische Ansicht gering

achtete, ich erkenne im Gegentheil ihre volle Berechtigung an. Doch meine ich, wenn der chemische Charakter der Verbindung festgestellt würde, so wäre nur die Zahl der Kobaltverbindungen um eine vermehrt, während durch die Erklärung der blauen Farbe eine ganz neue Thatsache festgestellt und ein neues Feld der Erkenntniss und Forschung eröffnet wird. Man findet zwar hier und da in der Literatur Bemerkungen, aus welchen hervorgeht, dass derartige Forschungen nur gering geschätzt, oder wohl gar auf gleiche Stufe mit den alchimistischen Träumereien gestellt werden. Dies ist zwar unrecht, aber verzeihlich, weil Diejenigen, von denen sie ausgehen, jedenfalls noch keine Vorstellung von der Aufgabe haben, die hier zu lösen ist. Für jeden Einsichtigen dagegen kann es nicht zweifelhaft sein, dass Untersuchungen über die Körperfarben heut zu Tage nicht bloß wissenschaftlich berechtigt, sondern auch zeitgemäss sind.

In einer Abhandlung über „Restfarben“ habe ich eine Erklärung der blauen Farbe des Ultramarins gegeben, welche die innere Glaubwürdigkeit schon um deswillen für sich hat, weil sie *mutatis mutandis* auch zur Erklärung der Entstehung anderer Farben dienen kann. Sie geht von der begründeten Annahme aus, dass das körperliche Schwarz eine dreitheilige Farbe ist, welche, wie das Braun und das Weiss, drei Farbenelemente, Roth, Gelb und Blau enthält, und dass der verschiedene Eindruck, den diese Farben auf unser Sehorgan machen, von einer verschiedenen quantitativen Mischung ihrer farbigen Elemente herrührt. Ich habe nun weiter geschlossen, dass, wenn durch innige Mischung von weissem und schwarzem Lichte blaues Licht entsteht, d. h. die Elemente Roth und Gelb aus dem Schwarz verschwinden, die Ursache davon in der Einwirkung des weissen Lichtes zu suchen sei, wie ich es in der erwähnten Abhandlung auseinandergesetzt habe.

Das Vorstehende glaubte ich vorausschicken zu müssen, um zu zeigen, auf welchem Wege ich zu der Voraussetzung geführt worden bin, und aus welchen Gründen sich dieselbe zu der Ueberzeugung gestaltet hat, dass der

Thonerdeultramarin eine ähnliche Mischung von Weiss und Schwarz sei, wie der Kobaltultramarin. Dass die dritte, welche den Körper des Ultramarins bildet und die Thonerde des letzteren vertritt, weiss ist, habe ich zum Ueberflusse durch den Versuch nachgewiesen, und wenn ich als Stellvertreter des schwarzen Kobaltoxyds das Schwefelaluminium annahm, so hatte ich dafür gute Gründe. Denn die Verbindungen des Schwefels mit Natrium sind weder schwarz, noch blau; solche mit Silicium können unter den gegebenen Umständen nicht entstehen, während die Bildung von Schwefelaluminium möglich ist. Dieses aber beschreibt Berzelius, der es auch analysirt hat, in seinem Handb. d. Chem. Bd. 2, S. 379 als eine schwarze Masse. Nun hat zwar Frémy dasselbe bei einer hohen Temperatur („rouge blanc“) als eine glasartig geschmolzene Masse erhalten, und ich selbst habe es im geschmolzenen Zustande von gelblicher Farbe dargestellt, allein auch gezeigt, dass es im Zustande der Zertheilung oder überhaupt, wenn das Zusammenschmelzen seiner Theilchen verhindert wird, das Aussehen besitzt, welches Berzelius von ihm angiebt. Ebenso hat es Vincent (Jahresber. von Kopp und Will 1857, S. 154) erhalten.

