

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 145 – 160

Aufsatzteil

30. März 1915

Woher kann die Landwirtschaft gebundenen Stickstoff für ihre Felder nehmen?

VON WALTHER HEMPEL.

(Eingeg. 4./3. 1915.)

Es unterliegt keinem Zweifel, daß für die Zwecke der Heeresverwaltung mehr als genug Salpetersäure aus dem in den Gasfabriken, den Kokereien und nach der H a b e r s c h e n Synthese gewonnenen Ammoniak durch Verbrennung hergestellt werden kann.

Der Landwirtschaft wird jedenfalls auch ein Teil dieses Ammoniaks zur Verfügung stehen. Trostberg (Bayern) vermag 15 000 t und Westeregeln-Knappsack 45 000 t Kalkstickstoff außerdem zu liefern.

1913 wurden 774 318 Tonnen Salpeter im Werte von 171 899 000 M aus Chile eingeführt. Die Gasfabriken und Kokereien lieferten 543 000 t schwefelsaures Ammoniak. Die Badische Anilin- und Sodafabrik stellte 140 000 t schwefelsaures Ammoniak nach H a b e r h e r.

Man kann leicht einsehen, daß es immerhin für die kommende Zeit von höchster Wichtigkeit sein muß, allen gebundenen Stickstoff, den wir in deutschem Reiche erzeugen, für die Landwirtschaft nutzbar zu machen, da ja in den vergangenen Jahren der eingeführte Salpeter und das schwefelsaure Ammoniak zum sehr großen Teil von der Landwirtschaft verwendet wurde.

Wenn nun auch in normalen Zeiten die in Deutschland erbauten Feldfrüchte ausreichen, um die gesamte Bevölkerung zu ernähren, so wird dies in Zukunft nur dann der Fall sein, wenn die Landwirtschaft über genügende Massen von Düngemitteln verfügt, die die intensive Bodenkultur erfordert.

Unzweifelhaft produziert Deutschland genug Kalisalze, um den Bedarf seiner Felder zu decken; anders ist es jedoch mit dem ebenfalls nötigen gebundenen Stickstoff*) und der Phosphorsäure. Felder, die in früherer Zeit reichlich mit Stickstoff und Phosphorsäure gedüngt wurden, werden für einige Zeit bei reichlicher Kalidüngung für die Kultur von Kartoffeln geeignet bleiben.

Wenn man den Feldern die gesamten Ausscheidungen der Tiere und Menschen als Dünger wieder zuführt, so müßte ohne jede Benutzung von Salpeter und künstlichen Düngemitteln der erfolgreiche Betrieb der Landwirtschaft möglich sein, zumal ja eine sehr erhebliche Bindung des Stickstoffs der Luft durch die Schmetterlingsblütler und durch die elektrischen Entladungen bei Gewittern erfolgt. Daß dies nicht geschieht, zeigt der große Bedarf an Salpeter und künstlichen Düngemitteln, den die Landwirtschaft hat.

Erwägt man, wo im Deutschen Reiche gebundener Stickstoff und Phosphorsäure hergenommen werden können, so findet man, daß in dem zum sehr großen Teil verloren gehenden Urin der Menschen und Tiere eine reiche Quelle dieser Stoffe vorhanden ist.

Wenn nun auch der Harn von der Bevölkerung des Landes gesammelt und für Düngezwecke verwendet wird, so geschieht dies doch ganz allgemein in der liederlichsten Weise. Aller Orten läuft die Jauche noch zum sehr erheblichen Teil in den Untergrund, und es verflüchtigen sich enorme Mengen von dem aus dem Harn der Tiere und Menschen durch die Fäulnis entstandenen kohlen-sauren Ammoniak ungenutzt in die Luft; dies ist bekanntlich der Grund, daß alle Ställe und Düngerhaufen stark nach Ammoniak riechen.

Der Harn der Menschen der großen Städte geht fast ganz verloren, da man aus hygienischen Gründen in weite-

stem Umfang Wasserklosets eingeführt hat. Die Verwertung auf Rieselfeldern ist eine sehr unzweckmäßige, da den Feldern unnötig große Mengen Stickstoff zugeführt werden, die der gesamten Landwirtschaft des Reiches zugute kommen sollten.

Nach K e r n e r¹⁾ enthielt der Harn eines Mannes, der durchschnittlich 1491 ccm Harn pro Tag ausschied, pro Tag

38,1 g	Harnstoff
0,94 g	Harnsäure
3,42 g	Phosphorsäure
0,38 g	Phosphorsaures Calcium
0,97 g	Phosphorsaures Magnesium
0,83 g	Ammoniak.

