

das Zinnchlorür, welches weitgehendere Reduktion bewirkt, auch diesbezüglich den Vorzug. Man kann es auch zur quantitativen Bestimmung kleiner Se-Mengen auf kolorimetrischem Wege gut verwenden.

Unter Umständen verwende ich beim qualitativen Nachweise folgendes einfaches und empfindliches Verfahren: Die selenigsäurehaltige Schwefelsäure wird in verd. Zustände mit einem KJ-Körnchen versetzt, das ausgeschiedene J mit überschüssigem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ aufgenommen, wobei das rote Se in fein suspendiertem und charakteristischem Zustande zurückbleibt, um jedoch nach kurzer Zeit infolge des $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_3$ -Überschusses in die zitronengelbe Schwefelverbindung (analog der durch H_2S gefällten) überzugehen. Man hat also doppelte Kontrolle, und etwa vorhandene N_2O_3 , As_2O_5 usw., welche ebenfalls J ausscheiden, stören nicht.

Bei sehr geringen Mengen oder in stark mißfarbigen Säuren ist es ratsam, das Se vorerst durch Elektrolyse an der Kathode zu konzentrieren und nach Auflösen in einem Tropfen Salpetersäure weiterzuprüfen.

Bei den äußerst zahlreichen quantitativen Bestimmungen, die ich im Verlaufe meiner Studien über das Se ausführen mußte, handelte es sich meistens um sehr kleine Mengen, in diesen Fällen war ich naturgemäß auf mañanalytische Methoden angewiesen, resp. ich mußte mir ein entsprechendes, rasch ausführbares Titrierverfahren zurechtlegen, bei welchem sämtlichen störenden Verunreinigungen, mit denen man es in Betriebsäuren zu tun hat (nitrose Verbindungen, As, Fe, SO_2 usw.), Rechnung getragen ist; denn bei den bisher bekannten meistens auf Reduktion, oft auch auf ganz hypothetischen Reaktionen beruhenden titrimetrischen Se-Bestimmungen ist dies kaum der Fall.

Das oxydimetrische Verfahren mittels Permanganat ist kurz folgendes: Die zu untersuchende Schwefelsäure — oder auch sonstiges Rohmaterial — wird im Wasserbade wiederholt mit starker Salpetersäure behandelt, bis vollständige Lösung des Se erfolgt, ohne jedoch bis zur Trockene oder beginnendem Abrauchen der Schwefelsäure einzudampfen, hierbei werden As, Fe, SO_2 organische Substanzen usw. vollständig, Se hingegen nur bis zu SeO_2 oxydiert. Außer letzterem sind also beim Verdünnen nunmehr niedrigere Stickoxyde vorhanden, welche vor der nun folgenden weiteren Oxydation von SeO_2 zu SeO_3 entfernt werden müssen, was sich durch einen gereinigten kräftigen Luftstrom, welchen man durch die heiße und wiederholt verd. Lösung bläst, insofern vollkommen bewerkstelligen läßt, daß ein Teil dieser niederen Stickoxyde ausgeblasen, der andere, größere, hingegen in HNO_3 übergeführt wird, welche aber in verdünntem Zustande die Titration mit Permanganat absolut nicht beeinflußt. Man titriert nun die verdünnte und mäßig warme, schwefelsalpetersaure Lösung mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ -n. Chämälönlösung und nimmt nach kurzer Zeit den Überschuß mit $\frac{1}{10}$ -n. Oxalsäure zurück (namhafter Überschuß der letzteren ist zu vermeiden). Die Oxydation von SeO_2 zu

SeO_3 erfolgt glatt und quantitativ, und das Verfahren kann in dieser Form als für SeO_2 spezifisch bezeichnet werden (was bei der Permanganatmethode Gooch und Clemens²⁸⁾ nicht der Fall ist). Im Vergleiche mit der CyK-Methode erhält man die befriedigendsten Resultate, und dieses Schnellverfahren verdient (sämtliche Operationen können im Verlaufe von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden ausgeführt sein) oft sogar den Vorzug gegenüber dieser gewichtsanalytischen Methode. Dem Schwefelsäurechemiker, der oft ganz kleine Mengen Se (und dies bei Anwesenheit vorher erwähnter Verunreinigungen) bestimmen muß, sei es wärmstens empfohlen. Von den zahlreichen Kontrollversuchen (auch durch die Herren Chemiker M. Schlesinger und E. Buchwald ausgeführt) diene als Beleg für die Brauchbarkeit dieses Titrierverfahrens, daß man beispielsweise in korrespondierenden Glover- und Gay-Lussacsäuren genau denselben Gesamtseengehalt findet, obwohl die beiden Säuren sowohl das Se selbst, als auch die begleitenden und störenden Verunreinigungen in grundverschiedenen Oxydationsstufen enthalten und im Originalzustande ganz bedeutende Unterschiede im Permanganatverbrauche aufweisen würden. Bei Anwesenheit von Te ist das Verfahren insofern unbrauchbar, daß man nur die Summe der beiden Elemente bestimmen kann (auch scheidet sich ein Teil durch die Behandlung mit HNO_3 als unlösliches TeO_2 ab); in diesem Falle ist eine Abänderung nötig.

Brassó, am 7. April 1906.

Studien über das Knappsche Borultramarin.

Von JOSEF HOFFMANN.

(Eingeg. d. 26./3. 1906.)

Dr. Knapp in Braunschweig beschrieb eine Blaufärbung bei Borglas, welche Erscheinung gelegentlich einer Untersuchung über Gelbfärbung von Gläsern durch Schwefelnatrium im allgemeinen beobachtet wurde¹⁾.

Auf Anregung des Herrn Prof. Storch an der technischen Hochschule in Prag habe ich es unternommen, diese Erscheinung, welche Knapp zur Annahme veranlaßte, daß es sich um die Bildung eines ultramarinähnlichen Körpers handle, näher zu studieren, die Bedingungen ihres Zustandekommens zu ermitteln, und durch die Untersuchung der einzelnen Produkte Aufklärung über die Natur der die Blaufärbung bedingenden Verbindung bzw. die Ursache der Blaufärbung zu gewinnen.