Dessenungeachtet würde ich meine Ansicht ohne Widerspruch fallen lassen, wenn sie durch Thatsachen widerlegt werden sollte, denn Jeder, der forscht, strebt ja doch nach dauernder Erkenntniss und nicht nach dem zweifelhaften Ruhme, vorübergehend Recht zu behalten. Die Herren Dollfuss und Goppelsröder widerlegen aber nicht durch Thatsachen, sondern widersprechen nur, ihren eigenen Versuchen zum Trotz. Sie sagen u. A. wörtlich l. c. S. 341: „Das Schwefelaluminium ist so zu sagen nicht bekannt, und wenn es im Ultramarin enthalten wäre, müsste sich letzterer ganz anders gegen Chlor verhalten, als dies der Fall ist.“

Ebenda: Nach Gentile bildet sich durch Einwirkung eines Chlorstromes auf Ultramarin bei höherer Temperatur kein Chloraluminium. Unter diesen Umständen konnten wir nur einen sehr kleinen Theil des Aluminiums

in Chlorid verwandeln.“ Es ist den Herren also doch gelungen, einen Theil des Aluminiums in Chlorid zu verwandeln, d. h. die Gegenwart von Schwefelaluminium zu constatiren. Anstatt jedoch dies anzuerkennen, schliessen sie ihren Satz mit folgenden Fragen: „Kann man hieraus schliessen, dass das Aluminium als einfaches Silikat oder als Doppelverbindung von Aluminiumsilikat mit Natriumsilikat im einen oder andern Falle an Schwefelverbindungen gebunden, vorhanden sei? oder dass der Sauerstoff partiell durch Schwefel ersetzt ist?“

Diese Fragen, soweit ich sie zu verstehen im Stande bin, lassen sich durch einen einzigen Versuch überhaupt nicht, am allerwenigsten durch einen blos qualitativen, wie der vorliegende, beantworten, denn dieser sagt nach unseren jetzigen chemischen Erfahrungen nur im Allgemeinen aus, dass im Ultramarin Schwefelaluminium vorkommt, weil nur dieses und nicht die Sauerstoffverbindung durch Chlor zerlegbar ist. Da nun trotzdem die Behauptung aufgestellt worden ist, der Ultramarin müsste sich, wenn er Schwefelaluminium enthielte, anders gegen Chlor verhalten, als es der Fall sei, so hätte wenigstens die Menge des gebildeten Chloraluminiums bestimmt werden sollen, denn wer sich zum Richter über Andere aufwirft, darf sich der Verpflichtung nicht entziehen, gründlich und gewissenhaft zu prüfen. Die Menge des bei vollständiger Zerlegung des Ultramarins durch Chlor auftretenden Chloraluminiums muss selbstverständlich in einer bestimmten Beziehung zur Menge des vorhandenen Schwefelaluminiums stehen, die ihrerseits im Maximum nicht grösser sein kann, als dem in metallischer Verbindung vorhandenen Schwefel entspricht. Dies ist für den einzelnen Versuch, der mit einem halben bis einem Gramm Material angestellt wird, keine sehr grosse Menge, wie sich leicht durch Rechnung finden lässt.

Ich habe grüne, blaue und röthlichblaue Ultramarine aus verschiedenen Fabriken mit Chlor behandelt und dabei im Allgemeinen gefunden, dass die rein blauen am leichtesten zerlegt wurden, die grünen und röthlichblauen

