

LIII.

Chemische Untersuchung über die blaue Färbung des Ultramarins.

Von

Dr. L. ELSNER.

Es ist jedem Chemiker bekannt, dass die Arbeiten über den Ultramarin von Clement und Desormes *), C. G. Gmelin **) und zuletzt von Varrentrapp ***) es bis jetzt noch völlig unentschieden gelassen haben, was eigentlich die Ursache der blauen Färbung des Ultramarins sei. Es schien mir daher wichtig, eine Reihe von Versuchen anzustellen, um wo möglich eine chemische Erklärung für diese höchst merkwürdige und interessante Färbung aufzufinden; ich werde diese Untersuchung im Folgenden mittheilen, indem ich durch viele und sehr oft wiederholte Versuche dahin gelangt bin, eine chemische Erklärung von dieser Thatsache geben zu können, welche die durchaus nöthigen Bedingungen feststellt, unter denen diese blaue Färbung nur entsteht, woraus eben so folgt, dass sie nie entsteht, wenn auch nur eine oder die andere dieser Bedingungen unberücksichtigt bleibt.

Ehe ich jedoch zu dem wesentlichen Theile dieser Untersuchung übergehe, möge hier noch eine geschichtliche Bemerkung über die zufällige Bildung von künstlichem Ultramarin (*Lapis lazuli*) ihren Platz finden.

Die Beobachtungen von zufälliger Bildung von Ultramarin sind bekanntlich von Tassaërt und Kuhlmann theils in aus Sandsteinen gebauten Sodaöfen, theils in Oefen, in welchen Glaubersalz geglüht wurde, gemacht worden. Vauquelin's Analyse (*Ann. de Chimie T. LXXXIX. p. 88.*) zeigte die grösste Aehnlichkeit dieser Substanz mit Lasurstein. Die Beobachtung Tassaërt's fällt in das Jahr 1814. — Allein es scheint weniger bekannt zu sein, dass schon v. Göthe im Jahre 1787 bei seinem Aufenthalte in Palermo (s. dessen italienische

*) *Traité de Chimie appliquée aux arts, par J. Dumas, T. II p. 419*, übers. von Engelhart Bd. II. S. 433 f.

**) Poggend. Ann. Bd. XIV. S. 363.

***) Ebendas. Bd. XLIX.

Reise) eine ähnliche Beobachtung anführt, indem er erzählt, dass sich in den sicilianischen Kalköfen ein Feuererzeugniss, eine Art Glasfluss finde, von hellblauer bis dunkelblauer Farbe, welcher als *Lapis lazuli* von dasigen Künstlern beim Fourniren von Altären u. s. w. gebraucht würde. — Man könnte diese Beobachtung vielleicht als eine hier nicht an ihren Ort gehörige betrachten, allein ich werde weiter unten einen Versuch anführen, aus welchem hervorgeht, dass sich in der That auch mittelst Kalk eine blaue Farbe hervorbringen lässt, die Aehnlichkeit mit der Farbe des Ultramarins hat.

Nach dieser kurzen Bemerkung gehe ich sogleich zu dem eigentlich wesentlichen Theile dieser Untersuchung über.

Es ist eine ausgemachte Thatsache, dass beide, der natürliche Ultramarin eben so wie der künstlich bereitete, bei Behandlung mit Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas ihre Farbe verlieren; — ihre Färbung muss daher mit ihrem Schwefelgehalt in einer nicht zu trennenden Beziehung stehen; aber der Schwefel für sich kann demnach unmöglich das allein Wesentliche sein, es muss dieses eine Schwefelverbindung sein, welche, mit Säuren behandelt, sich zersetzt und deren Schwefelgehalt hierbei als Schwefelwasserstoffgas sich entwickelt. Es ist demnach die Aufgabe, zu finden, welches diese Schwefelverbindung oder Schwefelverbindungen sind, welche diese blaue Färbung hervorrufen; zur Lösung dieser Frage wurde nun folgende Reihe von Versuchen angestellt.

