

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1904. Heft 19.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annoncenexpedition von August Scherl G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Düsseldorf**, Schadowstr. 59. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Neuer Wall 60. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Königstr. 38 (bei Ernst Keils Nachf. G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M. für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

**Inhalt:** P. Rohland: Über die Konstitution des Ultramarins 609; — Edmn Graefe: Zur Schwefelbestimmung in Ölen, bituminösen Körpern, Kohlen und ähnlichen Substanzen 616; — Ernst Erdmann: Erzeugung hoher Vakua für chemische und physikalische Zwecke 620; — Krey: Über Pyridinbasen im Braunkohlenteer 624; Sitzungsberichte; Russische physikalisch-chemische Gesellschaft zu Petersburg 624; — Kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Wien; Referate: Pharmaceutische Chemie 625; — Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung 626; — Elektrochemie 627; — Explosivstoffe 629; — Fette, fette Öle und Seifen 630.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil: Tagesgeschichtliche und Handels-Rundschau: Chicago 631; — Die Powder-Trust in den Vereinigten Staaten von Amerika; Paris 632; — Internationale Ausstellung für Spiritusverwertung und Gärungsgewerbe zu Wien 1904 634; — Handels-Notizen; Personal-Notizen 635; — Neue Bücher; Bücherbesprechungen 636; — Patentliste 637.

Vereinsnachrichten: Bezirksverein Sachsen-Thüringen. Renk: Hyg. Institut in Dresden, Besichtigung der tierärztlichen Hochschule. Kunz-Krause: „Über den Giftbegriff und über Gifte in kulturhistorischer, wissenschaftlich-praktischer und gerichtlich-chemischer Beziehung“ 639; — Mitgliederverzeichnis 640.

Aerogen-Gas-Ges. m. b. H., Vorrichtung zum Lagern u. Abfüllen v. feuergefährl. Flüssigkeiten 629. G. J. Atkins, Verbess. i. d. Herstellung v. Nitrozellulose 629. N. N. Beketoff, Über Radium 624. K. Beysen, Liquor Aluminii aceticii 625. A. Beythien, H. Hempel u. L. Kraft, Beitrag z. Kenntnis d. Verkommen von Crenothrix polyspora in Brunnenwässern 627. A. Bijnard, Apparat z. Entnahme v. Wasserproben f. bakteriol. und chem. Zwecke 627. Didelon & Co., Selbsttätig. Ausflußregulator f. Flüssigkeiten m. veränderl. Niveau 628. Th. A. Edison, Sammellektrode m. d. aktiven Masse beigemischt. Graphit 627. E. R. Edison, Verf. u. Apparat zur Gewinnung v. Fett u. Öl aus Fischabfällen u. dgl. 630. M. Ekenberg, Vakuumverdampfapparat 628.

Ernst Erdmann, Erzeugung hoher Vakua f. chem. u. physikal. Zwecke 620. Edm. Graefe, Z. Schwefelbestimmung in Ölen, bituminösen Körpern, Kohlen u. ähnlichen Substanzen 617. J. G. Guglielmetti und V. Coppetti, Bestimmung d. Glycerin i. Wein 627. J. R. Hatmeyer, Trocknen u. Konservieren v. Milch 626. H. Hempel, s. Beythien. E. W. Hopkins, Kolonnenwäscher 628. J. Katz, Der Koffeingehalt d. als Getränk benutzten Kaffeeaufgusses 626. L. Kraft, s. Beythien. Krey, Pyridinbasen 624. Kunz-Krause, Giftbegriff u. Gifte 639. L. Lejeune, Formierung v. positiv. Potelektrod. 628. W. Macnab & A. E. Leighton, The Products and relative temperature of combustion of some smokeless powders 629. C. Martini & H. Hüneke, Fortdrücken v. Rohpetro-

leum u. anderen Flüssigkeiten 628. W. Matzka, Gew. eines f. d. Herst. v. Schwefelbädern geeig. Präparates 628. H. de Mosenthal, Observations on Cotton and Nitroated Cotton 629. H. Rabe, Füllkörper für Reaktionstürme 628. Renk, Hygienisches Institut in Dresden 639. N. u. H. Rintoul, Verbess. bei Herst. von Nitroglycerin 629. W. Rivoir jun., Vorschreiben v. Seifenstückchen a. einem Füllschacht i. d. Prägeform 630. A. Rössing, Z. Bestimmung d. Stärke durch Hydrolyse mit Salzsäure 627. P. Rohland, Üb. d. Konstitution d. Ultramarins 609. Med. chem. Institut Fr. G. Sauer, Herst. eines konzent. Eisenaluminat 625. A. G. Schalker Gruben- u. Hüttener, Verfahrt zum Kühlen u. Entstaubend d. Gichtgase 628. Otto Schmidt, Herst. von Nitrozellulose - Schießpulver 629.

J. Selwig, Verbess. in der Herst. v. Schießwolle 629. Ssaposchnikoff, Mikrostruktur von Zinn 624. — Mischung v. Salpetersäure u. Schwefelsäure 624. — u. Borssoff, Zersetzung v. Nitrozellulose 624. Ch. Sudre u. Ch. Thierry, Gewin. von Glycerin 630. H. Vierling, Die Fermentwirkung d. Rizinusamens in der Technik 630. J. Weirich & G. Ortlib, Quantitativer Nachweis einer organ. Phosphorverbindung in Traubenkernen u. Naturweinen 627. Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-A.-G., Verbes. an Sprengstoffen 629. J. Winter, Die Kryskopie d. Milch u. ihre Anwendung 627. H. Winternert, Darstellung eines wohl schmeckenden pulverförmigen Rizinusölpräparates 625. Witte, Flammenverläng. ausblasender Schwarzpulverschüsse 630.

## Über die Konstitution des Ultramarins.

Von Privatdozent Dr. P. ROHLAND.  
(Eingeg. d. 17.1. 1904.)