Erhitzt man in einem Porzellantiegel entwässerten Borax über der Gebläseflamme zum Schmelzen und trägt in das klare Boraxglas Schwefelnatrium ein, so färbt sich der Schmelzfluß gelb, bei größeren Sulfidmengen braun oder schwärzlichbraun. Setzt man die Erhitzung am Gebläse fort, so wird die Farbe des Schmelzflusses lichter, und

²⁸⁾ Z. anorg. Chem. 9, 360 (1895).

¹⁾ Dingl. Journ. 233, 479—480 (1879).

endlich entfärbt sich derselbe vollständig. Es verhält sich sonach das Boraxglas analog wie ein Silikatglas.

Setzt man jedoch zu einem gelb oder braun gefärbten Boraxglase Borsäure zu, so tritt, was K n a p p schon beobachtet hat, nachdem das Aufschäumen der Masse beendet ist, bei Zusatz von geringen Mengen Borsäure zunächst nur eine Veränderung der Färbung des Glasflusses in ein dunkleres Braungelb bis Schmutzigbraun auf, bei einem Zusatze größerer Mengen von Borsäure aber färbt sich der Glasfluß, der gleichzeitig zähflüssig zu werden beginnt, mehr weniger rein blau.

Je nach dem Mengenverhältnisse, in welchem das Schwefelnatrium einerseits und die Borsäure andererseits dem Borglase zugesetzt werden, ist diese Blaufärbung bald heller, bei geringem Natriumsulfidzusatz, bald tief dunkelblau und in dickeren Schichten bis undurchsichtig, fast schwarz erscheinend, während bei gewissen geringen Zusätzen von Borsäure zu einem durch Schwefelnatrium gelb gefärbten Boraxglase wohl noch die Mischfarbe von Gelb und Blau, ein deutliches Grün auftritt.

Für die Gewinnung eines tiefblauen Borultramars wurden die Mischungsverhältnisse

Borax	3,6 g
Borsäure	1,5 „
Natriumsulfid	0,9 „

bewährt gefunden.

Glasflüsse, welche eine geringere als die angegebene Borsäuremenge auf das gleiche Mischungsverhältnis von Borax und Schwefelnatrium enthalten, oder solche in denen der Schwefelnatriumgehalt über die Grenzen des angeführten Verhältnisses sich erhebt, zeigen eine grüne oder ins Braune ziehende Färbung, die sich jedoch auf Zusatz von Borsäure wieder in ein reines Blau überführen läßt. Bei Anwendung eines Natriumpolysulfides in gleichem Mengenverhältnisse ist keine wesentliche Verschiedenheit der Farbennuancen der Schmelze bemerkbar.

Erhitzt man blaue oder grüne Borultramarine bei hohen Temperaturen anhaltend, so brennt zunächst sichtbar ein Teil des enthaltenen Schwefels ab, wobei sie sich beständig lichten und schließlich vollkommen farblos werden.

Schwefel als solcher liefert bei Einführung in eine Borax-Borsäureschmelze gleichfalls eine deutlich blau gefärbte Schmelze von gleichem Verhalten wie die mit Schwefelnatrium erhaltene. Bei dem Umstande, daß der Schwefel beim Eintragen in die glühende Schmelze jedoch zum Teile abbrennt, war es nicht möglich, eine Bestimmung des für die Erzielung einer satt tiefblauen Schmelze erforderlichen Mengenverhältnisses auszuführen.

An Stelle der Natriumverbindungen lassen sich auch die korrespondierenden Kaliumverbindungen verwenden; man erhält hierbei gleichfalls blaugefärbte Schmelzflüsse.

Versuche, durch Zusammenschmelzen von Borsäureanhydrid und Schwefelnatrium allein eine blaue Schmelze zu erhalten, lieferten, wie vorausszusehen war, gleichfalls ein positives Resultat, doch bedarf es hierzu eines großen Überschusses von Borsäureanhydrid, und haben quantitative Versuche er-

geben, daß ein günstigstes Verhältnis das von 2 g Natriumsulfid zu 17 g Borsäureanhydrid ist.

Versuche, die blaue Borschmelze nur aus Borsäure und Schwefel zu erhalten, fielen, wie die Versuche, das blaue Produkt aus Borax und Schwefel allein zu gewinnen, negativ aus.

Dagegen kann man aus einer durch Schwefel gelb gefärbten Boraxschmelze durch Zusatz von P_2O_5 einen blauen Glasfluß herstellen, und ebenso gelingt dies durch Zusatz von Alaun²⁾; in letzterem Falle wurden bei Einhaltung der eben angeführten Gewichtsverhältnisse 1,6 g Alaun verwendet. Versetzt man eine durch Schwefel oder Schwefelnatrium gelb gefärbte Boraxschmelze mit einigen Tropfen Schwefelsäure und erhitzt, so sieht man die Probe sich stellenweise tiefblau färben. Ein Säureüberschuß wandelt in wenigen Augenblicken die blaue Masse in eine weiße glasige Schmelze um. Ähnlich wirken Schwefelsäureanhydridkriställchen.

Analog färbt Salzsäure eine durch Schwefel oder Schwefelnatrium gelb gefärbte Boraxschmelze tiefblau.

Am besten gelingt der Versuch beim Ansäuern der Boraxmasse mit HCl und nachträglichem Einführen von Natriumsulfid, doch erhält man auch bei nachträglicher Zutat von HCl bei einer gelb gefärbten Boraxmasse dasselbe Resultat.

Das durch Salzsäure bzw. Schwefelsäure erzeugte blaue Borglas wird bei weiterem Erhitzen viel rascher farblos als das auf gewöhnliche Weise erhaltene Borultramarin.

Leitet man in eine Natriumtriboratlösung³⁾ Schwefelwasserstoff ein, so erhält man beim Eindampfen eine schaumige Masse, die beim Aus-schmelzen blau gefärbt wird.

Ähnlich gefärbte Schmelzen, wie die bisher angeführten, erzielt man aus dem Phosphorsalze unter Anwendung von Schwefelnatrium bzw. elementarem S und Borsäure.