Nach allen Analysen sind die Hauptbestandtheile des Ultramarins: Natron, Thonerde, Kieselerde und Schwefel. Diese mussten daher als Ausgangspunkte betrachtet werden, bei der Anstellung der einzelnen Versuche; zu diesem Zwecke wurde nun folgendermaassen verfahren.

1) Es wurde *chemisch reine Thonerde* in eine Kugelhöhre gefüllt und in einem Strome durch eine Röhre von Chlorcalcium getrockneten Schwefelwasserstoffgases bis zum Rothglühen erhitzt. Nach Abkühlung der Glaskugel zeigte sich *keine* auffallende Farbenveränderung der Thonerde.

2) Thonerde, mit trockenem kohlensaurem Natron gemischt und wie bei 1 behandelt, gab eine *citronengelbe* Masse, die beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas ihre Farbe verlor.

3) Eine Beimischung von Kieselerde zu Thonerde und Natron zeigte nur eine gelbröthliche Färbung.

Diese Versuche zeigen deutlich, dass Thonerde, Natron, Kieselerde und Schwefel keine blaue Färbung hervorbringen; ich werde weiter unten auf eine noch bestimmtere Weise zeigen, dass diese Behauptung völlig richtig ist.

Ich erinnerte mich nun, dass Spuren von Eisen durch Schwefelwasserstoffgas bisweilen mit deutlich *grüner* Farbe gefällt werden, so dass Anfänger in analytischen Arbeiten bisweilen versucht sind, den Niederschlag für Chromoxyd zu halten; es wurden demnach die Versuche in folgender Art fortgesetzt.

4) Chemisch reine Thonerde, mit einer Spur Eisenvitriol-lösung angerührt, getrocknet und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt wie bei 1, gab mir eine grau gefärbte Masse.

5) Kieselerde, eben so wie bei 4 behandelt, gab auch nur eine graue Masse.

6) Trocknes kohlensaures Natron sowohl wie Aetznatron, mit einer Spur Eisenvitriol vermischt und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, gab eine *schwärzlich-grüne* Masse, die beim Behandeln mit Wasser schmutzig-grün wurde.

7) Thonerde und trocknes kohlensaures Natron, mit einer Spur Eisenvitriol gemischt und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, gab mir ein graugrünes Pulver; mit Wasser angerührt, wurde die Farbe *grünlich-blau*.

Schon nach diesen Versuchen scheint ein Gehalt von Schwefelnatrium und ein geringer Gehalt von Schwefeleisen wesentlich zur Hervorbringung einer wenigstens andern als gelben Färbung.

Es wurden nun noch einige Versuche angestellt, ob auch noch andere Basen als Natron durch Schwefeleisen grünlich gefärbt würden.

8) Gewöhnlicher eisenhaltiger gebrannter Kalk wurde mit Schwefelwasserstoffgas behandelt und eine grünlich-blau gefärbte Verbindung erhalten. Eben so verhielt sich Strontian und Baryt.

Bekannt ist auch, dass jetzt im Handel ein Haarvertilgungsmittel vorkommt, welches *blaugrün* gefärbt ist und bei der Analyse als ein durch Schwefeleisen gefärbtes Calciumsulfhydrat sich ergab, denn es verliert die Verbindung sogleich unter Entwik-

388 Elsner, üb. die blaue Färbung des Ultramarins.

kelung von Schwefelwasserstoffgas ihre Farbe, sobald sie mit verdünnter Salzsäure behandelt wird.

Es wurde jetzt zu den Versuchen mit der von Gmelin zuerst angegebenen Ultramarinbasis geschritten. Sie wurde, wie bekannt, bereitet durch Auflösen von Kieselerdehydrat in Aetznatronlauge, Zusatz von Thonerdehydrat und Eindampfen der ganzen Mischung zur Trockne. — Es wurden zweierlei Sorten Basis bereitet, einmal eine von Eisen absolut *reine* und eine zweite, die noch in ihrem Thonerdegehalt einen, aber sehr geringen Eisengehalt zeigte. Ich nenne die erstere chemisch reine Basis, die andere die gewöhnliche Basis. Ferner wurde von Eisen absolut reiner Schwefel dadurch dargestellt, dass gewöhnliche Schwefelblumen mit Salzsäure mehrere Male ausgekocht, getrocknet und in Glasretorten sublimirt wurden; — ich nenne ihn chemisch reinen Schwefel, zum Unterschiede von den eisenhaltigen gewöhnlichen Schwefelblumen.