Das Ultramarin teilt mit dem Portlandzement insofern das gleiche Schicksal, als trotz langjähriger technischer Herstellung und Verwendung und trotz vieler analytischer Untersuchungen seine „Konstitution“ noch immer nicht aufgeklärt werden konnte. Andererseits hat es aber tatsächlich mit den hydraulischen Bindemitteln, besonders mit den Puzzolanen einige Eigenschaften gemeinsam, welche später besprochen werden sollen. Es scheint eine engere Verbindung zwischen diesen beiden Stoffgattungen zu bestehen, als man bisher annahm, so daß mit der Lösung des einen anorganischen Problems auch das des zweiten angebahnt sein dürfte.

Allerdings ist es um so auffallender, daß die Konstitution des Ultramarins noch nicht ermittelt werden konnte, als hier nach den Ansichten der verschiedenen Forscher wahrscheinlich nur eine Verbindung, möglicherweise eine kleinere Anzahl in Betracht kommt, während bei den hydraulischen Stoffen eine Komplikation dadurch hervorgerufen wird, daß eine ganze Reihe von Verbindungen ihre charakteristischen Eigenschaften aufweist. Auch das hat das Ultramarin mit den hydraulischen Stoffen gemeinsam, daß es eine in der Natur vorkommende wie eine künstliche Modifikation gibt, welche sich nur in wenigen Punkten voneinander unterscheiden.

Die in der Natur vorkommende Modifikation des Ultramarins ist ein Bestandteil des Lasursteins und einiger anderer seltener Mineralien, welcher außer diesen aus einem ungefärbten Stoffe besteht; aus dem Lasur-

stein wurde sie auf mechanischem Wege durch Schlämmen und Pulverisieren gewonnen. Die Zusammensetzung des natürlichen Farbstoffes<sup>1)</sup> ist nun die folgende:

$\text{SiO}_2$ :	35,8 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$ :	34,8 %
$\text{Na}_2\text{O}$ :	23,2 %
S:	3,1 %
$\text{CaCO}_3$ :	3,1 %
	100,0 %.

Der Analyse nach würde es als ein Doppelsilikat, ein Tonerdenatronsilikat, mit nicht unbedeutendem Gehalt an Natriumsulfiden, anzusehen sein. Es lag nahe, die Farbwirkung dem Vorhandensein an Sulfiden im Farbstoff zuzuschreiben und die Entstehung des natürlichen Ultramarins durch Einwirkung von Schwefeldämpfen oder Schwefelwasserstoff auf eine der Feldspatarten zu erklären. Tatsächlich erhält der farblose Nosean<sup>2)</sup> die ultramarine Farbe, wenn er in einer Schwefelatmosphäre erhitzt wird.

Wolfgang Goethe hat zuerst (1787)<sup>3)</sup>, als er in Palermo in den Kalköfen blaue Glasflüsse beobachtete, auf die Möglichkeit einer künstlichen Darstellung dieses blendenden Farbstoffes hingewiesen, und später wurde von den genannten Franzosen in alten Schmelzöfen von Soda oder Glaubersalz die Bildung eines blauen Stoffes beobachtet, dessen Zusammensetzung mit der des natürlichen Ultramarins identifiziert werden konnte. 1828 gelang es Gmelin, auf künstlichem Wege Ultramarin herzustellen. Der Weg, welchen er dabei einschlug, war der folgende: er ging nicht von Stoffen im festen Aggregatzustande aus, die durch Temperatursteigerung reaktionsfähig gemacht werden können, sondern von schon reaktionsfähigen, gelösten Stoffen; Kieselsäure wird mit Natriumhydroxyd neutralisiert und mit Aluminiumhydroxyd vermischt; dann wird das Wasser verdampft, mit Schwefel versetzt, in eine Schmelze von Soda mit Schwefel eingetragen und stark geäugt. Auf

<sup>1)</sup> Clément und Désormes. Ann. Chim. 57, 317. 1806.

<sup>2)</sup> Diese Mitteilung verdanke ich Herrn Prof. Dr. Sauer, Stuttgart.

<sup>3)</sup> Wolfgang Goethe, B. IX. S. 461. In diesen Kalköfen findet sich nach dem Brände eine Art Glasflüss, welcher von der hellsten blauen Farbe zur dunkelsten, ja zur schwärzesten übergeht. Diese Klumpen werden, wie anderes Gestein, in dünne Tafeln geschnitten, nach der Höhe ihrer Farbe und Reinheit geschätzt und anstatt Lapis Lazuli beim Fourieren von Altären und Grabdenkmälern und anderen kirchlichen Verzierungen mit Glück angewendet.

Voraussichtlich haben die sizilianischen Kalkbrenner tonhaltigen Marmor in einer Schwefelatmosphäre gebrannt.

einen jedenfalls komplizierten, pyrochemischen Vorgange ist in letzter Linie die Bildung von Ultramarin zurückzuführen.

Die erste fabrikmäßige Darstellung des Ultramarins geschah durch Köttig<sup>4)</sup> 1829 in der Porzellanmanufaktur zu Meißen, welcher es unabhängig von Gmelin zufällig neu entdeckt hatte.

Die Rohstoffe der Ultramarinfabrikation sind Leblanc- oder Solvaysoda von 80—99 %, Glaubersalz in möglichst fein zerteiltem Zustande, geschlängmte, kalkfreie Tone und Schwefel. Als Reduktionsmittel dienen Holz, Kohle und Braunkohlenpech.

Geeignete Mischungen stellte man zunächst auf der Basis der analytischen Ergebnisse des natürlichen Ultramarins zusammen; später fand man Beziehungen zwischen der Farbnuance und dem Gehalt an den verschiedenen Bestandteilen, welche hierzu benutzt werden konnten. So entspricht dem steigenden Gehalt an  $\text{SiO}_2$  eine Farbverflachung; dem größeren Gehalt an Konstitutionswasser im Ton eine Farbvertiefung. Bei nicht genügender Reduktion oder gar Oxydation entstehen Farbänderungen, welche vom Rot und Gelblichgrün bis zum Weiß sich erstrecken.