dagegen der Einwirkung des Chlors in solchem Grade widerstanden, dass eine vollständige Zerlegung unter den beim Versuche obwaltenden Umständen überhaupt nicht gelang. Diese Umstände waren folgende: Die Proben wurden auf einem Schiffchen von Meissener Porzellan, welches bei halbstündigem Glühen im Chlorstrome zur Bildung von Chloraluminium nicht Veranlassung gegeben hatte, in einer langen Verbrennungsröhre und in einem Erlenmaier'schen Ofen nach und nach bis zur höchsten erreichbaren Temperatur erhitzt. Das Chlor wurde aus Braunstein und Salzsäure entwickelt, passirte zuerst eine mit Marmorstückchen gefüllte Waschflasche, dann eine solche, welche Schwefelsäure enthielt, und zuletzt eine mit Asbest, der zuvor längere Zeit im Chlorstrome ausgeglüht worden war, gefüllte Kugelhöhre. Ueber das ausgezogene Ende der Verbrennungsröhre war mittelst eines paraffinirten Korkes eine weitere Glasröhre geschoben, in deren entgegengesetztes Ende eine rechtwinklig gebogene Glasröhre befestigt war, welche in eine Wasser enthaltende Vorlage unter dem Wasser mündete. Aus der Vorlage wurde das überschüssige Chlor durch eine lange Glasröhre in einen Ventilationskanal abgeleitet. Während des Versuchs wurde nur das Schiffchen und dessen nächste Umgebung erhitzt, in dem kalten Theile der Röhre sammelten sich die Sublimate von Chloraluminium, Chlorschwefel und Eisenchlorid (auf Chlornatrium wurde zunächst keine Rücksicht genommen), doch gelangte ein Theil derselben bisweilen auch in die weitere Glasröhre. In der wasserhaltenden Vorlage fand sich gewöhnlich keine Thonerde, sondern nur Schwefelsäure und Salzsäure, zum Theil an Natrium gebunden. Ob dies bei rein blauen Ultramarinen constant der Fall ist, was zu einer Berichtigung meiner früher ausgesprochenen Ansicht, dass in denselben, wenn sie nicht einen grünlichen Ton besitzen, Schwefelnatrium nicht vorkomme, führen würde, muss einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben, da es mir für diesmal nur auf den Nachweis des Chloraluminiums ankam. Der Ultramarin wurde, nachdem ich mich überzeugt hatte,

dass der bei 120° getrocknete sich ebenso wie der lufttrockne verhielt, im letzteren Zustande angewendet. Die Bildung von Chloraluminium beginnt nämlich erst, nachdem der Ultramarin längere Zeit bis zum Glühen erhitzt worden ist, so dass bei langsam ansteigender Temperatur alles Wasser schon entfernt ist, ehe die Zersetzung des Ultramarins eintritt. Der Versuch wurde so lange fortgesetzt, als noch Chloraluminium auftrat, was in einzelnen Fällen in kurzer Zeit aufhörte, in anderen während mehrerer Stunden sich in geringen Mengen bildete. Nach dieser Zeit war die Entfärbung des Ultramarins entweder vollständig, oder nur partiell, indem einzelne Theile der Zersetzung widerstanden. Die Sublimate, welche mit geringer Trübung in Wasser löslich waren, wurden gelöst und dieser Lösung nur dann das Wasser der Vorlage beigegeben, wenn, nach Entfernung des Chlors, durch Ammoniak ein Niederschlag erzeugt wurde. In einigen Versuchen fand sich auch im Glührückstand Chloraluminium, welches mit kaltem Wasser ausgelaugt wurde und frei von Schwefelsäure war. Die Lösungen wurden gemeinschaftlich zur Trockne verdunstet, um event. die Kieselerde abzuschcheiden, die indessen in keinem Falle beobachtet wurde. Der Trockenrückstand wurde in der üblichen Weise gelöst, die Lösung, um die Mitfällung von Kalk zu verhindern, mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert, dann mit reinstem Ammoniak in geringem Ueberschusse so lange gekocht, bis eine schwach saure Reaction eingetreten war. Der Niederschlag in der üblichen Weise behandelt, wurde nach dem Glühen gewogen und nach Deville's Methode von Eisen befreit, wenn die Menge des letzteren so gross war, dass der Niederschlag nach dem Auswaschen dadurch gefärbt erschien. Es zeigte sich auf diese Weise, dass in manchen Ultramarinen nicht unbedeutende Mengen von Schwefeleisen vorkommen können.