Ein in eine Phosphorsalzsäureschmelze hineingeworfener Kristall von Schwefelnatrium nimmt am Rande manchmal eine lichtblaue Färbung an, die beim Abkühlen wieder verschwindet. Borsäure erzeugt eine bleibende himmelblaue Färbung im gesamten Schmelzflusse. Besser gelingt der Versuch,

²⁾ Schmilzt man grünes Tonerdeultramarin mit Borsäure zusammen, so wird es bekanntlich blau. Grünes oder blaues Ultramarin, in eine Boraxschmelze eingeführt, erzeugte nach meinen Versuchen eine bräunlichgelbe bis rötlichgelbe Masse, die auf Borsäurebeigabe lichtblau gefärbt wurde. Löst man die erhaltene Schmelze in Wasser, so verbleibt ein farbloser Rückstand, während alle anderen Bestandteile des Glases ohne Färbung in Lösung gehen. Beim Kochen der Schmelze mit Wasser war Schwefelwasserstoffentwicklung wahrzunehmen. Daß blaues Kieselultramarin in Boraxschmelze eine Zersetzung erleidet, scheint unbekannt zu sein, zumal in D a m m e r s Handbuch III, 205 (Tabelle) angegeben ist, daß grüne und blaue Ultramarine in Boraxschmelzen bei hohen Temperaturen keine Veränderung zeigen, dagegen violette hellblau gefärbt werden. Zu den Versuchen verwendete ich blaue Ultramarine aus der Sammlung der Staatsreal-schule in Elbogen, ein grünes Ultramarin von der Firma E. Merck in Darmstadt.

³⁾ 23,08% Na_2O , 76,92% B_2O_3 .

wenn Borsäure und Schwefelnatrium gleichzeitig in die Phosphorsalzschnmelze eingetragen werden.

Versuche, das Natriumsulfid durch andere Sulfide zu vertreten, gaben bei Anwendung von Borax und Borsäure bei Calcium-, Baryum- und Strontiumsulfid positive Resultate. Die erzeugten Gläser waren aber nie so tiefblau gefärbt wie jene, die bei Verwendung von Alkalisulfiden erhalten werden konnten. Überdies unterscheiden sich die Sulfide der alkalischen Erden von den Alkalisulfiden dadurch, daß sie bei Verwendung von Borsäure allein keine homogenblauen Gläser erzielen. Die Bildung schwer schmelzbarer Borate dürfte die Entstehung einer homogenen Färbung hindern.

Es lag nahe, die Versuche auf die dem Schwefel nahestehenden Elemente Selen und Tellur auszu dehnen.

Substituiert man bei den Versuchen den Schwefel durch Selen⁴⁾, so erhält man bei Verwendung von Borax zunächst eine licht rosa gefärbte Schmelze; bei Zusatz von weiteren Selenmengen färbt sich der Fluß braun und wird endlich mißfarbig, erkaltet erscheint er rotbraun. Borsäure überführt das Produkt in eine scharlachrote Schmelze.

Wesentlich anders verhält sich dagegen das Selen in reiner Phosphorsalzschnmelze; dasselbe verteilt sich in derselben und erteilt ihr eine graue, graphitähnliche Färbung, welche auf Zusatz von Borsäure keine wesentliche Änderung erfährt.

Wird Tellur in geschmolzenen Borax eingeführt, so tritt keine charakteristische Färbung der Schmelze auf. Das Tellur wird von dem Schmelzflusse nur sehr spärlich gelöst und bildet in dem Flusse einen Regulus, um welchen herum die Schmelze eine leichte Gelbfärbung zeigt.

Dagegen färbt Tellurnatrium eine Boraxschmelze je nach der Menge des Zusatzes gelb, braun bis schwarz, Borsäure verfärbt den Schmelzfluß mißfarbig, nach dem Erkalten erscheint er braun.

Phosphorsalz und Tellurnatrium liefern ein rotbraunes Glas, das auf Borsäurezusatz bernsteingelb gefärbt wird.

Nach diesen empirischen Versuchen wurde zur Analyse und zum Studium der Eigenschaften des Borultramarins geschritten.

Gegenüber den atmosphärischen Einflüssen scheint das blaue Borultramarin ziemlich widerstandsfähig zu sein. Ich bin im Besitze von Proben, die weit über ein Jahr alt sind, die ihre Farbe erhalten, jedoch einen Teil ihres Glanzes eingebüßt haben. Gläser aus chemisch reinem Material halten sich besser, als jene aus unreinem. Möglicherweise liegt der Grund, daß Borultramarine beim Liegen

4) Kieselsäuretonerdeultramarine, bei welchen an Stelle des S Selen oder Tellur eingeführt wurden, sind von *Leykauf* (W. J. 1876, 555) hergestellt worden. Auch *Guimet* (A. ch. ph. [5] 13, 102; Dingl. Journ. 221, 222, sowie *Plicque* (Bil. soc. chim. 28, 518 [1877]) und *D. Morel* (Bil. soc. chim. 28, 522 [1878]) beschäftigten sich mit diesen Ultramarinen. Ihre Farben ähneln sehr den durch die genannten Elemente gefärbten Borgläsern. Selenultramarine sind braun und purpurrot, Tellurultramarine gelb bis grün.

den Glanz zum Teil verlieren, auch darin, daß die glasige Masse allmählich kristallinische Struktur bekommt.

Die Proben haben in glasigem Zustande bei läufig die Härte 5 der Mohs'schen Skala. Das Pulver eines dunkelblauen Produktes ist hellblau gefärbt. Blaue Borultramarine sind nur schwer in Wasser löslich, die Lösung selbst ist farblos und reagiert alkalisch. — Verdünnte Salzsäure löst die Probe schon in der Kälte auf, entwickelt beim Kochen Schwefelwasserstoff in reichlichen Mengen. — Während des Auflösungs Vorgangs im Wasser ist selbst beim Kochen kein Schwefelwasserstoffgeruch bemerkbar, jedoch kann H_2S mit Bleipapier in Spuren nachgewiesen werden. Die blauen Borate hinterlassen einen in Wasser unlöslichen Rückstand, der sich der Hauptsache nach als Kieselsäure erweist. Außerdem wurden nachgewiesen: Na_2O , B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SO_2 und SO_3 . Das Sulfid des Ultramarins läßt sich mittels Zinksulfats als Zinksulfid ausfällen, der hierbei erhaltene Niederschlag gibt bei Zersetzung mittels Salzsäure, der im Ultramarin enthaltenen Schwefelmengen keine entsprechende Schwefelwasserstoffreaktion. Das Filtrat dieses Niederschlags zeigt auf HCl-Zusatz keine S-Abscheidung, demzufolge Thiosulfate im Borultramarin ausgeschlossen erscheinen. Auch beim Kochen mit $AgNO_3$ ergibt sich keine Andeutung einer Sulfidbildung. Analog verhält sich die Lösung gegen $CuSO_4$. Dagegen entwickelt das Filtrat mit Zn und HCl versetzt Schwefelwasserstoff, der mit alkalischer Bleilösung nachweisbar ist. Mithin könnte aus dieser qualitativen Untersuchung der Schluß gezogen werden, daß die Probe thiosulfatfrei ist, jedoch ein Sulfid bzw. Sulfid enthalte. Man kann mit Hilfe von Borax und Borsäure, auch mittels Natriumthiosulfat, Borultramarine erzeugen, doch enthält das erhaltene Produkt niemals eine Spur Thiosulfat, da sich dieses bei der zur Borultramarinbildung erforderlichen Temperatur in Sulfid und Sulfat zersetzt.

