

noch erheblich steigern. Mit derselben Brücken-anordnung entspricht ein Teilstrich  $0,05^\circ$ , so daß  $0,01^\circ$  leicht geschätzt werden können. Es eignet sich daher die geschilderte Brückenanordnung auch für meteorologische, medizinische, physiologische und andere wissenschaftliche Zwecke. Das einfache Instrument zeigt Fig. 1.

Das Instrument wird auch in Transportkästen tragbar mit kleinerem Galvanometer ausgeführt, ebenso können die Galvanometer in säure- und wasserdichte Gehäuse eingebaut werden. Mit Hilfe einer einfachen Stöpseleinrichtung lassen sich beliebig viele Thermometer an ein Instrument anschließen.

An Stelle des Zeigergalvanometers kann ein registrierendes Galvanometer eingeschaltet werden, welches die Temperatur fortlaufend aufzeichnet. Auch dieses Instrument kann durch entsprechende Wahl der Brücken für zwei oder beliebig viele Meßbereiche Verwendung finden.

Die oben beschriebenen Galvanometer sind kräftig genug, um direkt mit einer Kontaktvorrichtung versehen zu werden, welche eine Anzeige von Minimal- oder Maximaltemperaturen gestattet, während dies bei den Pyrometern und den Hartmann & Braun'schen Thermometern nur in Verbindung mit den sehr teuren registrierenden Instrumenten möglich ist. Um den Kontakt zu schonen, wird mit der Einschaltung des Klingelkreises der Kontaktstrom unterbrochen. Es muß daher der Signalstrom von Hand unterbrochen werden. Es kann aber ein Zeitschalter eingeschaltet werden, welcher diesen Stromkreis nach fünf Minuten wieder schließt, so daß dann die Glocke wieder ertönt, wenn das Temperaturmaximum resp. -minimum noch nicht beseitigt ist.

Das beschriebene Thermometer dürfte sich nicht bloß für wissenschaftliche Zwecke, sondern auch für viele technische Zwecke eignen, bei welchen Fernanzeigung, Registrierung oder Signalisierung zur Erhöhung und Sicherung der Kontrolle gewünscht wird. Für das Temperaturgebiet von 500 bis  $800^\circ$  ist es überhaupt der einzige zuverlässige Meßapparat und füllt so eine merkbare Lücke in diesen Meßinstrumenten aus.

### Zusammenfassung der Studienresultate über das Knappsche Borultramarin.

Von J. HOFFMANN.

(Eingeg. d. 22.1. 1907.)

Man kann, wie aus meinen früheren Mitteilungen über das Knappsche Borultramarin zu erkennen ist<sup>1)</sup>, aus bestimmten Gewichtsmengen Borax und Borsäure mittels gewisser Sulfide bzw. elemen-

<sup>1)</sup> Diese Z. **19**, 1089 (1906). In der Abhandlung: Studien über das Knappsche Borultramarin (Z. f. a. Ch. **19**, 1094) ist ein sinnstörender Druckfehler stehen geblieben: In Fußnote 13 lies statt: d. tesserale, monokline und rhomb. Kristallsystem ausgeschlossen, d. tesserale, monokline und trikline Kristallsystem ausgeschlossen.

tarem Schwefel, sowie aus Borsäure und Alkalisulfiden, ferner aus höheren Boraten mit Hilfe von  $H_2S$ -Gas oder  $CS_2$  blaugefärbte Borultramarine gewinnen.

Nach den Analysen zu schließen, ist das Borultramarin stets ein höheres Borat als das Diborat. Übereinstimmend mit diesem Analysenresultate gelingt die Synthese des blauen Borultramarins aus gelbgefärbten sulfidischen Borax- und Diboratschmelzen mit Hilfe von anorganischen Säuren wie  $HCl$ ,  $SiO_2$ ,  $SO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $P_2O_5$  usw.; auch Alaun bewirkt analog den angeführten Säuren einen Natriumentzug in diesen Schmelzen und wandelt sie in ein höheres Borat um. Der Grund, daß man mit Hilfe eines geeigneten Borates und Alkalithiosulfates oder -sulfites ebenfalls Ultramarine gewinnen kann, liegt darin, daß sie bei den zur Ultramarinegewinnung erforderlichen Temperatur in Sulfid und Sulfat zerfallen, von denen das erstere zur Färbung Anlaß gibt.