Stas<sup>5)</sup> gab folgende Mischung an: Kaolin 100, calcinierte Soda 60, Schwefel 50, Glaubersalz 40, Kohle 22. Eine andere Mischung enthält: Kaolin 100, Soda 46, Glaubersalz 41, Schwefel 13, Kohle 17 Teile.

Für das Eintreten der pyrochemischen Reaktionen, welche die Bildung des reinblauen Farbstoffes herbeiführen, sind außer der Reinheit der Rohmaterialien ihre Feinung zur Erhöhung der pyrochemischen Reaktionsfähigkeit, die reduzierenden Eigenschaften der Feuergase und die Höhe und Dauer der Brenntemperatur maßgebend. Nach der Mahlung in Kugelmühlen und der Vermischung der Rohmaterialien erfolgt das Brennen in verschlossenen Tiegeln oder Kapseln aus Chamottesteinen. Der Verlauf des pyrochemischen Prozesses kann gasanalytisch durch Bestimmung von O und  $\text{SO}_2$  verfolgt werden, wenn auch daraus auf die sich abspielenden Reaktionen keine sicheren Schlüsse gezogen werden können. Die höchste Temperatur während des Brennprozesses dürfte etwa die der Gelbglühhitze sein. Da ein großer Gehalt an  $\text{SiO}_2$  einen rötlichen Farbton hervorruft, so kann man zunächst durch Brennen in dicht verschlossenen Tiegeln eine mattgrüne Nuancierung hervorrufen, welche dann durch Erhitzen bis zu

<sup>4)</sup> Heintze, J. prakt. Chem. 43, 98.

<sup>5)</sup> Bll. soc. Mulh. 35, 111.

180° bei mäßigem Luftzutritt und etwas Wasserdampf in reines Blau übergeht.

Nach der Art der Zusammensetzung der Rohmaterialien und der Leitung des Brennprozesses können fast alle Töne der Farbenskala vom hellsten Rot bis zum tiefen Violett erzeugt werden, wenn auch das Ultramarin vom reinsten Blau den Vorzug verdient und die größte technische Verwendung findet.

Rotes Ultramarin bildet sich in den Muffelöfen an Stellen, welche der Luft ausgesetzt sind und zugleich stark erhitzt werden; gelbes durch Oxydation bei dem Erhitzen in O oder  $SO_3$  auf 300—400°, violettes durch Überleiten von Chlor und Wasserdampf oder HCl und Luft über erwärmtes Ultramarinblau. Ferner kann man das Natrium durch einige andere einwertige Metalle, Ag<sup>6</sup>), K, Li, auch den Schwefel durch die ihm nahestehenden Elemente Se und Te<sup>7</sup>) substituieren. Auch hierbei können sämtliche Farbtöne erhalten werden; die Hoffnung aber, mit Hilfe dieser Substitutionen wie etwa bei organischen Verbindungen, die Konstitution der Ultramarine zu erkennen, hat sich als trügerisch erwiesen. Es hat den Anschein, als ob diese Substituenten mit der Farbe und der Farbänderung in gar keiner Beziehung stehen, und es bleiben die Ursachen der Farbbildung nach wie vor noch unaufgedeckt.

Ultramarin ist oxydierenden Einflüssen bei gewöhnlicher Temperatur nicht zugänglich; vor anderen Farbstoffen, welche leicht durch die Lichtwellen bald mehr, bald weniger schnell Veränderungen erleiden, ist es dadurch ausgezeichnet, daß es vollständig lichtunempfindlich bei gewöhnlicher Temperatur ist. Auch dieser Umstand weist auf die weiter unten ausgesprochene Vermutung hin, welchen besonderen Momenten bei der Darstellung die Farbbildung zu verdanken ist. Alkalische Flüssigkeiten können es nicht zerstören, auch sonstige Lösungsmittel nicht; dagegen weist es den Nachteil auf, daß es durch verdünnte Säuren und schon hydrolytisch gespaltene Salze, welche in der Lösung H-Ionen enthalten, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff entfärbt wird. Man hat daraus geschlossen, daß eine schwefelhaltige Verbindung ein integrierender Bestandteil des Farbstoffes ist. Das gleiche wird durch Schmelzen mit  $KNO_3$  oder  $KClO_3$ , ferner durch Einwirkung von Wasserstoff und anderen Reduktionsmitteln erreicht. Was seine Feuerfestigkeit anbetrifft, so kann es wohl höhere Temperaturen aushalten; aber die Farbe ver-

schwindet bei einer Temperatur, die nicht hoch über der Rotglut liegt.

Obwohl sich eine ganz außerordentliche große Schar von Autoren mit der Erforschung der Konstitution des Ultramarins befaßt hat, etwa von 1841 bis zur Gegenwart, so ist doch das undurchdringliche Geheimnis, welches über den Ursachen der Farbbildung schwiebt, bis jetzt noch nicht gelüftet worden. Das Ergebnis der zahlreichen Untersuchungen ist im wesentlichen ein negatives gewesen, bis auf einige später zu erwähnende Punkte. Fast jeder der Autoren, welche sich mit der Lösung dieser Frage beschäftigt haben, hat eine andere theoretische Begründung über die Farbbildung aufgestellt. In dieser Beziehung hat das Ultramarin einiges mit den hydraulischen Stoffen gemeinsam, über deren Konstitution und Erhärtungsvorgang ebenso viele Ansichten vorhanden sind, als Autoren darüber Untersuchungen angestellt haben; und auch hier wie bei dem Ultramarin, war der Stand der Kenntnisse über diese so wichtigen Fragen ein niedriger. Und trotz der Unkenntnis über die chemische Natur dieser Stoffe die seit vielen Jahren geübte technische Darstellung und Verwendung! Auch noch in einem anderen Punkte berühren sich diese beiden Stoffgattungen; in beiden finden sich vermutlich eine Reihe von Verbindungen, wie Silikate des Aluminiums, Aluminate usw. gemeinsam vor. Eine bewerkenswerte Eigenschaft des Ultramarins, auf welche später ausführlich eingegangen werden soll, röhrt davon her. Die mit Hilfe der Analyse ermittelten Ergebnisse können über die Konstitution und die Konstitutionsänderung bei der Farbbildung nichts aussagen. Auch hier ist die Situation die gleiche, wie bei den Portlandzementen. Noch nicht einmal die Frage hat endgültig entschieden werden können, ob das Ultramarin als Farbstoff als homogener Stoff angesehen werden muß, oder ob nur einer seiner Bestandteile die färbende Wirkung hervorbringt.