Die menschlichen Exkremente betragen im Jahre etwa pro Person 0,513 cbm, wovon 0,43 cbm auf den Harn und 0,083 Kubikmeter auf den Kot kommen. Das Gewicht eines Kubikmeters gemischte Exkremente beträgt 958,8 Kilo.

Diese enthalten

95,99—96,19%	Wasser
4,01— 3,81%	Trockensubstanz
2,28— 3,03%	Organische Substanz
1,73— 0,73%	Unorganische Substanz
0,14— 0,19%	Kali
0,19— 0,60%	Phosphorsäure
0,41— 0,35%	Stickstoff.

Der größte Teil des in den Exkrementen ausgeschiedenen Stickstoffs findet sich im Urin.

Während die Hantierung der gesamten Exkremente mit sehr großen Übelständen verbunden ist, so daß man in den größeren Städten überall zum Abschwemmen der Exkremente nach dem Auffangen in Wasserklosets übergegangen ist, geht es leicht ohne irgend erhebliche Belästigung, frisch aufgefangenen Urin als Flüssigkeit zu transportieren und in eine transportfähige Masse mittels Torfmull zu verwandeln.

Würde man, so weit es leicht möglich ist, den Urin gesondert auffangen, sammeln und konzentrieren, so könnte man große Massen von gebundenem Stickstoff und sehr erhebliche Quantitäten von Phosphorsäure für die Landwirtschaft gewinnen. Man kann rechnen, daß ein gesunder erwachsener Mensch ungefähr 1,5 l Urin pro Tag abscheidet. Ein Liter frischer Urin enthält ungefähr 7 g gebundenen Stickstoff, entsprechend 38 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Die Tonne schwefelsaures Ammoniak zu 245 M gerechnet, entspricht der Wert des Stickstoffs in einem Liter Urin 0,93 Pf.

Könnte man von den 70 Mill. Einwohnern des Deutschen Reiches pro Kopf nur einen halben Liter für sich auffangen, so entspräche dies pro Tag einem Werte von 651 000 Mark, pro Jahr 237 000 000 M.

Nach F r i t z F ö r s t e r kann eine elektrische Anlage, die einen elektrischen Strom von 5000 Kilowatt zur Verfügung hat, pro Jahr 2500 t gebundenen Stickstoff als Kalkstickstoff liefern, was 11 800 t Ammoniumsulfat im Werte von 2 891 000 M entspricht.

Wenn man von jedem der 70 000 000 Bewohner des Deutschen Reiches einen halben Liter Urin gesondert auffangen könnte, so entspräche der so gewonnene gebundene Stickstoff einer Elektrizitätszentrale von 410 900 Kilowatt.

Die Kalkstickstofferzeugung einer Elektrizitätszentrale von 5000 Kilowatt entspricht dem Stickstoffgehalt des Urins von 283 966 erwachsenen Menschen.

Unzweifelhaft wird man es unter gewöhnlichen Verhältnissen vorziehen, zum Zwecke der Stickstofferzeugung entweder Kalkstickstoff herzustellen, oder nach der H a b e r s c h e n Synthese aus dem Stickstoff der Luft und Wasserstoff Ammoniak zu machen, ehe man sich dazu entschliesse, zu versuchen, den menschlichen Urin teilweise getrennt von

¹⁾ v. Gorup-Besanez, Lehrb. d. physiol. Chem. 4. Aufl. S. 574.

*) Inzwischen ist bekannt geworden (vgl. Angew. Chem. 28, III, 133 [1915]), daß es unserer chemischen Industrie gelungen ist, für die Zukunft die Deckung des Stickstoffbedarfs Deutschlands zu sichern. Die Red.