Das Resultat, daß bei der Synthese des Borultramarins Kaliumverbindungen die Natriumverbindungen vertreten können, ist insofern bemerkenswert, als Ritter und andere Autoren die Meinung vertraten, daß ein Kaliumgehalt der Beschickung für die Ultramarinbildung schädlich sei. Die Kaliumtonerdeultramarine wurden bekanntlich erst durch Rücksubstitution des von Unger und Philipp entdeckten Silberultramarins gewonnen.

Die Erdalkaliborultramarine sind wegen ihrer schweren Schmelzbarkeit niemals ausgesprochen blaugefärbt; sie ähneln in dieser Beziehung den in den Fabriken von Fleurien hergestellten grauen oder weißlich gefärbten Barium- und Calcium-ultramarinen.

Guimet studierte die bei der Aluminiumultramarinegewinnung entstandenen farbigen Produkte und fand, daß sich der in der Rotglut abgeschiedene Schwefel mit dem in der Beschickung befindlichen Natriumsulfid zu Polysulfid verbinde, wobei zunächst nur vergängliche, undefinierbare Farben entstünden, die erst bei Temperaturerhöhung in ein ausgesprochenes Braun umschlagen, wobei der Polysulfidschwefel abbrenne<sup>2)</sup>. — Diese beschriebene Phase hat Ähnlichkeit mit dem dunkelbraunen Produkte, das auf Zusatz der ersten Borsäuremengen zu einer sulfidischen Boraxmasse entsteht, welches bei Temperaturen unter  $700^\circ$  analog unter Abbrennen eines Teiles des Polysulfidschwefels, der in der Masse nachweisbar ist, in grünes Ultramarin übergeht. Bei Temperatursteigerung wandelt sich das grüne Borultramarin mehr oder minder rasch in blaues um.

Werden wasserhaltige Materialien zur Synthese des Borultramarins verwendet, so wird der Vorgang der Ultramarinbildung verzögert, auch können sich in manchen Fällen bei längerer Glühdauer lichtere Nüancen bilden, die unter Umständen ins Violette hinüberspielen. Während bei Aluminiumultramarinen ein geringer Wassergehalt der Farbe günstig zu sein scheint, sind wasserfreie Materialien bei Borultramarinen unbedingt vorzusehen.

Fügt man zu einer entwässerten Boraxschmelze eine bestimmte Menge Borsulfid, so erhält man

<sup>2)</sup> Chem. Ind. 1878, 91.

rötliches Ultramarin; auf weiteren Zusatz dunkelt die Masse und wird durch Borsäurebeigabe rasch blau.

Wiewohl die *Gegenwart der Luft* bei der Tonerdeultramarinbildung als *erforderlich* angenommen wird, ist dies bei *Borultramarin* nicht der Fall. Ritter wies durch seine Versuche nach, daß die zur Ultramarinbildung erforderlichen Substanzen unter Luftabschluß erhitzt nur eine braune Masse liefern, die ausgewaschen gelblichweiß erscheint. Dieses von Oxyden des Schwefels völlig freie weiße Ultramarin ginge, falls es nachträglich bei 300—400° an der Luft erhitzt würde, in grünes über, das sich seinerseits durch geeignete Operationen in Ultramarinblau überführen ließe. Wie die positiven Versuchsresultate mit vollkommen wasserfreien Substanzen ergaben, ist bei Bildung des blauen Borultramarins die Gegenwart des Luftsauerstoffs nicht erforderlich. Nach Angaben von Guckelberg gibt es kein weißes Tonerdeultramarin; er unterließ die Untersuchung des sogen. weißen Ultramarins, weil es ihm niemals gelang, solches wirklich zu gewinnen. Nach seinen Erfahrungen bestünde das Ritter'sche „weiße“ Ultramarin aus grünen, weißen und blauen Partikeln, die mit dem Mikroskop deutlich von einander unterschieden werden könnten. Knappa's Erzeugung des Ultramarins auf nassem Wege könnte sich mit der erörterten Eigenschaft der Ultramarinmutter, die mit dem Ritter'schen weißen Ultramarin identisch ist, in Einklang bringen lassen, da sie nach Guckelberg schon vom Hause aus zum Teile grün und blau gefärbt wäre und erst durch Nachspülen mit Wasser ungefärbte Substanzen gelöst oder gelockert würden, so daß deutlich gefärbte Ultramarinpartikeln zutage träten.