Die Sulfidmenge des Borultramarins ist, nach der qualitativen Analyse zu schließen, in schwarzen Boraten größer als in durchsichtigen, blauen Gläsern. Der schwefeligen Säure, sowie der vorhandenen Schwefelsäure ist zunächst kein zu großer Wert beizumessen, da sie sich naturgemäß als Oxydationsprodukte einer sulfidischen Schmelze beim Glühen an der Luft bilden müssen.

Eine vorgenommene quantitative Analyse⁵⁾ ergab folgende Werte:

1,07%	Gesamtschwefel,
1,38%	SiO_2 ,
1,49%	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$,
25,81%	Na_2O ,
70,30%	B_2O_3 .

5) Bei dieser Analyse wurde der Gesamtschwefel nach erfolgter Oxydation mittels K_2CO_3 und KNO_3 als $BaSO_4$ bestimmt, das Natrium nach Vertreiben der SiO_2 und der B_2O_3 mittels HF und H_2SO_4 im Rückstand als Na_2SO_4 bestimmt, zur Ermittlung des Borsäuregehalts wurde nach Abscheidung der SiO_2 mittels NH_4Cl , und nach Ent-

Die Kieselsäure und auch zum Teil das Fe_2O_3 + Al_2O_3 stammen aus dem Tiegel.

Vergleicht man die prozentische Zusammensetzung des wasserfreien Borax mit den gefundenen Analysenzahlen, so erklärt sich daraus die Unmöglichkeit, die blaue Borschmelze nur aus Borax herzustellen.

Borax :

30,70% Na_2O , 69,30% B_2O_3 .

Schmelze :

25,81% Na_2O , 70,30% B_2O_3 .

Da die Schmelze sich wasserfrei erwies, so entsteht die Frage, ob Wasser bei der Bildung des Ultramarins überhaupt eine Rolle spielt. Um diese Frage beantworten zu können, wurde wasserfreies Material, entwässelter Borax, Borsäureanhydrid, sowie Natriumsulfid, das im Kohlensäurestrom bei einer Temperatur von 120° getrocknet wurde, in nachstehenden Gewichtsmengen verwendet⁶⁾:

0,9 Na_2S_3 entwässert
67,67 Borax „
24,70 B_2O_3 „

Die Darstellung mit wasserfreiem Material gelingt ohne weiteres, wasserfreies Material verdient sogar den Vorzug, da der Prozeß in kürzester Zeit beendet ist, und das Aufschäumen der Masse in

fernung der Ammoniumsalze mittels reiner KOH, mit HCl unter Anwendung von Methylorange neutral titriert und die freie B_2O_3 unter Zusatz von Glycerin bei Anwendung von Phenolphthalein bestimmt.

Belege für die Analyse :

Einwage 0,4995		
	0,0157 BaSO_4 ;	1,07% SO_3 ,
Einwage 0,5636		
	0,0078 SiO_2 ;	1,38% SiO_2 ,
	0,0084 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	1,49% Al_2O_3 + Fe_2O_3 .
Einwage 0,6407		
	0,3787 Na_2SO_4 ;	25,80% Na_2O ,
Einwage 0,9832		
	20,35 cem KOH	
	(J 0,9705);	70,30% B_2O_3 .

⁶⁾ Werden geringe Gewichtsmengen vorstehendem Verhältnisse angepaßt, so empfiehlt es sich, des Abbrennens des Sulfids wegen, die Gewichtsmenge desselben etwas zu vergrößern.

Da die feine Pulverisierung des glasigen Borax, wie sie zur Herstellung des Borultramarins erforderlich ist, der Zähigkeit des Materials wegen eine unangenehme Arbeit ist, untersuchte ich, bei welchen Temperaturen der Borax wasserfrei wird. Flammentemperaturen, die Zn anschmelzen, genügen nicht, um Borax völlig wasserfrei zu machen. Temperaturen, die Borsäureanhydrid flüssig machen, erzeugen aber aus dem monoklinen Borax krümelige Massen, die sich einfach brechend erweisen, welche aus amorphen Partikeln bestehen, die wasserfrei sind. Steigert man die Temperatur bis zum völligen Anschmelzen, das bei 880° erfolgen soll, so ergibt sich hierbei kein Gewichtsverlust. Zweckmäßig erschien es, um leicht pulverisierbaren, nicht glasigen Borax herzustellen, die Boraxmasse bei 100° vorzutrocknen, wobei bereits 5–6 aq entweichen, die Masse zu pulvern, sie längere Zeit der Temperatur der Borsäureanhydridschmelze auszusetzen. Der entwässerte Borax zieht an der Luft wieder Wasser an und muß daher in gut schließenden Glasflaschen aufbewahrt werden.

Wegfall kommt. H_2O spielt daher bei der Ultramarinbildung keine Rolle.

Es ist beim Versuche keinesfalls nötig, daß die Borsäure nachträglich in die sulfidische Boraxschmelze eingetragen werde; mengt man die zur Herstellung des Borultramarins erforderlichen Substanzen innigst in gepulverter Form, erhitzt die Masse am Gebläse, so wird das bekannte Resultat erzielt.

Zur Herstellung von blauen Ultramarinen genügen auch niedrigere Temperaturen, als sie ein Gebläse liefert, bei Anwendung eines Teclubrenners wird genügend Wärme hierfür erzeugt; bei niederen Temperaturen wirkt ein Verrühren günstig, da es das Vermengen der Masse in halbflüssigem Zustande unterstützt.