Die Hauptbestandteile des Ultramarins sind den Grundstoffen nach Al, Na, Si, S und O. Weiterhin kann es durch Salzsäure in zwei Stoffreihen zerlegt werden, indem diese sich durch ihren Löslichkeitsgrad gegen ihre verdünnte wässrige Lösung unterscheiden. Unter Entweichen von Schwefelwasserstoff gehen Natriumchlorid, Aluminiumchlorid und ein Teil der Kieselsäure in Lösung, während als ungelöster Rückstand Schwefel, Kieselsäure und Aluminiumoxyd zurückbleiben. Von den in Salzsäure löslichen Bestandteilen bestimmt man Si als  $SiO_2$ , Al als  $Al_2O_3$ , Fe als  $Fe_2O_3$ , Ca als  $CaO$ , Na als  $Na_2O$ ; im Rückstande S,  $SiO_2$  und  $Al_2O_3$ . Ferner

<sup>6</sup>) Dingl. Journ. 212, 224 301 und Compt. r. d. Acad. d. sciences 88, 30.

<sup>7</sup>) Z. für Chem. 1876, 555.

ist noch der als  $H_2S$  entweichende Schwefel und Wasser zu berücksichtigen, welches als hydratisches oder Konstitutionswasser aufgefaßt worden ist. Wenn nun auch der Gang der Analyse bei allen Autoren annähernd der gleiche ist, so sind doch ihre Ergebnisse oft voneinander abweichend, und wenn sie gut übereinstimmen, so sind wieder aus ihnen divergierende Schlüsse über die Konstitution gezogen worden.

Nun erscheint — es erscheint aber auch nur — als zweifelloses Resultat, daß durch die Zerlegung mit Salzsäure zwei Stoffe deutlich erkannt werden können, nämlich ein Silikat oder mehrere Silikate und ein farbhervorruendes Polysulfid. Indessen ist noch gar nicht einmal versucht worden, ob nicht durch Behandlung mit irgend einem anderen Lösungs- oder Zerlegungsmittel eine andere „Zersetzung“ des Ultramarins in zwei oder mehrere chemisch wohlcharakterisierte Individuen herbeigeführt werden kann, aus welchen es nachher „bestehen“ soll.

Es folgen nunmehr einige Analyseresultate des Ultramarins:

$SO_3$	<sup>8)</sup>	4,68 <sup>9)</sup>	<sup>—</sup> <sup>10)</sup>
$SiO_2$	35,8	47,31	37,9
$Al_2O_3$	34,8	22,00	25,9
$CaO$	3,1	1,55	—
S	3,1	0,19	12,4
$H_2O$	—	12,21	2,9
$Na_2O$	23,2	12,06	18,7
Na	—	—	4,3
	grün <sup>11)</sup>	blau <sup>12)</sup>	violett <sup>13)</sup>
$SiO_2$	38,49	41,06	43,80
$Al_2O_3$	33,15	26,08	23,85
$Na_2O$	21,33	19,52	17,23
$K_2O$	0,5	—	—
S	7,71	13,44	12,37

S ist als Gesamtgeschwefel bestimmt, in der Form von Schwefelwasserstoff, freiem Schwefel, Schwefelsäure, unterschwefliger Säure und schwefliger Säure.

Gmelins Vermutung über die Ursache der Farbbildung war, daß sie auf das Entstehen eines Sulfits und Polythionats des Natriums zurückzuführen ist. Sehr bald schon tauchte der richtige Gedanke auf, daß das im Ultramarin enthaltene Silikat große Ähnlichkeit mit den in der Natur vorkommenden, blau gefärbten Silikaten, den der Hauyngruppe, haben müsse<sup>14)</sup>. Angenommen wurde auch, daß das grüne Ultramarin aus einem Gemisch von zwei Bestandteilen

mit Komplementärfarben, einer blauen und einer gelben Verbindung gebildet würde<sup>15)</sup>. Die nachfolgenden Autoren, welche sich mit diesem Thema beschäftigen, neigten der Ansicht zu, daß das blaue Ultramarin aus einem Natron-tonerdesilikat mit einem Polysulfid und Thiosulfat des Natriums bestünde. Diese Vermutungen stützten sich auf oft recht divergierende Analysenresultate, und besondere Schwierigkeit scheint es gemacht zu haben, den hohen Gehalt an Natrium in einer chemischen Verbindung und Formel unterzubringen. Übrigens hat sich der gleiche Übelstand bei der Aufstellung der chemischen Verbindungen in den Portlandzementen geltend gemacht; hier ist es der hohe Kalkgehalt, welcher diese Versuche erschwert. Man sollte annehmen, daß die mikroskopische Untersuchung wenigstens die Entscheidung der Frage, ob das Ultramarin eine homogene Substanz ist, herbeiführen könne; endgültig konnte sie aber auch auf diesem Wege nicht gelöst werden. Förster<sup>16)</sup> beobachtete eine gesinterte blaue Masse, welche aus gefärbten Teilchen, teilweise mit farblosem Kern, noch intakt gebliebenem Kaolin und einer ungefärbten Substanz bestand. Das von ihm ganz rein dargestellte Ultramarin soll vollständig aus dunklen Körnern zusammengesetzt gewesen sein. Von anderer Seite wurden auch grüne Ultramarinkristalle beobachtet<sup>17)</sup>.

Selbst Goethes Farbentheorie<sup>18)</sup> mußte zur Erklärung dieses Problems herangezogen werden; indem schwarzes Aluminiumsulfid von einem weißen Tonerdesilikat umhüllt sei. Ferner wurde das Verhältnis der Kieselsäure zur Tonerde im Ultramarin als Ursache der verschiedenen Färbungen angegeben; bei den rötlichen Arten ist es 1:1,7, bei den rein blauen 1:1,28<sup>19)</sup>. Wieder kam man darauf zurück, daß die Natriumsulfide an der Farbbildung in der Hauptsache beteiligt seien. Monosulfide entsprächen dem weißen und grünen, Polysulfide, welche durch Aufnahmen von Schwefel aus jenen entstehen, dem blauen Ultramarin<sup>20)</sup>.