Auch in der Zeittdauer der Synthese unterscheiden sich die Borultramine von den Tonerdeultramarinen wesentlich. Während die Branddauer bei letzteren wegen des langsam fortschreitenden Prozesses ungefähr dreißig Stunden dauern muß, genügen bei ersteren wenige Minuten zur Herstellung in Muffelöfen bei Temperaturen zwischen 800 und 1000°.

Tonerdeultramine zeichnen sich im allgemeinen durch höhere Schwefelgehalt als die Borultramine aus. Daß schon geringe Schwefelmengen genügen, eine deutliche Blaufärbung in geeigneten Boraten zu erzielen, ergaben die Analysen kobaltblauer Ultramarine, deren Gehalt an elementarem Schwefel durchschnittlich nie größer als 0,5% ist. — Borultramine mit mehrprozentigem Schwefelgehalte sind in glasigem Zustande schwarz, gepulvert von blauer Farbe.

Bor und Aluminium haben gemäß ihrer Stellung im natürlichen Systeme der Elemente große Ähnlichkeit, was auch in ihren Ultramarinen zum Teile zum Ausdruck kommt. Das *Borultramarin* zeigt aber gegenüber dem Tonerdeultramarin in der Hinsicht eine bemerkenswerte Abweichung, als es auch *kieselsäurefrei* auftreten kann, während nach den Versuchen von Büchner, Rickmann u. a. Kieselsäure für Aluminiumultramarine unbedingt erforderlich ist. Nachdem Borultramarin kieselsäurefrei sein kann, ohne daß hierdurch die Farbe wesentlich leidet, so könnte man annehmen, daß die Kieselsäure im Aluminiumultramarin nur die Rolle einer Säure im allge-

meinen spielt, welche Rolle im Borultramarin von einem Teile der  $B_2O_3$  übernommen werde, während der andere Teil dem  $Al_2O_3$  des Tonerdeultramarins entspräche. Die Analogie des Bors und Siliciums in ihren Oxydverbindungen steht mit der Synthese blauer Ultramarinmassen aus Alkalialuminaten, Borsäure und Schwefel in Einklang.

Da ich mit Sicherheit das Vorhandensein von Thiosulfat im Tonerdeultramarin mit der von mir gefundenen Reaktion nachwies, die darauf beruht, daß Bleithiosulfat von Wasser und verdünnter Salzsäure nicht, wohl aber von KOH gelöst wird, so ist dieses darauf zurückzuführen, daß das Blau brennen des Ultramarins bei verhältnismäßig niedriger Temperatur geschieht. Bei Borultramarin, das bei einer Temperatur über 720° hergestellt wird, findet sich laut Analyse niemals Thiosulfat vor, da es bereits bei bedeutend niedrigeren Temperaturen eine Zersetzung erleidet. *Thiosulfat* kann daher auch aus diesem Grunde bei Tonerdeultramarinen *niemals als integrierender Bestandteil*, wie dies Wilkens und andere Autoren angenommen haben, aufgefaßt werden. — Aus analogen Gründen ist dem *Sulfitvorkommen* in Ultramarinen *keine Bedeutung* beizumessen.

Nach dem Extraktionsversuche mit Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff, Pyridin, Alkohol, Äther, sowie anderen für Schwefel üblichen Extraktionsmitteln stets ein negatives Resultat lieferen, ist die Annahme von dem Vorhandensein von *elementarem Schwefel* im Borultramarin wohl *ausgeschlossen*, wiewohl Knappa's theoretische blaue Schwefelmodifikation feuerbeständiger als gewöhnlicher Schwefel und unlöslich sein soll, denn auch die Versuche, eventuell im Boultamarin vorhandenen unlöslichen Schwefel durch Kochen bei 110°, ferner mehrtägiger Digestion mit Alkohol, Äther oder Chloroform usw. in löslichen umzuwandeln, ergaben dasselbe Resultat.