Die oben erwähnte verschiedene Zersetzbarkeit der Ultramarine durch Chlor findet ihre Erklärung in den schätzbaren Mittheilungen R. Hoffmann's über deren Zustandekommen (Wagn. Jahresber. 1863, S. 383). Danach

wird der grüne Ultramarin für den Handel bei so hoher Temperatur dargestellt, dass er gewöhnlich etwas „gefrittet“ ist. Das röthliche Blau dagegen hat grosse Neigung zu „sintern“. Was im ersten Falle die höhere Temperatur, das bewirkt im letzteren ein Zusatz von Kieselerde, die, wie Bischof in Bonn zuerst gezeigt hat, die Thone bei Gegenwart von Flussmitteln leichter schmelzbar macht. In beiden Fällen findet also eine beginnende Verglasung statt und darin liegt der Grund für die grössere Widerstandsfähigkeit nicht blos gegen Chlor, sondern auch gegen andere Reagentien.

Man wird aber aus den gewiss ganz zuverlässigen Beobachtungen R. Hoffmann's noch weiter schliessen dürfen, dass jede Art von Ultramarin, insbesondere der blaue, aus Theilen besteht, wovon die einen mehr, die anderen weniger gesintert oder verglast sind. Denn die poröse Beschaffenheit, welche die Masse während des Brennens annimmt, berechtigt zu der Annahme, dass sie die Wärme schlecht leitet, dass demnach die an den Wandungen der Tiegel anliegenden Theile höher erhitzt werden, als die nach der Mitte zu befindlichen. Auch ist leicht einzusehen, dass die Menge der mehr gesinterten Theile in einem directen Verhältnisse zur Temperatur des Glühofens stehen werde. Wenn daher rein blaue Ultramarine aus der einen Fabrik leicht und vollständig, aus der anderen dagegen nur unvollkommen durch Chlor zersetzt werden, so deutet dies darauf hin, dass in diesen Fabriken bei verschiedenen Temperaturen gearbeitet wird.

Im Folgenden führe ich die untersuchten Ultramarine nur mit Nummern an. Die Fabriken, aus welchen sie stammen, sind mir jedoch bekannt, auch besitze ich noch Vorrath von den Proben, so dass ich, wenn es gewünscht werden sollte, die Namen der ersteren nennen und von letzteren zur Anstellung von Versuchen die erforderlichen Mengen abgeben kann.

A. Blaue Sorten.

Ia. blassblau, beim Schlämmen am längsten suspendirt geblieben.

Verwendet: 1,035, leicht und vollständig zersetzt.	Berechn. Schwefel für 100 lufttrocknes Ultramarin.
Gefunden: eisenhaltige Thonerde 0,115	—
eisenfreie „ 0,031	2,974
Eisenoxyd 0,084	3,246
	<hr/>
	6,220

Ib. tiefblau, beim Schlämmen sandig niedergefallen.

Verwendet: 1,990, nahezu vollständig zersetzt.	—
Gefunden: eisenhaltige Thonerde 0,156	—
eisenfreie „ 0,146	6,834
Eisenoxyd 0,010	0,201
	<hr/>
	7,035

II. schön und rein blau.

Verwendet: 1,236, vollständig zersetzt.	—
Gefunden: eisenhaltige Thonerde 0,132	—
eisenfreie „ 0,108	8,738
Eisenoxyd 0,024	0,770
	<hr/>
	9,508

B. Röthlichblaue Sorte.

III. sehr feurig blau.

Verwendet: 0,852, nur unvollständig zersetzt.	
Gefunden: fast eisenfreie Thonerde 0,045	5,000

Diese Versuche beweisen, wie ich glaube, deutlich genug, dass das Verhalten des Ultramarins, entgegen der Behauptung der Herren Dollfuss und Goppelsröder, in der That der Voraussetzung entspricht, dass sein in metallischer Verbindung befindlicher Schwefel ganz oder zum grössten Theile an Aluminium gebunden sei.

Sie beweisen auch noch weiter, dass die Farbe des Ultramarins in ursächlichem Zusammenhange mit seinem Gehalte an Schwefelaluminium steht, denn die Farbe verschwindet, wenn das Schwefelaluminium zerstört wird.