Alle Versuche wurden in einem kleinen Ofen bei Rothglühhitze angestellt, in leicht bedeckten Porcellantiegeln; gewöhnlich blieb die Probe $1\frac{1}{2}$ Stunden im Feuer.

Der erste einleitende Versuch wurde auf folgende Weise angestellt:

20 Th. gewöhnlicher Basis wurden mit 10 Th. gewöhnlicher Schwefelblumen innig gemengt und im Porcellantiegel geglüht. Sie war nach starkem Glühen zu einer *deutlich grünen* Masse zusammengesintert, welche bei Behandlung mit Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas ihre Farbe verlor und weisse gelatinöse Kieselerde zurückliess.

Nach Gmelin soll zur Basis noch eine Mischung von kohlen saurem Natron und Schwefel zugesetzt werden. Da nun die zum Versuche angewandte Basis offenbar noch etwas freies Natron enthielt, so war dieser Zusatz weiter nicht nöthig. Dieselbe Mischung, *blos* statt 10 Th. gewöhnlichen Schwefels 5 Th., gab eine blaugrüne Masse.

Glühversuche mit eisenfreier Basis.

1) Die Basis wurde für sich ohne allen Zusatz im Porcellantiegel zwischen Holzkohlen geglüht. — Die Masse war geschmolzen und hatte eine schöne *hochrothe* Farbe, welche unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas verschwand;

es war demnach das Färbende Schwefelnatrium gewesen, wie dieselbe Erscheinung jedem Chemiker oft bei Untersuchung von schwefelhaltigen Verbindungen vor der Löthrohrflamme mittelst Soda und Kieselerde vorkommt. Die Entstehung eines Schwefelnatriums hierbei ist leicht erklärlich; das zur Darstellung von Aetznatronlauge verwandte kohlensaure Natron enthielt etwas schwefelsaures Natron, welches beim Glühen zwischen den Kohlen zu Schwefelnatrium reducirt worden war.

2) Die Basis wurde nun mit eisenfreiem Schwefel auf die angegebene Weise geglüht, die Masse war *schwefelgelb*.

3) Dieselbe Basis und derselbe chemisch reine Schwefel wurden nun mit einer höchst geringen Menge Eisenoxydul innig gemischt und wie oben geglüht. Die Masse war alsdann zusammengesintert und hatte eine *deutlich hellgrüne* Farbe bekommen.

Glühversuche mit der gewöhnlichen Basis.

4) Die gewöhnliche Basis, für sich geglüht, wurde *orangeroth*.

5) Die gewöhnliche Basis, mit chemisch reinem Schwefel innig gemengt, wurde durch Glühen *gelb*, mit einem Stich in's Grünliche. Der Grund hiervon konnte nur in dem geringen Eisengehalte der gewöhnlichen Basis liegen.

6) Die gewöhnliche Basis wurde mit gewöhnlichem Schwefel innig gemengt und geglüht; es wurde jetzt nach dem Glühen eine schöne *grüne* Masse erhalten. Der Grund der rein grünen Farbe ist hier nur in dem Eisengehalte der gewöhnlichen Schwefelblumen zu suchen.

7) Gewöhnliche Basis, mit eisenfreiem Schwefel und einer sehr kleinen Menge Eisenoxydul gemischt und geglüht, gab eine dunkel schwärzlich-*bläuliche* gesinterte Masse. Es schien hierbei noch eine zu grosse Menge Eisenoxydul zugesetzt worden zu sein, es wurde daher derselbe Versuch wiederholt, nur mit einem noch geringeren Zusatz von Eisenoxydul, und nun war die Farbe der geglühten Masse schön *blaugrün*.