Die niedrigste Temperatur, bei welcher sich die Blaufärbung beim Borate noch bildet, ist die Schmelztemperatur des CaCl_2 . (Allgemein bei 720° angenommen.)

Schmilzt man Borax, Borsäureanhydrid und Schwefelnatrium bei Temperaturen unter 700° zusammen, so resultiert kein blaues Borultramarin, da das Sulfid verbrennt, bevor das Borat genügend in Fluß gerät⁷⁾.

Luft- bzw. Sauerstoffzufuhr beim Erhitzen des Borultramarins führen zur früheren Entfärbung. Auch anhaltendes Glühen im Wasserstoffstrome bewirkt völlige Entfärbung des blauen Glases, die höchst erzielbaren Gebläsetemperaturen eines Sievertschen Benzingebläses entfärben es in kürzerer Zeit, gewöhnlichen Kieselsäureaufschlüssen mit Kalium-Natriumcarbonat widersteht die Farbe des Borultramarins.

Dampft man die wässrige Lösung eines tiefblauen Ultramarins zur Trockene ein, so entsteht beim Anschmelzen der Masse neuerlich ein blaues Produkt, das gelichtet erscheint. Nach wiederholter Lösung, Eindampfung und Ausschmelzen der Massen kann eine Entfärbung wahrgenommen werden.

Da Kieselsäure in der Substanz enthalten ist, und Körper der dritten Gruppe in der Schmelze nachgewiesen wurden, so wäre es erwünscht, diese zu eliminieren, da man sonst an eine künstliche Bildung von Sodalith, Nosean, Hauyn⁸⁾ oder Lazurit in der Boraxschmelze glauben könnte, da diese Mineralien zum Teil selbst blau gefärbt sind oder unter besonderen Umständen Blaufärbung annehmen können. Deswegen wurde chemisch reines Material im Platintiegel verschmolzen, welche Untersuchung

⁷⁾ Die Muffelöfen, in welchen die Probe mit günstigen Resultaten erzielt wurde, hatten eine Temperatur zwischen 800 – 1000° (mit Segerkegel gemessen). Die Brenndauer der Muffeln variierte zwischen 10–15 Minuten. Vorheriges Anwärmen des Tiegels erwies sich unzweckmäßig, da sonst der S abbrannte, ehe die Schmelze in Fluß geriet.

⁸⁾ Bekanntlich können kristallisierte Silikate künstlich in Boraxschmelzen gewonnen werden. Hauyn gibt nach D r e s e l mit S erhitzt eine blaue Färbung zu erkennen. Sodalith, Nosean und Hauyn sind bekanntlich Doppelsilikate, ersterer ist vorwiegend ein Natriumaluminiumsilikat mit NaCl verbunden, Nosean ein Natriumaluminiumsilikat mit Na_2SO_4 , Hauyn ein Natrium-Kaliumsilikat in Verbindung mit CaSO_4 . Fe_2O_3 kann in dieser Mineralgruppe substituierend für Al_2O_3 auftreten.

durch ihr positives Resultat den Beweis lieferte, daß weder Körper der dritten Gruppe, noch Kieselsäure zur Erzeugung von Borultramarin nötig sind. Die Auflösung derartiger kieselsäurefreier blauer Ultramarine geht ohne Hinterlassung jeglichen Rückstandes vor sich.

Daß die Färbung des Borultramarsulfidischer Natur ist, geht aus vergleichenden Analysen von Borgläsern hervor, welche durch Erhitzen in farblose Gläser umgewandelt wurden. Drei Tiegel, die mit der gleichen Mischung beschickt waren, wurden verschieden lang geglüht, die erste Schmelze wurde im Momente der tiefblauen Färbung unterbrochen, die zweite ca. $\frac{3}{4}$ Stunden erhitzt, bis sie lichtblau wurde, die dritte 2 Stunden geglüht, bis zur vollständigen Entfärbung. Die entstandenen Produkte wurden in Bezug auf den S-Gehalt analysiert:

Schmelze I	Schmelze II	Schmelze III
0,52% S	0,13% S	0% S

Aus diesen Analysen ersieht man, daß der Sulfidschwefel in den ersten Phasen des Schmelzflusses am meisten vorhanden ist, dieser sich im Laufe des Glühprozesses vermindert, bis er im farblosen Glase nicht mehr nachzuweisen ist.

Wiewohl im allgemeinen angenommen wird, daß die Färbung bei den gewöhnlichen Tonerdekieselsäureultramارين sulfidischer Natur ist, so nimmt H. Blackmore entgegen der allgemeinen Ansicht an, daß sie einem niederen Aluminiumoxyde zuzuschreiben sei, das er durch Reduktion des Al_2O_3 mit C_2H_2 bekam⁹⁾. Die allgemein herrschende Theorie über Tonerdeultramarine fände im Borultramarin, dessen Färbung sulfidischer Natur ist, eine Stütze.

Löst man grünes Ultramarin in Wasser, so hat bereits die Lösung eine gelblichgrüne Färbung, beim Kochen derselben kann mittels Pb-Papier H_2S -Reaktion deutlich erhalten werden, auf Salzsäurezusatz entsteht eine von abgeschiedenem Schwefel herrührende Trübung; auch beim Kochen der wässrigen Lösung, sowie Verdünnung mit Wasser zeigt sich dieselbe. Grüne Borgläser enthalten offenbar Na_2S , das durch Nitroprussidnatrium deutlich nachweisbar ist, und zeigen überdies nach vorgenommenen quantitativen Versuchen einen größeren S-Gehalt als die blauen Ultramarine.

Zur mikroskopischen Untersuchung des Borultramarsulfids wurde das Material gewöhnlich in Form dünnster Fäden verwendet, nur ausnahmsweise wurden Dünnschliffe unter Anwendung indifferenten Öle hergestellt.

Grüne Gläser zeigen bei achthundertfacher Vergrößerung (Occ. II. Obj. 8a R.M.) eine gelbgrüne Grundmasse, mit zahlreichen Hohlräumen durchsetzt, die beim Abblenden farblos erscheinen. Blaue Ultramarine haben eine bläuliche Grundmasse mit weniger zahlreichen Hohlräumen durchsetzt.

