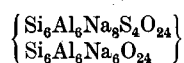


Versuch 2. Die Behandlung von kiesel- und schwefelarmem Grün und Blau: $\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{S}_2\text{O}_{24}$ und $\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{S}_2\text{O}_{24}$ mit Silberverbindungen ergab bei verschiedenen Wiederholungen mit Ultramarinen aus verschiedenen Rohbränden so unterschiedliche Resultate, daß diese Farbkörper tatsächlich keine gleichmäßig konstituierten Körper zu sein scheinen, sondern Zwischenstufen darstellen. Es ist anzunehmen, daß das Silicat $\text{Si}_6\text{Al}_6\text{Na}_6\text{O}_{24}$ in dem Komplex,



in ähnlicher Weise wie das Ultramarinviolett oder -rot durch Salzsäure; durch Einwirkung von schwefliger Säure mehr oder weniger Veränderungen in seiner Konstitution erleidet, wobei sich nicht immer Aluminatsilicat im gleichen Verhältnis bildet, und wodurch die Austauschfähigkeit variiert.

Das für diese Versuche verwendete Grün war gebrannt aus einer Mischung von:

42,37 Kaolin aus Pilsen 5% H_2O ,
38,13 Soda (98% ig),
0,5 Ätznatron,
15,25 Schwefel,
4,23 Harz.

Das so erhaltene Grün wurde mit 5% Schwefel vermahlen und vorsichtig in üblicher Weise zu Blau geröstet.

Kieselreiches Blau, das durch Überhitzen oder Fehler in der Rohmischung zu wenig Schwefelgehalt hat, gibt bei Behandlung mit Silbersalzen die gleichen Resultate, so daß auch hier eine Mischung von normalem, kieselreichen Ultramarin und dem mehr oder weniger veränderten Grundsilicat vorliegt.

Ergebnisse: Das auf Basis $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ durchgebildete kiesel- und schwefelreiche Ultramarinblau ist als eine sicher gekennzeichnete, einheitliche chemische Verbindung anzusehen, die Natrium, Schwefel, Tonerde und Kieselsäure immer in einem bestimmten Verhältnis enthält. Das gleiche gilt von dem kieselarmen und schwefelreichen Ultramarinblau, das auch einen einheitlichen Körper darstellt.

Aus dem hier beschriebenen Zusammenhang zwischen Zeolithen und Ultramarinen geht hervor, daß die

Ultramarine den Aluminatsilicaten analog konstituiert sind.

Die Schwefelverbindungen in den Ultramarinen sind als Ersatz des Wassers in den Zeolithen aufzufassen.

Ultramarin — Violett und — Rot sind nach meinen früheren Untersuchungen keine einheitlichen chemischen Individuen, ebensowenig wie schwefelarme grüne und blaue Ultramarine.

Übersicht über die bisher bekannten Ultramarine und ihre Verwandtschaft mit natürlichen und künstlichen Silicaten.

I. Kieselarme Verbindungen:

a) natürliche:

Gismondin $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Zeolith),
Nephelin $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (bildet das Grundsilicat nach bisherigen Anschauungen für die folgenden Körper),
Sodalith $3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot 2\text{NaCl}$,
Nosean und Hauyn $3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$,
Lapis Lazuli $3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot \text{Na}_2\text{S}_4$ (ist aber chemisch als Abkömmling der Zeolithe aufzufassen).

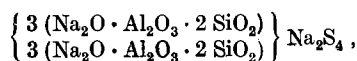
b) künstliche:

künstliches Grundsilicat nach R. Hoffmann $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$ oder entsprechend der Zeolithformel:



künstlicher Zeolith $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

schwefelarmes Ultramarinblau $3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot \text{Na}_2\text{S}_2$,
schwefelarmes Ultramarinblau



schwefelreiches Ultramarinblau $3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot \text{Na}_2\text{S}_4$.

II. Kieselreiche Verbindungen:

a) natürliche:

Natrolith $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist ein Tonerdedoppelsilicat.

b) künstliche:

künstliches Grundsilicat nach R. Hoffmann $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ gebildet aus $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$ mit Na_2CO_3 oder:



künstlicher Zeolith $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

schwefelreiches Ultramarinblau $2(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2) \cdot \text{Na}_2\text{S}_4$.