Den Sulfiden des Natriums dürfte die Blaufärbung im Borultramarin kaum zuzuschreiben sein, da das Verhalten des Ultramarins beim Glühen im Wasserstoffstrome dagegen zu sprechen scheint, überdies *Mono- und Diborat* auf *Natriumsulfid*beigabe nur *gelbe* oder *braune* Schmelzen liefern. Schließlich sind die Rückstände der Lösungen höherer Borate, in welche Schwefelwasserstoffgas eingeleitet wurde, bei niedrigeren Temperaturen, als sie zur Ultramarinbildung erforderlich sind, gelb und werden erst bei beträchtlicher Temperatursteigerung, wahrscheinlich durch eine chemische Umlagerung des Schwefels blau gefärbt.

Da die *Blaufärbung* an eine bestimmte Anzahl von  $B_2O_3$ -Gruppen im Boratmolekile gebunden ist, sie tritt erst in *höheren Boraten* als Diboraten auf, so könnte man zu der Ansicht neigen, daß *speziell die letzten  $B_2O_3$ -Gruppen*, die sich an das Diborat anschließen, zur Bildung des blauen Ultramarins in *Reaktion treten*. Eine Addition des Schwefels an das Borsäureanhydrid dürfte auszuschließen sein, da das Vorkommen von Sauerstoffverbindungen des Schwefels im Ultramarin, auch wenn die Synthese im Vakuum vorgenommen wurde, eine Substitution des Sauerstoffs im Borat, speziell in den letzten  $B_2O_3$ -Gruppen wahrscheinlich macht. Nachdem aber das Bortrisulfid, in Diborate eingeführt, keine Blau- sondern eine Rotfärbung erzeugt, so kann

nur eine teilweise Substitution des Sauerstoffs im Borsäureanhydridmolekül angenommen werden, was überdies durch den Mangel einer wesentlichen Polysulfidreaktion bei blauen Ultramarinen gestützt wird. — Aus diesem Grunde dürfte in blauen Triboratschmelzen als *färbendes Prinzip* die Verbindung  $(SO_2B_2O_3B_2O_3B_2O)Na_2$  angenommen werden. —

Beim Glühen von Borultramarin in Wasserstoff wird es zunächst *lichter* gefärbt, *leichter* und etwas *reicher* an *Natrium*; die Resorbierung des endständigen substituierten Borsäureanhydridmoleküls wäre hierdurch annehmbar. Damit in Einklang zu bringen sind auch die beim Glühen im Wasserstoffgase auftretenden weißen Sublimate, die im Wasser schwerer löslich sind, in welchem dann Borsäure und Schwefel deutlich nachweisbar sind. Auch das beim Glühen des blauen Ultramarins im Wasserstoffe auftretende  $H_2O$  könnte zum Teil aus den im Ultramarin enthaltenen Oxyden des Schwefels, teils aus der endständigen substituierten Anhydridgruppe stammen.

Da auch Tetraborate blaue Ultramarine liefern, so wäre analog der früheren Annahme auch eine *färbende Verbindung*



anzunehmen. Der Umstand, daß bei blauen Borultramarinen zum Unterschiede von Tonerdekiesselultramarinen eine wesentliche Polysulfidreaktion fehlt, läßt bei weiterschreitender Sulfidierung die *Monosubstitution des Sauerstoffs* im nächstfolgenden Borsäuremolekül als wahrscheinlich annehmen, auf Grund welcher schwefelreichere Borultramarine mit *tief dunkelblauer Farbe* die *gefärbte Verbindung*  $(SO_2B_2O_3B_2O_3B_2O_3B_2O)Na_2$  enthielten.

Damit wäre auch die Erscheinung erklärt, daß schwefelreichere Tetraborate längere Zeit ihre Blaufärbung beim Glühen im Wasserstoffstrom erhalten, wiewohl die oben erwähnten weißen Sublimate bereits auftraten. Das endständige Molekül dürfte schon zersetzt worden sein, während das darauf folgende die Färbung noch aufrecht hält. Nach bestimmter Zeit erfolgt aber die Resorbierung des nächststehenden Moleküls und mit ihm die Zerstörung des Farbstoffes.