Meine Beobachtungen stimmen nicht mit den von Knapp gemachten überein, welcher das schwarze Glas als farblos bezeichnet, das von einem fein verteilten trübenden Körper durchsetzt sei, der tiefschwarze Farbe habe und bei auffallendem Licht

fahles Aussehen mit metallischem Glanze zeige. Offenbar ließ sich Knapp durch die Gaseinschlüsse der Hohlräume, die ich oben erwähnte, täuschen. Von mir untersuchte schwarze Gläser waren, unter dem Mikroskope betrachtet, homogen, meist blaugefärbte Gläser, die sich in polarisiertem Lichte bei aller Kristalleinschlüsse erwiesen.

Auf Grund der Knappschen Beobachtungen, daß blaues Borglas bei fortgesetztem Schmelzen in der Weißglut nochmals schwarz werde, eine Erscheinung, die ich niemals beobachtet habe, weist Guckelberg in seiner Abhandlung¹⁰⁾ auf den eigenartigen Zusammenhang des Borglases mit geschmolzenen Ultramarinmassen hin, die in solchem Zustande keinen Farbstoff mehr darstellen. Guckelberg beschreibt das blaue Borglas als farbloses, mit zahlreichen Bläschen ausgestattetes, in deren Hohlräumen ein feiner schwarzer Körper abgelagert sei, den er spiegelnd fand. Diese Erscheinung erweckte sein besonderes Interesse, da ihm diese gemachten Beobachtungen analog erschienen mit den von Zirkel und Vogelsang beobachteten Mikrostrukturen des Noseans und Hauyns einerseits und des Avanturins und analoger Gläser andererseits. Die von mir beobachteten schwarzen Gläser zeigten niemals Einschlüsse in den Gasblasen, und niemals konnte ich eine Analogie mit Nosean, Hauyn oder Lazurstein finden. Infolgedessen läßt sich die Färbung des Borultramarsulfids nicht ohne weiteres auf optischer Grundlage erklären.

Wiewohl blauer und schwarzer S in der Literatur¹¹⁾ beschrieben ist, so können die Angaben

¹⁰⁾ Liebig's Ann. 1882, 213.

¹¹⁾ Den Wöhlerschen blauen S erhält man beim Fällen einer $FeCl_3$ -Lösung mit H_2S -Wasser. Nach gemachten Erfahrungen wäre hinzuzufügen, daß die Fällung nur dann gelingt, wenn das H_2S -Wasser einigermaßen konzentriert ist, und im Überschuß beigegeben wird. Bei Einleitung eines sehr raschen H_2S -Stromes in die Eisenchloridlösung fällt nur gewöhnlicher Schwefel. Bisher ist niemals der Beweis geführt worden, daß die entstandene, rasch vergängliche blaue Färbung von S herrührt. Die Färbung, die nur wenige Sekunden in ursprünglicher, tieferer Nuance besteht und sodann unter Abscheidung von S lichter wird, um schließlich vollkommen zu verschwinden, könnte auch einer unbeständigen Eisenverbindung zukommen, da Fe bekanntlich die Tendenz zeigt, in gewissen Verbindungen mit blauer Farbe aufzutreten. Rhodankalium nimmt beim Erhitzen in der Rotglut eine blaue Farbe an, welche beim Abkühlen wieder verschwindet, welche Nöllner, dem durch Dissoziation ausgeschiedenen blauen S zuschreibt. (Michaelis I, 544.)

Beim Studium von Färbungen von Phosphorsalzsäuremelzen beobachtete ich, daß diese durch Sulfide blau gefärbt werden können, ihre Farbe aber nur bei bestimmten Temperaturen entsteht. Entwässert man in einem Porzellantiegel Phosphorsalz, trägt Na_2S und P_2O_5 ein, so kann bei einem bestimmten Verhältnisse der Substanzen, das sich der Flüchtigkeit des P_2O_5 wegen nicht zahlenmäßig feststellen läßt, die Schmelze bei einer Temperatur von ca. 900° eine schöne himmelblaue bis indigoblaue Färbung erlangen, die beim Abkühlen beständig leichter wird und schließlich vollständig verschwindet. Neuerliches Erhitzen wiederholt diese Erscheinung. Dieser Versuch hat gewisse Ähnlichkeit mit der Farbenveränderung des Sulfocyan-

⁹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 16, 219—223 (1897). Z. anorg. Chem. 20, 155 (0000).

von Wöhler, Magnus, Knapp usw. nicht ohne weiteres bestätigt werden, und ist die Existenz dieser Modifikation unbewiesen, überdies läßt sich S als solcher aus Borultramarin durch kein für den S sonst übliches Lösungsmittel extrahieren, außerdem widersprüche auch zum Teil die relativ bedeutende Feuerbeständigkeit der Annahme, daß elementarer S das färbende Prinzip im Borultramarin sei.

Da die Ansicht herrscht, daß zur Herstellung des blauen und grünen Tonerdeultramarins Luft unumgänglich notwendig sei, so wurden Versuche angestellt, ob diese auch zur Herstellung des blauen Borultramarins erforderlich wäre. Nach vorgenommenen Experimenten ergab sich, daß man in der Reduktionsflamme mit Hilfe von Borax, Na_2S und Borsäure blaue Perlen erzeugen könne, während die Oxydationsflamme diese entfärbte. Die zur Gewinnung des blauen Borultramarins erforderlichen wasserfreien Substanzen ergeben unter Zuleitung von Kohlensäure sowie Stickstoff bzw. in evakuierten Glasröhren, auf die zur Ultramarinbildung erforderliche Temperatur erhitzt, ein tiefblaues Produkt. Mithin ist zur Bildung des blauen Ultramarins die Gegenwart von Luft nicht erforderlich.

Leitet man über ein Gemisch von entwässertem Borax und Borsäureanhydrid, im Verhältnisse gemischt, wie es zur Herstellung des Ultramarins verwendet wurde, getrocknetes Schwefelwasserstoffgas bzw. Schwefelkohlenstoff in kontinuierlichem Strome, so zeigt sich beim Erhitzen der Schmelze eine herrliche azurblaue Färbung, die mit der Dauer der Glühoperation dunkle und gleichfarbige Gläser erzielen läßt, wie bei der Synthese auf bekannte Art.