8) Gewöhnliche Basis, mit chemisch reinem Schwefel und einem Körnchen Eisenvitriol gemengt und geglüht. Es wurde eine zusammengesinterte dunkel grünblaue Masse erhalten; es war augenscheinlich zu viel Eisen genommen worden, denn die mit Salzsäure behandelte Masse wurde unter Entwicklung von

390 Elsner, üb. die blaue Färbung des Ultramarins.

Schwefelwasserstoffgas entfärbt und die Lösung zeigte deutlich mit Schwefelammonium das Vorhandensein von Eisengehalt.

9) Es wurde jetzt ein Theil dieser dunkeln Masse mit etwa noch einmal so viel neuer gewöhnlicher Basis innig gemischt und auf's Neue geglüht, und nun war die Masse nach dem Glühen schön und stark grün.

Die Resultate aller dieser Versuche zeigen auf's Klarste, dass ein sehr geringer Gehalt an Eisen wesentlich mit ist zur Entstehung einer bläulich-grünen Farbe beim Ultramarin.

Um zu sehen, ob aber auch das Vorhandensein von Schwefelnatrium von Einfluss bei der Färbung des Ultramarins sei, wurden noch folgende Versuche angestellt.

Es wurde die Basis so lange mit Wasser ausgekocht, bis alles freie Natron dadurch entfernt worden war.

10) Diese ausgewaschene Basis wurde nun für sich zwischen Kohlen geglüht, allein die Farbe war weiss geblieben.

11) Sie wurde mit eisenhaltigen Schwefelblumen geglüht, allein auch jetzt blieb nur eine schmutzig-grauweisse Masse zurück; als aber natronhaltige Basis mit eisenhaltigem Schwefel, wie ich oben gezeigt habe, geglüht worden war, wurde eine schön grün gefärbte Masse erhalten.

Aus allen diesen Versuchen geht demnach auf das Bestimmteste hervor, dass die Ursache der blauen Färbung des Ultramarins in einem Vorhandensein sowohl von Schwefelnatrium als einem sehr geringen Gehalte an Schwefeleisen zu suchen sei, ferner, dass jede dieser beiden Verbindungen einzeln für sich nicht im Stande sei, die blaue Färbung des Ultramarins hervorzubringen.

Der geringe Eisengehalt, der sich bei den Analysen des Ultramarins gefunden hat, ist demnach in der That wesentlich zur Färbung, aber nur ist er nicht allein, wie F. Varrentrapp als Vermuthung aufstellt, die Ursache der Farbe, sondern, wie das Resultat obiger Versuche zeigt, beruht dieselbe im nothwendigen Vorhandensein beider zugleich, nämlich einer Schwefelnatrium-Verbindung mit Schwefeleisen. Anhangsweise will ich noch eines Versuches erwähnen, welcher dafür zu sprechen scheint, dass auch Kalk im Stande ist, eine Art künstlichen Ultramarin zu geben.

Es wurden nämlich trockne Soda, feiner Flusssand, ge-

brannter Kalk und Schwefelblumen innig gemischt und geglüht, die erhaltene Masse war deutlich *blau* gefärbt. Ja, ein ganz roher Glühversuch mit Flusssand, Soda, Thonerde und Schwefel gab ein ziemlich gutes künstliches Ultramarin von gewöhnlich blauer Farbe, wobei ich noch bemerken muss, dass alle die erhaltenen grünlich-blauen Proben bei anhaltendem Glühen über einer Spirituslampe immer mehr und mehr blau wurden.

Es ist demnach höchst merkwürdig, wie ein so geringer Gehalt an Schwefeleisen zur Färbung des Ultramarins mit beitragen kann, allein die Sache verhält sich dennoch so, und Färbungen ähnlicher Art sind nicht ohne Beispiel, wenn auch freilich nicht so auffallend, als diess gerade hierbei der Fall ist.

Zur Darstellung des Ultramarins im Grossen ist demnach nur nöthig, ganz gewöhnliche Materialien anzuwenden, kohlen-saures Natron, Kieselerde, Thonerde und Schwefel, denn der zufällige Eisengehalt des Schwefels und der Thonerde ist gerade hinreichend, um mit dem Schwefelnatrium zusammen die blaugrüne oder blaue Färbung zu bedingen; ja, es würde gar nicht möglich sein, wie ich oben gezeigt habe, mit völlig eisenfreien Materialien einen blauen oder grünen Ultramarin zu erzeugen. Ein Zweites und sehr Wichtiges hierbei ist freilich auch der Hitzegrad, welches jedem Fabricanten bekannt sein wird.