## Ein Celluloseperoxyd<sup>1)</sup>.

Von C. F. CROSS und E. I. BEVAN in London.

Im Auftrage der Verfasser vorgetragen  
von Dr. WALTER VIEWEG.

Bei unserer Beschäftigung in der Textilblech-industrie begegneten wir in drei verschiedenen Fällen Geweben, welche die Reaktionen des „aktiven Sauerstoffes“ zeigten. In zwei Fällen handelte es sich um einen beträchtlichen Schaden, der beim Bleichen von Leinendamast eingetreten war. Die zum Weben verwendeten Garne waren „gecremt“ worden (creamed), wie der Fachausdruck lautet,

wenn man Garne dadurch weiß macht, daß sie in alkalischer Lösung gekocht und mit gewöhnlicher Bleichpulverlösung gebleicht werden.

Ein solcher Bleichvorgang unterscheidet sich naturgemäß von der eigentlichen Cellulosebleiche, da die gemischten Cellulosen, d. h. die Celluloseverbindungen, welche die Flachsfaser in ihrem natürlichen Zustand ausmachen, noch nicht aufgeschlossen und nur weiß geworden sind.

In diesen beiden Fällen wurde festgestellt, daß die Quelle der oxydierenden aktiven Gruppen der zum Bleichen benutzte Chlorkalk war, wovon Reste in Form von  $Cl_2O$  oder  $HCIO$  im Stoff geblieben waren. In der Ware hatte man das Bleichmittel nur ausgewaschen und nicht mit Antichlor behandelt. Diese wirksamen Gruppen waren mit der Faser viele Wochen lang verbunden geblieben, aber ihre schädliche Wirkung machte sich nicht eher bemerkbar, als bis das Tuch den Bleichvorgang durchlaufen hatte, wobei es einen fortschreitenden Verlust seiner Festigkeit erfuhr.

Vom theoretischen Standpunkt aus betrachtet, legten wir der Angelegenheit wenig Wert bei, zumal da dieses Ergebnis eher von sorgloser Behandlung herzukommen schien als von einer besonderen chemischen Beschaffenheit des Faserstoffes.

Neuerdings kam uns wiederum ein Fall vor, bei dem Ähnliches beobachtet wurde, jedoch lag ein wesentlicher Unterschied vor. Es handelte sich um ein Baumwollgewebe, welches vollständig gebleicht war, d. h. bis zur reinen Cellulose. Dieses Gewebe wurde zu einem besonderen Zweck gebraucht, bei dem es der Hitze ausgesetzt war. Dabei zerfaserte es schnell und zerfiel.

Proben davon, die unter vollständig normalen Bedingungen gebleicht worden waren, schickte man uns zu. Wir fanden folgendes:

1. a) Die Anwesenheit von „aktivem Sauerstoff“, der aus Jodkalium Jod in Freiheit setzte; und b) saure Reaktion.
2. Beide Erscheinungen wurden durch längeres Waschen mit destilliertem Wasser nicht beeinträchtigt.
3. Beim Waschen mit gewöhnlichem, hartem Wasser, das 16 Teile Calciumcarbonat auf 100 000 Teile Wasser enthielt, wurde die Säure neutralisiert, aber die Wirkung des aktiven Sauerstoffs blieb bestehen.

Um diese Erscheinungen messen zu können, wurden vergleichende Versuche mit normalgebleichtem, baumwollenem Stoffe angestellt; man behandelte also die Baumwolle mit einer gleichen Gewichtsmenge an Lösungen von Hypochlorit mit verschiedenem Chlorgehalt. Aus der Menge des in Freiheit gesetzten Jods wurde festgestellt, daß das Verhältnis des aktiven Sauerstoffes zum Gewebe dem einer Lösung von 0,02—0,03% Calciumhypochlorit entsprach. Die gefundene Säure war 0,02—0,03% Schwefelsäure gleichwertig.

Bei weiteren Prüfungen des Gewebes wurde gefunden, daß der aktive Sauerstoff verschwand

1. beim Kochen des Fabrikates mit Wasser;
2. beim Erhitzen in einem Dampftrockenschrank; die Leinewand wurde dabei allmählich brüchig und mißfarbig;

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker am 22. November 1906.