Die genannten Herren haben ausser dem Chlor eine grosse Zahl anderer Reagentien auf den Ultramarin einwirken lassen, u. A. das schwefelsaure Kupferoxyd, von dem sie auf S. 436 l. c. sagen, dass eine siedende Lösung ihn nicht verändere.

Da ich schon 1859 im polytechn. Centralblatte angegeben habe, dass der Ultramarin durch Kochen mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd leicht zersetzt werde, so kann ich, um einer falschen Beurtheilung meiner Angabe vorzubeugen, nicht umhin, mich über den Versuch der Herren Dollfuss und Goppelesröder auszusprechen.

Wenn man den Ultramarin mit der Kupferlösung kocht, so arbeitet man unter Bedingungen, welche bei jedem erneuten Versuche leicht und sicher wieder hergestellt werden können. Das Kochen bedeutet zugleich eine während einiger Zeit fortgesetzte Arbeit unter unveränderten Bedingungen. Damit ist den Anforderungen entsprochen, welche an einen wissenschaftlichen Versuch zu stellen sind. Wenn man dagegen den Ultramarin mit der siedenden Kupferlösung nur übergiesst, wie es die genannten Herren gethan zu haben scheinen, so ist nicht blos die Anfangstemperatur, bei welcher die Einwirkung stattfindet, unbestimmt, da sie bei jedem Versuche abhängig ist von der Masse und Temperatur des Gefässes, sowie von der Menge der Lösung und des Ultramarins; sie verändert sich auch während des Versuchs jeden Augenblick, und es bleibt zweifelhaft, bei welcher Temperatur die Einwirkung des Reagens stattgefunden hat. Ein solcher Versuch kann deshalb als ein exacter nicht gelten. Nun könnte mir entgegnet werden, dass die Angabe der genannten Herren, ihrem Wortlaute nach, nicht nothwendig ein blosses Uebergiessen des Ultramarins mit der siedenden Lösung bedeute, vielmehr ein fortgesetztes Erwärmen der siedenden Lösung bei einer gleich bleibenden Temperatur nicht ausschliesse. Wäre indessen eine solche Auffassung richtig, dann hätte die Zersetzung des Ultramarins beobachtet werden müssen, wie ich nicht blos nach älteren

Erfahrungen, sondern auch auf Grund der folgenden, neuerdings angestellten Versuche behaupten darf.

Ich habe nämlich je 1 Grm. grünen, blauen und röthlichblauen Ultramarin mit je 20 Cc. einer kalt gesättigten Lösung von vollkommen neutralem und reinem schwefelsaurem Kupferoxyd in einem Becherglase übergossen und 1) in einem kochenden, 2) in einem auf 80° und 3) in einem auf 60° erhitzten Wasserbade längere Zeit erhitzt und gefunden, dass bei jeder dieser Temperaturen die Zersetzung des Ultramarins eintrat. Wenn ich dagegen die Kupferlösung mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnte, so erfolgte die Zersetzung nicht mehr bei 60°, sondern erst bei 80°.

Auch bei diesen Versuchen zeigte es sich, dass die verschiedenen Arten von Ultramarin und einzelne Theile derselben Art schneller und vollständiger oder schwieriger und unvollständig zersetzt wurden.

Chemische Untersuchungen von Nickelerzen;

von

H. Laspeyres in Aachen.

1. Polydymit, ein neues Nickelerz.

An einer Stufe Spatheisenstein mit Quarz von unbekanntem Fundorte in der hiesigen Mineraliensammlung erregten vor einiger Zeit prachtvolle, bis 5 Mm. grosse polysynthetische Zwillinge des Octaeders eines lichtgrauen Erzes unter Milleritnadeln mein Interesse, denn solche Zwillinge gehören bekanntlich zu den grössten Seltenheiten. Das Interesse steigerte sich noch durch eine qualitative Analyse dieser Krystalle, welche, abgesehen von kleinen Mengen unwesentlicher Elemente, nur Nickel, zu sehr kleinem Theile durch Eisen vertreten, und Schwefel