Ich verlasse mit diesen wenigen Worten diesen Theil der Untersuchung und wende mich jetzt zu der Analyse des jetzt im Handel vorkommenden blauen, grünen, ja selbst *gelben* Ultramarins. Der letztere gehört eigentlich gar nicht hierher, denn er ist keine Schwefelverbindung, sondern ich fand ihn vorzugsweise nur aus „chromsaurem Baryt“ bestehend, daher ich diesen hier nur berühre und mich sogleich zu den durch ihren Schwefelgehalt charakterisirten Ultramarinen wende.

Ehe ich die Resultate der Analyse der eben genannten Ultramarine anführe, will ich die Analysen über diesen Gegenstand von Clement, C. G. Gmelin und F. Varrentrapp übersichtlich anführen.

Lasurstein.		Lasurstein.	
(Clement u. Desormes.)		(F Varrentrapp.)	
Natron	23,2		9,09
Thonerde	34,8		31,67
Kieselerde	35,8		45,50

392 Elsner, üb. die blaue Färbung des Ultramarins.

Lasurstein.		Lasurstein.	
(Clement u. Desormes.)		(F. Varrentrapp.)	
Schwefel	3,1	0,95	
Kalk (kohlensaurer)	3,1	3,52 (Kalk)	
		0,86 Eisen	
		0,42 Chlor	
		5,89 Schwefelsäure	
		0,12 Wasser.	
Künstlicher Pariser Ultramarin.		Künstl. Ultramarin	
(C. G. Gmelin.)		Meissner Fabrik.	
(F. Varrentrapp.)			
Natron (kalibaltig)	12,063	21,47	
Kalk	1,546	1,75 Kali	
		0,02 Kalk	
Thonerde	22,000	23,30	
Kieselerde	47,306	45,00	
Schwefelsäure	4,679	3,83	
Schwefel	0,188	1,683	
harzige Substanz,			
Schwefel, Verlust	12,218	1,063 Eisen.	

Man sieht hieraus, dass nur in den Analysen von F. Varrentrapp auf den Eisengehalt Rücksicht genommen worden ist, der aber gerade, wie ich oben gezeigt habe, wesentlich zur Erzeugung der blauen Farbe des Ultramarins ist. Ganz unwesentlich ist stets ein geringer Gehalt an Kalk, Chlor und Wasser. — Die von mir untersuchten Ultramarine gaben oft, schwankend zwischen 0,3 bis 1 p.C., hygroskopisches Wasser. Immer bleibt es interessant, dass der in den zur Fabrication des Ultramarins angewandten Materialien vorhandene zufällige Eisengehalt zugleich aber auch wesentlich ist; dasselbe ist ganz gewiss auch der Fall bei dem natürlichen Lasurstein, der stets mit eingesprengtem Schwefelkies, wie allgemein bekannt ist, vorkommt.

Die von mir zur Analyse angewandten Ultramarinsorten waren, wie oben schon bemerkt, blauer und grüner aus Nürnberg.

Die qualitative Untersuchung beider Sorten ergab, dass sie der Hauptsache nach enthielten: Kieselerde, Thonerde, Natron, Schwefelsäure, Schwefel und Eisen; nur Spuren von Kalkerde, Bittererde, Kali und Chlor wurden gefunden, — Wasser

löste nur eine sehr geringe Menge schwefelsaures Natron auf. In einer unten geschlossenen Glasröhre geglüht, wurde der grüne Ultramarin während des Glühens gelb, beim Erkalten deutlich *grünlich-blau* — das Blau vorwaltend —; es scheint demnach, dass man durch richtig geleitete Hitze aus dem hellgrünen Ultramarin einen blaugrünen, ja selbst blauen hervorbringen kann. Der blaue Ultramarin, eben so behandelt, erlitt keine sichtbare Veränderung, nur bei sehr starker und anhaltender Hitze wurde die Farbe schmutzig, zuletzt bei beiden Sorten weiss. Ganz ähnlich verhielten sich beide Sorten beim Glühen in einem Strome trocknen Wasserstoffgases. — Mit Salzsäure behandelt, verloren beide Sorten unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas ihre Farbe, unter Ausscheidung von gelatinöser Kieselerde, welche aber noch ebenfalls durch die Säure ausgeschiedenen Schwefel enthielt, ein Umstand, der für die Zusammensetzung der Ultramarine von Wichtigkeit ist. Der Gehalt an freiem Schwefel bei der ausgeschiedenen Kieselerde gab sich durch folgende Erscheinungen kund.