Ungewöhnlich die entgegengesetzte Meinung findet sich bei Philipp<sup>21)</sup>, welcher der Ansicht war, daß das Entstehen der Blaufärbung

<sup>15)</sup> Gentele, Dingl. Journ. **140**, 223.

<sup>16)</sup> Dingl. Journ. **201**, 176.

<sup>17)</sup> F. Fischer, Dingl. Journ. **221**, 562.

<sup>18)</sup> Stein, J. prakt. Chem. (2) 3, 38.

<sup>19)</sup> R. Hoffmann, Das Ultramarin. Frankfurt 1873.

<sup>20)</sup> Böttlinger, Liebigs Ann. **182**, 311.

<sup>21)</sup> Liebigs Ann. **184**, 132 u. Berl. Berichte 9, 1109.

<sup>8)</sup> Clement u. Désormes.

<sup>9)</sup> Gmelin.

<sup>10)</sup> Böckmann.

<sup>11) — 13)</sup> Dollfus u. Goppelsröder. Dingl. Journ. **220**, 337.

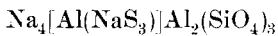
<sup>14)</sup> Breunlin, Liebigs Ann. **97**, 295.

durch Entziehen von Natriumsulfid bei dem Brennen herbeigeführt würde.

Das weiße Ultramarin wurde als „Ultramarinmutter<sup>22)</sup> bezeichnet, und ihre Bildung ist einer Reaktion zwischen Stoffen im festen Aggregatzustande in fein zerteiltem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur zu verdanken. Bei höherer Temperatur, der der Sinterung, tritt Aufschluß der Silikate und Bildung von Schwefelnatrium ein, welche zugleich mit einer Farbvertiefung verknüpft ist. Es ist dann weiterhin durch eine sehr große Anzahl voneinander nicht unbeträchtlich abweichender Formeln, deren Aufzählung aber ziemlich zwecklos sein würde, die Zusammensetzung des Ultramarins erklärt worden. Es soll nur noch erwähnt werden, daß ein Natriumsulfosilikat und nicht die Sulfide dieses Metalls der integrierende Bestandteil des Ultramarins sein sollen<sup>23)</sup>.

Einige Hoffnung auf die Ergründung der Konstitution des Ultramarins versprach die Entdeckung des Silberultramarins. Zunächst konnte wenigstens konstatiert werden, daß eine äquivalente Substitution des Natriums durch Silber, ferner durch K, Li stattfinden kann, der eine entsprechende Farbänderung folgt<sup>24)</sup>. Aber auch aus dieser Beobachtung konnte kein eindeutiger, sicherer Schluß auf die Konstitution des Ultramarins gezogen werden, wenn auch eine Doppelverbindung von Silikat und Natriumsulfid ( $2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{Na}_2\text{S}_2$ ) als wahrscheinlich erschien. Aber immer wieder tritt hervor, daß der Färbungsvorgang einem stets bei dem Brennen sich mit Schwefel anreichern den Natriumsulfid zuzuschreiben ist.

Allerdings erschwerte es diese Untersuchungen, daß auch noch gelbes und rotes Ultramarin aufgefunden wurden, welche wiederum in ihrer durch Analyse ermittelten Zusammensetzung etwas voneinander abwichen. Endlich wurde von kristallographischer Seite an dieses Problem herangetreten und das Ultramarin in seiner Zusammensetzung mit der der isomorphen Minerale Hauyn, Sodalith und Noseau verglichen<sup>25)</sup>. Diese Autoren kamen zu der Überzeugung, daß dem Ultramarin eine derjenigen des Hauyns und Sodaliths ähnliche Formel zu gewiesen werden müsse; die Formel:



würde der Zusammensetzung des Ultramarins entsprechen.

<sup>22)</sup> Knopp u. Ebel, Dingl. Journ. **229**, 69, 173.

<sup>23)</sup> Rickmann, Dingl. Journ. **232**, 164 u. Berl. Berichte **11**, 2013.

<sup>24)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **10**, 991.

<sup>25)</sup> Zeitschr. f. Kristallographie **18**.

Die bisher geäußerten zahlreichen Ansichten und Vermutungen lassen sich in folgende Gruppen teilen: nach den einen ist das Ultramarin ein Stoff von wohlcharakterisierter, chemischer Individualität, ein Sulfosilikat usw.; nach den anderen eine Molekularverbindung eines Silikats mit einem Natriumsulfid, welches verschiedene Zusammensetzung haben kann, oder mit einem Natriumsalz einer Sauerstoffsäure des Schwefels. Weiterhin wird aber die Homogenität des Ultramarins geleugnet und die Beziehung zwischen Grundmasse und Farbstoff als viel lockerer, als es die oben erwähnten Ansichten darstellen, aufgefaßt: Ultramarin kann einmal ein mechanisches Gemenge von Natriumaluminumsilikat mit Schwefelnatrium darstellen, wobei es aber unentschieden bleibt, worauf denn eigentlich die Farbbildung zurückzuführen ist; oder es ist der färbende Bestandteil des Ultramarins ein der Grundmasse beigemischter Farbstoff, welcher entweder ein Aluminiumsulfid oder der Schwefel selbst ist. Das hat auch zu der Annahme geführt, daß der Schwefel nicht in seiner gewöhnlichen gelben, sondern in seiner blauen oder schwarzen Modifikation für die Farbbildung von Bedeutung ist.