Die Lösung der Gläser im Wasser, die im Schwefelkohlenstoffe hergestellt werden, gelingt nur zum Teile, fein verteilter S ist in der Lösung suspendiert; die Farbe dieser blauen Gläser ist in diesem Falle häufig gelblichgrün. Beim Filtrieren der Lösung hinterbleibt im Filter Kohle und Schwefel. Bei Borultramارين, die in Schwefelwasserstoff hergestellt werden, fehlen im allgemeinen unlösliche Rückstände. Schwefelsäure fand sich nie in größeren Mengen vor, mithin dürfte dieser keine Rolle bei der Ultramarinbildung zukommen.

Um der Frage über die färbende Verbindung im Ultramarin näher zu treten, mögen die Gruppen Na_2O und B_2O_3 genauer ins Auge gefaßt werden. Bei einer Substitution des O durch S entstünde aus dem Na_2O das Na_2S , aus dem B_2O_3 das B_2S_3 . Dem Na_2S ist eine Blaufärbung kaum zuzuschreiben, da dieses, für sich in Boraxschmelzen eingeführt, keine Blaufärbung bewirkt. Wäre eine Substitution des O in B_2O_3 anzunehmen, so könnte B_2S_3 in Boraxschmelzen eingeführt, eine dem Borultramarin analoge Färbung hervorrufen. Bei jeder Substitution des O im Borate durch S wäre eine Erklärung gegeben, warum

kaliums, dessen Blau in der Rotglut erscheint, beim Abkühlen wieder verschwindet.

Knapp glaubt an die Existenz einer schwarzen S-Modifikation, die Schmelzen wie Cyankalium, NaCl usw. blau zu färben vermöge. Allein die in der Literatur beschriebenen Methoden zur Erzeugung des schwarzen S gestatten nicht, die angegebene Form zu fassen.

trotz des Luftabschlusses die Oxydationsprodukte des S im Ultramarin sich vorfinden. Die Sulfitreaction¹²⁾ wäre eine mit der Substituierung des O des Borates durch S parallel laufende Nebenreaktion.

Schmilzt man B_2S_3 mit Na_2O zusammen, so erhält man je nach den Mengenverhältnissen, eine rötlichbraune bis schwärzliche Masse.

Ein ähnliches Produkt erhält man beim Erhitzen von B_2S_3 ¹³⁾ mit elementarem Natrium in evakuierten Röhren, wobei sich gleichzeitig weiße Sublimat an den kälteren Enden des Rohres bilden. Führt man B_2S_3 in eine entwässerte Boraxschmelze bei Abhaltung des Luftsauerstoffes ein, so färbt sich bei geringen Zugaben die Schmelze orange, fügt man so viel B_2S_3 hinzu, bis die Zusammensetzung des Triborates erreicht ist, so entsteht eine schwärzliche Masse.

Daher könnte man annehmen, daß beim blauen Borultramarin nur eine teilweise Substitution des O der Säure erfolgt sei. Diese Annahme wäre mit den Ansichten von Dollfus und Goppelsröder in Einklang zu bringen, die es für wahrscheinlich halten, daß Kieselsäuretonerdeultramarine Tonerde-

¹²⁾ Nur die Annahme, daß Natriumsulfid das im entwässerten Zustande unter Luftabschluß bei Temperaturen etwas über 450° nach der Gleichung $4 \text{ Na}_2\text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{S} + 3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ zerlegt wird, in eine Boraxschmelze eingeführt, resistenter wäre, würde die Sulfitreaction von Borultramارين, die im getrockneten Schwefelwasserstoffstrome hergestellt wurden, erklären. Im Gegenfalle müßte angenommen werden, daß das im blauen Borultramarine enthaltene Sulfid nicht nach den allgemein üblichen Methoden völlig ausfällbar wäre.

¹³⁾ Das B_2S_3 stellte ich mir nach den drei in der Literatur beschriebenen Methoden her. Durch Verbrennen von amorphem B in S-Dampf, durch gelindes Erhitzen von B in getrocknetem kontinuierlichem H_2S -Strome und aus B_2O_3 und C mit S_2C . Berzelius (Pogg. Ann. 2, 145, Wöhler und Deville (Ann. Chim. [3] 52, 90; Liebigs Ann. 105, 72; Fremy (Ann. Chim. [3] 38, 312; Compt. r. d. Acad. d. sciences Cr. 35, 27, 36, 178; Liebigs Ann. 84, 227; J. 341 [1852]; 327 [1852]).

Die einfachste Methode ist wohl die der Herstellung des B_2S_3 aus amorphem B durch Glühen desselben im H_2S -Strome. Einige ermittelte Eigenschaften des B_2S_3 mögen angeführt werden. Die seidenglänzenden Nadelchen zeigen unter dem Mikroskope farbloses Aussehen, enthielten zahlreiche Gasblasen, die bei Kristallgebilden rascher Entstehungsweise häufig bemerkt werden können. In Mandelöl gebettet, hellen sich diese auf, die Gasräume verschwinden. Die Kristallmasse hat einen vom Öle nur wenig verschiedenen Brechungsexponenten, den Habitus langgestreckter Nadeln, die teils verzerrt und verbogen erscheinen. Die Untersuchung im polarisierten Lichte wurde mit einem Fueßschen Mikroskope, Obj. 4, 7, Occ. 2, bei- läufig 75- bzw. 240facher Vergrößerung vorgenommen. Die geraden, nicht verzogenen Kriställchen, zeigen alle Doppelbrechung mit gerader Auslöschung die verbogenen weisen Störungen auf und löschen schief aus. Untersuchungen mit dem Gipsplättchen ergaben in der Längsrichtung die geringste Elastizität. Wiewohl die Kristallform für konoskopische Untersuchung zu klein ist, so kann nach dem angeführten Verhalten das tesserale, monokline und rhombische Kristallsystem ausgeschlossen werden.

silikate sind, in welchen ein Teil des O durch S ersetzt ist¹⁴⁾.

Auf die Frage, welches Borat die Blaufärbung erzeuge, gibt die Analyse eines kieselsäurefreien Ultramarins Auskunft. Zur Herstellung wurde nur die möglichst geringste Borsäure, die zur Bildung der blauen Farbe erforderlich ist, hinzugesetzt. Die Analyse ergab¹⁵⁾:

22,95% Na₂O,
76,78% B₂O₃.

ein Borat, daß als Triborat, Na₂O.3B₂O₃ anzusehen ist.