Die getrocknete Kieselerde, im Platintiegel geglüht, veranlasste, dass die inneren Wandungen des Tiegels schwarz anliefen, wobei bisweilen ein sehr deutlich bläuliches Flämmchen von brennendem Schwefel wahrgenommen wurde. Beim stärkern Erhitzen verlor sich die schwarze Farbe der Wandungen der Tiegel völlig.

Ein anderer Theil der Kieselerde, welcher vorher völlig ausgesüsst worden war, wurde mit Actzkalilauge gekocht; in der von der Kieselerde getrennten Flüssigkeit gab essigsäure Bleioxydlösung einen schwarzen Niederschlag.

Ein anderer Theil der ausgeschiedenen Kieselerde, mit Königswasser gekocht und filtrirt, gab mit Chlorbaryumlösung einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Diese Reactionen beweisen das Vorhandensein von freiem Schwefel in der ausgeschiedenen Kieselerde. — Es entweicht daher nicht nur Schwefel als Schwefelwasserstoffgas bei der Behandlung mit Salzsäure, es scheidet sich hierbei auch noch ein anderer Antheil Schwefel als freier aus, woraus sogleich für die in Rede stehenden Ultramarine als sicheres Resultat sich herausstellt, dass in ihnen einfache und auch höhere Schwefelungsstufen vorhanden sein müssen, welche bekanntlich bei

394 Elsner, üb. die blaue Färbung des Ultramarins

Behandlung mit Säuren in Schwefelwasserstoffgas und sich ausscheidenden freien Schwefel zerlegt werden.

Hiernach musste auch auf dieses Verhalten bei der quantitativen Analyse ganz besonders Rücksicht genommen werden, denn wäre der Schwefelgehalt bei den untersuchten Ultramarinsorten nur aus dem bei der Behandlung derselben mit Salzsäure sich entwickelnden Schwefelwasserstoffgase bestimmt worden, so wäre er, wie sogleich klar ist, viel zu gering gefunden worden. Es wurde daher zur quantitativen Bestimmung des Schwefels folgender Weg eingeschlagen:

1 Gr. blauer sowohl wie grüner Ultramarin wurde mit rauchender Salpetersäure oxydirt. Diese Operation wurde in einem Digerirkolben vorgenommen, welcher mittelst eines doppelt durchbohrten Korkes verschlossen war; durch die eine Durchbohrung ging ein Stangentrichter, um mittelst desselben die Säure in getheilten Portionen eintragen zu können; durch die andere eine zweimal rechtwinklig gebogene Röhre, welche in eine Auflösung von Kupferchlorid und ein anderes Mal in eine Lösung von essigsauerm Blei mündete. — Bei der Oxydation wurde aller Schwefel oxydirt und es ging kein Schwefel als Schwefelwasserstoffgas über. Aus der von der Kieselerde abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch Chlorbaryum aus dem blauen Ultramarin 0,391 Gr., aus dem grünen 0,352 Gr. schwefelsaurer Baryt erhalten. Allein da beide Ultramarinsorten auch noch schon gebildete Schwefelsäure enthielten, wurde deren Menge aus einer gleichen Menge beider Ultramarine dadurch bestimmt, dass sie mit Salzsäure behandelt wurden; die aus der salzsauren Lösung durch Chlorbaryum gefällte schwefelsaure Baryterde betrug beim blauen Ultramarin 0,100 Gr. \equiv 0,034 Schwefelsäure, beim grünen 0,013 Gr. \equiv 0,004 Schwefelsäure. Wird nun die Menge des aus der salzsauren Lösung gefällten schwefelsauren Baryts von der durch Oxydation mittelst rauchender Salpetersäure erhaltenen totalen Menge abgezogen, so muss natürlich diejenige Menge schwefelsaurer Baryt erhalten werden, welche aus derjenigen Menge Schwefelsäure entstanden war, die durch Oxydation des Schwefels mittelst rauchender Salpetersäure sich gebildet hatte. — Diese betrug demnach beim blauen Ultramarin 0,391 Gr. — 0,100 Gr. \equiv 0,291 Gr., beim grünen Ultramarin 0,352 Gr. — 0,013 Gr. \equiv 0,339 Gr.