Eines aber läßt sich mit Deutlichkeit aus den bisherigen Untersuchungsergebnissen herauslesen: da sie sämtlich auf analytischen Resultaten aufgebaut sind, so muß der Schluß gezogen werden, daß die analytischen Methoden nicht ausreichen, um die Konstitution des Ultramarins und die Ursachen der Farbbildung zu ergründen. Wäre der Farbstoff ein chemisches Individuum mit bestimmten Eigenschaften, so wäre seine Zusammensetzung durch Abscheidung aus der Grundmasse, Kristallisation und Analyse mit Leichtigkeit schon lange zu ermitteln gewesen. Gerade die Schwierigkeiten, welche sich den analytischen Untersuchungsmethoden über die Konstitution des Ultramarins entgegenstellten, trotz der mannigfältigsten dabei eingeschlagenen Wege; die darausfolgende Unsicherheit oder Ergebnisse können zu einer anderen Vermutung führen, welche im folgenden des näheren dargelegt werden soll.

Vergleicht man die Analysenresultate der Portlandzemente und des Ultramarins, so fällt ein beiden gemeinsamer Umstand ins Auge; bei diesem der große Gehalt an Natrium, welchen in eine schon bekannte, wohldefinierte chemische Verbindung und Formel zu bringen schwer fällt, während bei jenem der große Gehalt an Calcium die selbe Sorge bereitet.—In beiden Fällen hat man versucht, diesem Übelstand dadurch abzuhelfen, daß man künstlich chemische Verbindungen kon-

struiert, welche weder für sich isoliert, noch in ihren Eigenschaften erkannt worden sind. In bezug auf den Portlandzement hat sich in den letzten Jahren die Erkenntnis durchgerungen<sup>26)</sup>, daß ein Teil des in ihm enthaltenen Calciumoxyds gar nicht in chemischer Verbindung mit seinen siliziumhaltigen Bestandteilen sich befindet, sondern im „freien“, ungebundenen Zustande existiert. Und in diesem Punkte scheinen die „Konstitutionen“ des Ultramarins und der Portlandzemente, wie gleich näher gezeigt werden wird, sich zu berühren.

Während fast alle Farbstoffe auf den Festigkeitsgrad der Portlandzemente vermindert einwirken, bildet das Ultramarin eine Ausnahme. Dasselbe kann dem Portlandzement bis zu 30 oder 40 % hinzugesetzt werden, ohne daß seine Festigkeiten zurückgehen<sup>27)</sup>. Bei geringem Zusatz erhöht es die Festigkeit. Erdmenger<sup>28)</sup> hat gleichfalls nachgewiesen, daß ein Zusatz von Ultramarin die Festigkeit erhöht. Ein Zement, welcher nach den Normen mit drei Teilen Sand geprüft war, hatte nach einem Monat 16 kg, nach sechs Monaten 25,7 kg Festigkeit. Diesem Zement wurden 40 % Ultramarinblau beigemischt. Darnach betrug die Festigkeit nach einem Monat 18,5 kg und nach sechs Monaten 31,5 kg. Die Proben waren ausschließlich unter Wasser erhärtet.

Über die Ursachen dieser Festigkeitszunahme äußert sich Erdmenger dahin, daß eine chemische Aktion denkbar wäre, daß ihn aber verschiedene Beobachtungen und Analogien mit anderen Zusätzen, Fettkalk, geschlämmerter Kreide, Sand usw. zu der Auffassung kommen ließen, daß die Festigkeits erhöhung vor allem physikalischen Verhältnissen zuzuschreiben wäre.

Die Ursache ist, daß das Ultramarin selbst einer Hydratation und Erhärtingsreaktion, wie Büsing und Schumann angeben, unterliegt, indem es sich mit dem nicht gebundenen Calciumhydroxyd des Portlandzements verbindet. Dieser Vorgang wird durch die äußerst feine Zerteilung des Ultramarins unterstützt. Es besitzt demnach hydratische und hydraulische Eigenschaften; in dieser Beziehung ähnelt es am meisten den in der Natur vorkommenden Puzzoleanen und Trassen, welche ebenfalls mit Kalkzusatz erhärten. Wie diese auf natürlichem Wege durch vulkanische

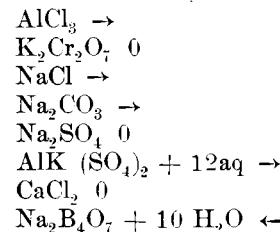
<sup>26)</sup> Kf. Dr. P. Rohland, Der Portlandzement vom physikalisch-chemischen Standpunkte. Quandt u. Händel, Leipzig 1903.

<sup>27)</sup> Büsing u. Schumann, Der Portlandzement und seine Anwendungen im Bauwesen.

<sup>28)</sup> Tonind.-Ztg. 1880, 397. G. Feichtingen, Die chemische Technologie der Mörtelmaterialien 1885.

Hitze aufgeschlossen und daher reaktionsfähige Silikate darstellen, so ist auch das Ultramarin durch seine Erhitzung bis zum Sinterungspunkt in das gleiche Stadium übergegangen.

Ultramarin unterliegt nun aber schon an und für sich einer Hydratations- und Erhärtingsreaktion und besitzt dann auch hydraulische Funktionen; allerdings vollziehen sich diese Reaktionen mit sehr geringer Geschwindigkeit. Daß sie aber doch stattfinden, dafür ist Beweis, daß sie bezüglich des Betrages der letzteren durch positive Katalysatoren beeinflußt werden. Zwei von diesen, Aluminiumchlorid und Natriumcarbonat, wirken, und zwar in geringer Konzentration in dem gleichen Sinne wie bei dem Portlandzement. An Intensität der Wirkung übertrifft die bisher untersuchten Stoffe Aluminiumchlorid; ihm folgt in nicht allzugroßem Abstand Natriumchlorid.



Die Bedeutung dieser Zeichen ist folgende: Der Pfeil nach rechts deutet die die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigende, der Pfeil nach links die dieselbe verzögernde Eigenschaft des betreffenden Stoffes an, eine Null seine Wirkungslosigkeit. Auffallend ist das Verhalten von Chlornatrium, welches bei dem Ultramarin sich schon in verdünnter Lösung als positiver Katalysator erweist, während es bei dem Portlandzement in geringer Konzentration wirkungslos ist, in stärkerer die Hydratationsgeschwindigkeit verzögert<sup>29)</sup>.