Glüht man Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Pentaborate der Reihe nach im H₂S- bzw. CS₂-Strome, so kann man konstatieren, daß erst Triborate die Blaufärbung geben, jedoch aus Tetraboraten sich besonders schöne Gläser erhalten lassen.

Für diese Versuche eignen sich auch mit Vorteil Kaliumborate, und erzielte ich die tiefsten Färbungen mit einem Borate von der Zusammensetzung 23,86% K₂O, 76,14% B₂O₃¹⁶⁾.

Borate, die im allgemeinen durch Schwefel blau gefärbt werden, erhalten, im Schwefelwasserstoffstrome geglüht, eine Blaufärbung, die bei fortgesetzter Behandlung dunkler und schließlich schwarz wird. Die Sulfid- und Sulfidreaktion dieser schwarzen Gläser ist stärker als in dunkelblauen Ultramarinen.

Da Bor und Aluminium verwandte Elemente sind und beide in die dritte Gruppe des periodischen Systems der Elemente eingereiht erscheinen, ist eine innige Beziehung ihrer Ultramarine anzunehmen.

¹⁴⁾ Veröff. ind. Ges. Mülh. 45, 193 (1875).
Dingl. Journ. 220, 337, 481 (1875).

¹⁵⁾ Einwage
0,4134
0,2171 Na₂SO₄; 22,94% Na₂O,
Einwage 0,6870
15,40 ccm KOH
J(KOH) 0,9787 76,78% B₂O₃.
¹⁶⁾ Einwage
0,4506
4,50 ccm H₂SO₄
(J 0,50684 auf normal
2,28078) d. i. 23,86% K₂O.

Gelegentlich des Umschmelzens dieses Borates in einem völlig reinen Platintiegel wurde bei Anwendung einer Leuchtgasflamme eine ausgesprochene Blaufärbung erhalten. Das verwendete Borat war nach vorgenommener Analyse völlig frei von fremden Substanzen. Da wiederholte Versuche mit Leuchtgas dasselbe Resultat ergaben, bei Verwendung eines Barthel'schen Spiritusbrenners diese Erscheinung nicht zeigten, so konnte nur der Schwefelgehalt des Leuchtgases Ursache der Verfärbung sein.

Die Mengen des aufgenommenen Schwefels durch Gewichtszunahme zu ermitteln, ergaben keine völlig zuverlässigen Zahlen, da Borate beim starken Glühen einen Gewichtsverlust zeigen, um so mehr, als die Operation in diesem Falle viele Stunden fortgesetzt werden muß. Vgl. diesbezüglich die Angaben von Sigmund Waldbott, Ann. Soc. 16, 410—418 (000); Chem. Centralbl. 1894, II, 268; Dammern N. IV, 666 [1903]. Entwässertes Borax erleidet beim Erhitzen einen Gewichtsverlust, der von der Oberfläche abhängig und der Erhitzungszeit annähernd proportioniert ist.

Beide erscheinen als homogene Körper, die mit, HCl versetzt, H₂S entwickeln und hohe Temperaturen nicht ohne Entfärbung ertragen können. Oxydationsprozesse, wie Schmelzen im Sauerstoffstrome sowie Glühen mit Salpeter oder Kaliumchlorat bewirken Entfärbung; Glühen im Wasserstoffstrome wirkt auf beiderlei Ultramarine bei niedrigen Temperaturen analog, endet bei den höchsten Temperaturen mit der Zerstörung des Farbstoffs bei den Borultramarinen. Auch durch naszierenden Wasserstoff und andere Reduktionsmittel werden beiderlei Ultramarine zerstört.

Die Entstehung der Blaufärbung bei Borultramarinen beginnt bei einer Temperatur von etwa 700°, welche Temperatur nach Guimets Untersuchungen auch jene ist, bei welcher die Färbung der Aluminiumultramarine beginnt.

R. Hoffmann ist der Ansicht, daß bei der Umwandlung der Aluminiumultramarinmasse in blaues Ultramarin eine innere Umlagerung des Schwefels stattfindet, die er auf einen inneren Oxydationsvorgang zurückführt. Guckelberger wies in seiner Abhandlung darauf hin, daß es überflüssig sei, Na₂S zur Bildung des Kieselsäuretonerdeultramarins heranzuziehen, und gibt dem Schwefel eine intraradikale Stellung. Nach Brögger-Bäckstrom ist das Ultramarin eine Sodalithverbindung mit verketteten Schwefelnatrium-Aluminiumgruppen.

Einer besonderen Verkettung des Schwefels und der Ansicht, daß Schwefel nicht als elementarer Schwefel oder Na₂S im Ultramarin auftritt, widersprechen die Reaktionen des Borultramarins nicht, im Gegenteil sind sie eine Stütze der Annahme, daß Natriumsulfid und elementarer Schwefel als solche nicht im blauen Ultramarin als wesentliches Prinzip vorhanden sind.

Das im Kieselsäure-Aluminiumultramarin auftretende Sulfat, sowie Thiosulfat, ist nach dem Verhalten des Borultramarins zu schließen, als Verunreinigung anzusehen. Die Sulfite im Borultramarin können zum Teile bei der Substitution des Sauerstoffs entstanden sein. Wasser, sowie die Gegenwart von Luft spielt für die Erzeugung der Borultramarine keine Rolle.

Zum Schlusse meiner Abhandlung statt ich Herrn Hofrat Prof. Dr. Wilhelm Gintl für seine bereitwilligen Ratschläge besten Dank ab, sowie ich auch Herrn Prof. Otto Gras in Prag für die Unterstützung bei der Ausführung mancher Operationen bestens danke.

Elbogen, im Februar 1906.

Ein Darstellungsverfahren für s-Tetrachloräthan und Hexachloräthan.

Von Dr. phil. F. MICHEL, Staßfurt.

(Eingeg. d. 4./5. 1906.)

Dadurch, daß man Acetylen bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöhter Temperatur in Brom einleitet, welches von einer Schicht Wasser bedeckt ist, läßt sich bekanntlich eine Anlagerung des Broms