III. Substitutionsprodukte:

a) aus Zeolithen:

1. kieselarm: $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
2. kieselreich: $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

b) aus Ultramarinen:

1. kieselarm: $3(\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot \text{Na}_2\text{O}$,
2. kieselreich: $2(\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2) \cdot \text{Na}_2\text{O}$.

(A. 123.)

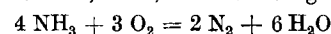
Die Bildung von freiem Wasserstoff in der umgekehrten Ammoniakflamme.

Von FRIEDRICH C. G. MÜLLER, Brandenburg.

(Eingeg. 10./11. 1919.)

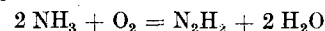
Die Verbrennung des Ammoniakgases mit Sauerstoff läßt sich mit Hilfe einer vom Verfasser in der Zeitschrift f. physik. u. chem. Unters. 1913, 169, beschriebenen neuen Versuchsanordnung gut durchführen und quantitativ verfolgen. Der zugehörige Brenner mit elektrischer Zündung besteht aus einem 8 mm weiten, 20 cm langen, oben mit seitlichem Ansatz versehenen, unten bis auf eine 1 mm weite Öffnung mit Ton ausgekleidetem Glasrohr, welches in seinem Innern die isolierten, an der Brenneröffnung in eine 2 mm lange Funkenstrecke ausgehenden Drähte enthält. Gedachtes Brennerrohr tritt durch die eine Bohrung des Verschlußstopfens bis in die Mitte eines 500 ccm-Kolbens, während die andere Bohrung das Ableitungsrohr aufnimmt. In den Kolben bringt man 100 ccm starke Ammoniaklösung, treibt durch Erwärmen mit einer kleinen Flamme alle Luft aus, setzt die Funkenstrecke in Tätigkeit und leitet aus einer Meßglocke möglichst reinen Sauerstoff durch das Brennerrohr. So entsteht eine abwärts gerichtete Ammoniakflamme, und durch das Ableitungsrohr entweicht ein lebhafter Gasstrom in die durch Wasser abgesperrte Auffangglocke.

Von diesem Verbrennungsgase hatte man bis dahin angenommen, daß es reiner Stickstoff sei, und daß sich der Vorgang nach der Formel



abspiele. Der Versuch aber gibt viel mehr Gas, als der Formel entspricht, und dieses Gas ist brennbar und enthält neben Stickstoff etwa 40% freien Wasserstoff. Dieses ganz unerwartete Auftreten von Wasserstoff wurde im Laufe der Jahre oftmals bestätigt und dabei immer das Volumverhältnis von Stickstoff zum Wasserstoff nahezu gleich 3:2 gefunden.

Zur Erklärung dieser Tatsache nahm ich eine teilweise Dissoziation von NH_3 in dem glühenden Flammensaume an. Demgegenüber hat Raschig in einem lehrreichen Aufsatz (Z. f. phys. u. chem. Unterr. 1918, 138) die Theorie entwickelt, daß der eigentliche Verbrennungsvorgang nach der einfacheren Gleichung:



verlaufe, das entstandene N_2H_2 aber sofort in N_2 und H_2 zerfalle, worauf ein Teil des H_2 nachträglich verbrenne. Man wird sich dieser Auffassung wohl anschließen können, aber sich dessen bewußt bleiben, daß das feste Volumverhältnis beider Gase auf einen stöchiometrisch bestimmten chemischen Vorgang deutet, während eine nachträgliche Teilverbrennung von allerlei physikalischen Umständen stark beeinflusst werden sollte. Raschig selbst hat einen Versuch in der Weise durchgeführt, daß er die Flamme auf kaltes Wasser treffen ließ; aber auch dann das Verhältnis 3:2 festgestellt. Selbstverständlich richtet sich dieser Befund auch gegen meine Annahme einer teilweisen Dissoziation. Demnach scheint eine endgültige und durch Versuche gestützte Erklärung der Bildung von 40% freien Wasserstoff in der umgekehrten Ammoniakflamme noch auszustehen.

[A. 182.]