Die quantitativen Beziehungen, welche zwischen den Konzentrationen der verwendeten Katalysatoren und ihren Wirkungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit bestehen, lassen sich zunächst dahin zusammenfassen, daß eine allerdings nur angenäherte Proportionalität stattfindet.

Um ein paar Versuchsergebnisse anzu führen, seien folgende erwähnt:

Tabelle I.  
Versuchsreihe mit Aluminiumchlorid

$\text{AlCl}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\% \text{L}$	$\% \text{U}$	$\vartheta$	Zimmer- temperatur
16°	16°	33°	4,00	2,03	55'
17°	14°	33°	5,88	3,03	45' 20°
16°	15°	33°	11,11	5,89	25' —

<sup>29)</sup> Diese Z. 1903, 44.

In der ersten Kolumne der vorstehenden Tabelle ist die Temperatur des verwendeten blauen Ultramarins, in der zweiten die der gebrauchten Lösung angegeben; es folgt dann die Wasserverwendung in %, der Prozentgehalt der Lösung, der Prozentgehalt des Ultramarins an dem positiven Katalysator; mit  $\vartheta$  ist die Hydratationszeit, in Minuten ausgedrückt, bezeichnet als Mittel mehrerer Beobachtungen; dieselbe wurde mit Hilfe der Vicatschen Nadel bestimmt; unter den Bemerkungen ist die Zimmertemperatur, falls sie die normale überschritt oder darunter blieb, notiert.

Auch für die Hydratationsreaktion der Ultramarine bestätigte sich die Regel<sup>30)</sup>, welche für die Gegenwart von zwei oder mehreren Katalysatoren Gültigkeit besitzt, nämlich daß ihre Wirkung teils additiv ist, teils die Katalysatoren sich gegenseitig abschwächen, in manchen Fällen so, daß Kompensation eintritt, und die schließliche Gesamtwirkung gleich Null ist, und endlich, daß sie sich in ihrer Wirkung über die Summierung hinaus steigern können.

Es ist demnach erwiesen, daß sich in den Ultramarinen, ebenso wie in den Portlandzementen „Hydraulite“ befinden. Ob auch bei ersteren die Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit parallel geht mit der Vergrößerung des Lösungsdruckes, muß noch weiteren Untersuchungen vorenthalten bleiben, erscheint aber auch hier nach den vorhandenen Analogien nicht nur bei dem Portlandzement, sondern auch bei den beiden Modifikationen des Calciumsulfats, dem Hemihydrat (Stuckgips) und der zweiten anhydridischen Modifikation (Estrichgips) sehr wahrscheinlich.

Die Hydratationsreaktion ist auch bei den Ultramarinen eine exothermische, wenn auch die damit verbundene Wärmeentwicklung gering ist. Nun ist allerdings beobachtet worden<sup>31)</sup>, daß Stoffe, welche sich in feinzerteiltem Zustande befinden und hydratische Eigenschaften besitzen, wie Siliziumdioxyd, nicht nur bei dem Benetzen mit Wasser, sondern auch mit ganz indifferenten Flüssigkeiten, wie Toluol, Chloroform, Pyridin, Nitrobenzol Wärmeentwicklung zeigen, welche nicht von chemischen Reaktionen herrühren kann. Indessen ist bei allen Hydratationsreaktionen die Wärmebildung viel zu bedeutend, wenn auch diese, wohl durch mechanische Ursachen hervorgerufene Wärme menge von dem Betrag der Hydratationswärme subtrahiert werden muß.

Nicht unerwähnt bleiben darf die schon

von Gmelin gemachte Beobachtung, welche geradezu charakteristisch für die Ultramarine ist, daß Natrium, welches sonst bei so vielen anderen Reaktionen mit gleicher Wirkung durch Kalium substituiert werden kann, hierbei durch letzteres nicht ersetzbar ist.

Durch Entziehung der „Farbe“ durch verdünnte Salzsäure bei nicht zu intensiver Behandlung werden die hydraulischen und erhärtenden Funktionen des Ultramarins nicht tangiert; auch dieselben Katalysatoren, wie Aluminiumchlorid, beschleunigen die Geschwindigkeit dieser Vorgänge. Daraus ist wohl zu schließen, daß nur der farbtragende Stoff im Ultramarin durch verdünnte Säuren zerstört wird, aber keine tiefgehende Konstitutionsänderung stattfindet.

Die Fähigkeit aber zur Hydratation und Erhärtung wird auch bei den Ultramarinen dadurch vermutlich hervorgerufen, daß bei dem Erhitzen während des Sinterungsprozesses eine verdünnte feste Lösung des Natriumoxyds mit den siliziumhaltigen Bestandteilen gebildet wird. Der für Stoffe im festen Aggregatzustande geringe Betrag der gegenseitigen Diffusionsfähigkeit wird durch Erhöhung der Temperatur während der Sinterungsperiode beträchtlich gesteigert. Aus diesem Umstande erklärt sich auch der geringe Wert der Hydratationsgeschwindigkeit, welcher auch bei Gegenwart intensiv wirkender Katalysatoren hinter den Portlandzementen mit großer Hydratationsgeschwindigkeit zurückbleibt.

Wenn nun damit auch die Grundlage zur Erklärung des Hydratations- und Erhärtungsvorganges gegeben ist, so bleibt doch der schwierigere Teil der Frage über die Konstitution des Ultramarins, die nach den Ursachen der Farbbildung und nach den Bedingungen, unter denen sie erfolgt, zu beantworten übrig. Dabei scheint mir nun folgender Gesichtspunkt eingehender Berücksichtigung wert. Jedenfalls doch kann eine reale, die Farbe hervorruhende oder tragende Verbindung, wenn sie überhaupt vorhanden ist, mit den zur Zeit zugänglichen, analytischen Mitteln nicht isoliert werden, ebensowenig wie es bei den gleich zu erwähnenden Salzen geschehen kann. Derartige Farbänderungen finden sich so häufig sowohl an anorganischen, wie an organischen Stoffen, auch schon bei gewöhnlicher Temperatur — bei letzteren vollziehen sie sich mit bedeutend größerer Geschwindigkeit —, daß man sich leicht darüber hinwegzusetzen gewöhnt hat. Um einige in die Augen fallende Beispiele an anorganischen Stoffen herauszugreifen, so färbt sich, ganz

<sup>30)</sup> Z. physikal. Chem. 37.