Hieraus wurde der ganze Schwefel, welcher im blauen

Ultramarin vorhanden war, zu 0,040 Gr. gefunden und im grünen zu 0,046 Gr.

Ausserdem wurde auch noch diejenige Menge Schwefel bestimmt, welche sich als Schwefelwasserstoffgas bei Behandlung der genannten Ultramarinsorten mit Salzsäure entwickelte; das Gas wurde in eine Auflösung von essigsäurem Blei geleitet. Der aus dem erhaltenen Schwefelblei berechnete Schwefelgehalt betrug beim blauen Ultramarin 0,005 Gr., bei dem grünen 0,036 Gr.

Da nun die totale Menge Schwefel bei dem blauen Ultramarin, wie oben gezeigt worden, 0,040 Gr. und bei dem grünen 0,046 Gr. betrug, so ist es nur nöthig, von diesen Zahlen den Antheil von Schwefel, der sich als Schwefelwasserstoffgas entwickelt hatte, abzuziehen, um auf diese Weise diejenige Menge von Schwefel zu erhalten, welche bei der Behandlung der Ultramarine mit Salzsäure als freier Schwefel sich ausgeschieden hatte. Diese betrug daher beim blauen Ultramarin $0,040 - 0,005 = 0,035$ Gr. und bei dem grünen $0,046 - 0,036 = 0,010$ Gr.; sie war also bei dem blauen Ultramarin weit grösser als bei dem grünen; hieraus folgt auch, dass in dem blauen Ultramarin eine grössere Menge einer höher geschwefelten Natriumverbindung, in dem grünen eine grössere Menge einfach geschwefelten Natriums sich befinden müsse.

Die Kieselerde, der Natrongehalt, die Thonerde und das Eisenoxyd wurden auf die bekannte Weise bestimmt, und die Mittelzahlen mehrerer Analysen ergaben folgendes Resultat:

<i>1 Gr. blauer Ultramarin.</i>			<i>1 Gr. grüner Ultramarin.</i>		
Kieselerde	0,400		Kieselerde	0,399	
Thonerde	0,295		Thonerde	0,300	
Natron	0,230		Natron	0,255	
Schwefelsäure	0,034	} 0,035	Schwefelsäure	0,004	} 0,010
Schwefel	0,040		Schwefel	0,046	
Eisenoxyd	0,010		Eisenoxyd	0,009	
	<u>1,009</u>			<u>1,013.</u>	

Der Ueberschuss bei den Analysen rührt offenbar davon her, dass das Eisen nicht als Eisenoxyd, sondern als Schwefeleisen, ein Antheil des Natrons nicht als Natron, sondern als Schwefelnatrium in dem Ultramarin vorhanden ist. — Das Ei-

sen, als die einfache Schwefelverbindung berechnet, giebt in beiden Sorten nahe genug 1 p.C. davon. — Die Analyse zeigt aber, dass weit mehr Schwefel vorhanden ist, als zur Bildung von Einfachschwefeleisen erfordert wird; dieser Ueberschuss an Schwefel kann nur an Natrium gebunden sein, und es geht demnach auch aus der Analyse hervor, wie auch die obigen synthetischen Versuche gezeigt haben, dass sowohl Schwefeleisen als auch Schwefelnatrium zur Bildung der Ultramarine nothwendig ist.