<sup>31)</sup> Z. physikal. Chem. 44, 637.

abgesehen von den Silberhaloiden Cuprochlorid unter dem Einfluß der Lichtstrahlen violett bis dunkelblau. Ebenso ist weißes Cuprobromid gegen Licht nicht widerstandsfähig; aber während es sich im diffusen Licht nur wenig verfärbt, wird es, den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt, blau. Mit dieser Farbvertiefung ist zugleich eine physikalisch-chemische Eigenschaftsänderung verbunden. Die Löslichkeit dieses Stoffes in einer verdünnten Chlornatrium- oder Natriumhyposulfatlösung hat sich um beträchtliches verringert<sup>32)</sup>; es könnte also als eine physikalische Modifikation des Cuprobromids angesehen werden; wie in ähnlicher Weise elementare Stoffe, wie Schwefel, Phosphor allotrope Formen bilden, welche in dem Grad ihres Lösungsdruckes gegen ein- und dasselbe Lösungsmittel divergieren.

Auch in diesen Fällen ist es noch nicht gelungen, die Ursachen der Farbänderung zu erkennen, jedenfalls weil die üblichen analytischen Methoden einen tieferen Einblick in die „Konstitution“ dieser Salze noch nicht gestatten. Diese Farbänderungen werden durch die Lichtwellen veranlaßt. In Verbindung mit diesen und durch Temperaturänderung werden ähnliche Vorgänge in Szene gesetzt. Es ist nachgewiesen, daß rotes Quecksilberjodid durch starkes Abkühlen an Intensität der Färbung verliert, obwohl keine chemische Konstitutionsänderung nachweisbar stattgefunden hat, auch die sonstigen Eigenschaften dieses Salzes keine Änderungen erfahren haben. Das umgekehrte Phänomen ist bei Oxyden, so bei Zinnoxyd, Bleioxyd, Zinndioxyd beobachtet worden. Bei Temperaturerhöhung findet hier eine allmäßliche Steigerung der Farbenintensität statt, obwohl chemische und physikalisch-chemische Eigenschaftsänderungen sich nicht haben erkennen lassen können<sup>33)</sup>. Zu diesen Phänomenen gehört auch, daß das „gebrannte“ Calciumsulfat, sowohl Stuck- wie Estrichgips, bei dem Erhitzen eine schwach bläuliche Färbung annimmt, welche er nach einiger Zeit wieder verliert.

Obwohl solche pyrochemische Farbänderungen, welche durch Temperaturerhöhung im Verein mit den bei ihr ausgehenden Strahlungen hervorgerufen werden, bei allen bei erhöhter Temperatur verlaufenden Vorgängen, besonders bei denen, welche sich bei der Darstellung der Ton- und Porzellanwaren usw. abspielen, in großer Zahl haben beobachtet werden können, so will es trotz-

dem selten gelingen, die Ursachen dieser Farbenänderung zu ergründen, da die sie verursachenden Stoffe in viel zu minimaler Anzahl vorhanden sind, als daß sie analytisch erkannt werden könnten.

Trotz der blendenden Farbintensität scheint mir bei den Ultramarinen ein ähnlicher Fall vorzuliegen, und die Aufmerksamkeit ist darauf zu richten, welchen Einfluß diese Strahlungen und ihre verschiedenen Grade auf die Farbbildung ausüben. In Verbindung mit dem vorher über die Hydratations- und Erhärtungsreaktion des Ultramarins Gesagtem scheint mir, dem heutigen Stande der Erkenntnis entsprechend, das wahrscheinlichste zu sein, daß auch der farbtragende Stoff — es soll unentschieden bleiben, ob bei der Farbbildung die Polysulfide des Schwefels oder eine andere Schwefelverbindung oder der Schwefel noch selbst, vielleicht in seiner blauen Modifikation in Betracht kommen — sich im Zustande der verdünnten festen Lösung mit den siliziumhaltigen Bestandteilen der Grundmasse befindet. So erklärt sich zwanglos trotz der jedenfalls sehr geringen Menge des farbtragenden Stoffes eben infolge der gegenseitigen, molekularen Durchdringung, wie sie den festen Lösungen eigentümlich ist, die schöne Gleichmäßigkeit in der Farbe des Ultramarins.

### Zur Schwefelbestimmung in Ölen, bituminösen Körpern, Kohlen und ähnlichen Substanzen.

Von Dr. EDMUND GRAEFE.

(Eingeg. d. 23. 3. 1904)

Zum Thema der Schwefelbestimmung in organischen Körpern ist in jüngster Zeit von verschiedenen Seiten das Wort ergriffen worden, so daß ich es für müßig erachten würde, zu dem so eingehend erörterten Gegenstand noch etwas zu sagen, wenn es sich nicht darum handelte, einer Methode Eingang in weitere Kreise zu verschaffen, die — obwohl bekannt — doch viel zu wenig gewürdigt wird, als sie ihrer Einfachheit und Exaktheit wegen verdient. Schon vor zwölf Jahren teilte Hempel in dieser Zeitschrift (1892, 393) unter dem Titel: „Über eine Methode der Schwefelbestimmung in Kohlen und organischen Körpern“, sein Verfahren mit, durch Verbrennen der schwefelhaltigen Körper in einer mit Sauerstoff gefüllten Glasflasche den Schwefel in schwefelige, resp. Schwefelsäure überzuführen, zu absorbieren und — wie üblich — als  $\text{BaSO}_4$  zu bestimmen. Ebenso hat er diesen Gang in seinen „Gasanalytischen Methoden“

<sup>32)</sup> Kf. meine Abhandlung: Über einige Reaktionen im direkten Lichte. Chem.-Ztg. 23, 53.

<sup>33)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33, 384.