Vergleicht man die erhaltenen Resultate aus beiden Analysen, so ergiebt sich, dass die procentische Zusammensetzung der untersuchten Ultramarine ziemlich dieselbe ist und dass der Unterschied nur darin besteht, dass, wie ich oben schon bemerkte, in dem blauen Ultramarin eine grössere Menge einer höhern Schwefelungsstufe des Natriums vorhanden sei, im grünen dagegen eine grössere Menge einfach geschwefeltes Natrium, indem bei dem erstern fast aller Schwefel bei der Behandlung mit Salzsäure sich ausscheidet und nur ein geringer Antheil als Schwefelwasserstoffgas entweicht, — bei dem zweiten dagegen der meiste Schwefel als Schwefelwasserstoffgas fortgeht und nur ein kleiner Antheil als freier Schwefel sich ausscheidet. Es scheint demnach, als wenn bei der Darstellung des blauen Ultramarins so wie des grünen dieselben Gewichtsverhältnisse von Kieselerde, Thonerde, Natron und Schwefel genommen würden (der Eisengehalt kommt gewiss nur durch die angewandten Materialien hinein, ist demnach, wie schon bemerkt, zugleich zufällig und wesentlich). Zuerst bildet sich immer eine grün oder blaugrün gefärbte Verbindung; in ihr ist dem Obigen zufolge eine grössere Gewichtsmenge Einfachschwefelnatrium vorhanden; bei fortgesetztem Erhitzen geht nach und nach die grüne Farbe in eine blaue über, und ich halte mich für überzeugt, dass nur in einem richtig geleiteten Erhitzungsverfahren das Mittel gegeben ist, die verschiedenen Nüancen der Ultramarinsorten hervorzubringen. Vielleicht entsteht bei stärkerer und anhaltender Erhitzung dadurch ein höher geschwefeltes Natrium, indem ein Antheil Natrium, durch den Sauerstoffgehalt der Luft (denn die Erhitzung muss in offenen Gefässen vorgenommen werden) oxydirt, sich mit Kieselerde verbindet, wodurch der relative Schwefelgehalt, der noch mit

Natrium verbunden bleibt, grösser wird und dadurch ein höher geschwefeltes Natrium erzeugt. Glüht man Einfachschwefelnatrium mit Kieselerde und behandelt hierauf die geglühte Masse mit Salzsäure, so scheidet sich gelatinöse Kieselerde aus, Schwefelwasserstoffgas entweicht und freier Schwefel scheidet sich aus. Dieser Versuch scheint für die aufgestellte Hypothese zu sprechen.

Schliesslich bemerke ich noch, dass bei diesen Untersuchungen zwei Zöglinge des königl. Gewerbeinstituts, Reinigenhaus und Wächter, mich freundlich unterstützt haben, denn es gehörte eine Reihe von Versuchen dazu, ehe das so einfache Resultat erhalten wurde, welches ich oben angeführt habe; es ist aber jedem Chemiker bekannt, wie gerade sehr oft diejenigen Versuche, welche man scheinbar ganz nutzlos unternommen hat, in Verbindung mit anderen, die das Resultat schon deutlicher hervortreten lassen, einen nicht geringen Zeitaufwand in Anspruch nehmen. Wollte man alle Versuche anführen, so würde eine solche Arbeit freilich bedeutend an Ausdehnung gewinnen, wodurch aber der wesentliche Theil derselben um nichts weiter gefördert würde; ich habe daher in der so eben mitgetheilten Untersuchung nur die Versuche angeführt, welche mir als diejenigen erschienen, durch deren Bekanntmachung die gewonnenen Resultate deutlicher und klarer hervorgehoben würden.

LIV.

Mineralogische Notizen.

Vom

Prof. G. SUCKOW in Jena.

1. Bemerkungen über einen Magnetfels an der Bergstrasse.

Auf einem während dieses Herbstes unternommenen Ausfluge von Darmstadt nach der Bergstrasse besuchte ich unter andern den Frankensteiner Magnetfels, auf welchen mich Hr. Geheimeroberberggrath Emmerling zu Darmstadt aufmerksam gemacht hatte.

Diesen interessanten Fels hatte schon früher einmal im Jahre 1808 Hr. Bergsecretair Dr. Zimmermann zu Claus-