den Exkrementen zu sammeln. Bei der augenblicklichen Sachlage ist es aber ganz ausgeschlossen, im Verlauf von wenigen Monaten derartige Anlagen herzustellen, die uns einen vollen Ersatz für den von der Landwirtschaft seither verwendeten Salpeter und das schwefelsaure Ammoniak bieten können. Will man darum das Ergebnis der im Herbst 1915 zu erwartenden Ernte so sicher als möglich stellen, was bei der vollständigen Unübersehbarkeit der politischen Lage im höchsten Maße wichtig ist, so ist in der Möglichkeit des teilweisen gesonderten Auffangens des menschlichen Urins eine außerordentlich reiche Quelle von sofort zur Verfügung stehendem gebundenen Stickstoff gegeben, die ohne irgendwelche erhebliche Aufwendungen lediglich durch die werktätige Teilnahme der gesamten Bevölkerung erschlossen werden kann. Man brauchte nur in jedem Abort, der mit Wasserkloset versehen ist, neben demselben einen der gebräuchlichen Nachtstühle aufzustellen und diesen zur Benutzung beim einfachen Urinieren zu empfehlen. Der so in einem gewöhnlichen Steingut-, Porzellan- oder emaillierten Blecheimer gesammelte Urin müßte dann in entsprechenden Zeiträumen abgeholt werden; er könnte in den gewöhnlichen Sprengwagen leicht zur weiteren Verarbeitung an geeignete Orte geführt werden.

Zur Beurteilung der Frage sei hervorgehoben, daß das in den Gasfabriken erzeugte Gaswasser, welches zum Teil auf weite Strecken zur Destillation auf Ammoniak verfahren wird, pro Liter davon etwa 1,8 g bis 30 g enthält, während der Stickstoffgehalt des Urins 8,5 g Ammoniak entspricht.

Der frische Urin zeigt saure Reaktion, er greift aber bei gewöhnlicher Temperatur und bei Siedehitze Eisen nicht an.

Ein Stück ganz dünnes Flußeisenblech im Gewicht von 7,485 g wog, nachdem es 5,5 Stunden mit Rückflußkühler mit frischem Urin gekocht worden war, nach dem Abwaschen mit destilliertem Wasser und Abtrocknen mit Fließpapier 7,484 g. Dasselbe Blech, 9 Stunden mit frischem Urin gekocht und dabei ein Teil des Urins durch Überlaufen auf geeigneten Flächen ausgiebig mit Luft zusammengebracht und verdampft, was der Behandlung als Kühlflüssigkeit der Oberflächenkondensatoren der Dampfmaschinen entspricht, wog nach 9 Stunden nach dem Abwaschen und Abtrocknen mit Fließpapier 7,4865 g. Hundert Kubikzentimeter frischen Harns geben 3,42 g Verdampfungsrückstand, sie enthielten 0,7 g chemisch gebundenen Stickstoff.

Frischer Harn auf $\frac{57}{100}$ seines Volumens eingedampft, ergab pro 100 ccm einen Rückstand von 4,89 g mit 0,964 g Stickstoff; wenn kein Stickstoff beim Eindampfen verloren gegangen wäre, so hätten es 1,006 g sein müssen, es ist demnach 4,1 % des Stickstoffs beim Eindampfen auf nicht ganz die Hälfte verloren gegangen.

5850 g Urin mit einem Gehalt von 42,1 g Stickstoff und einem Verdampfungsrückstand von 198,9 g in einer eisernen Schale in dem Fuchs der Kohlenfeuerung des Chemischen Laboratoriums so eingedampft, daß die heißen Abgase des Kessels über und unter der Schale hinströmten, ergab beim Abdampfen bis zu einem Gewicht von 765 g einen Stickstoffgehalt von 44 g, einen Verdampfungsrückstand von 180,5 g, das spezifische Gewicht war 1,121.

Es wurde dann in einer Porzellanschale noch weiter konzentriert, bis die ganze Masse zähflüssig war. Sie wog 332 g und hatte ein spezifisches Gewicht von 1,290, entsprechend einer Verdampfung von 94,3 % des ursprünglichen Urins; es hinterließ 154 g Verdampfungsrückstand mit einem Stickstoffgehalt von 38,4 g N.

Bei Berührung mit der direkten Flamme verbrannte die Masse unter Zersetzung.

Durch Zusatz von 15 % Torfmüll ließ sich die rückständige Masse in einen streubaren Dünger verwandeln. Der beim Eindampfen des frischen Urins mit heißen Flammgasen entstehende Stickstoffverlust ist demnach 8,7 %.

Von dem Gedanken ausgehend, daß der Harnstoff des Urins durch Gärung leicht in kohlen-saures Ammoniak umgesetzt werden kann, wurde die Frage studiert, ob es nicht zweckmäßig wäre, den Stickstoffgehalt des Urins dadurch nutzbar zu machen, daß man den gesammelten Urin zunächst vergären läßt und dann das so gebildete Ammoniak abdestilliert. Es zeigte sich, daß die günstigste Temperatur für die Harnstoffgärung bei 30° liegt. Unter Zusatz von

50 ccm vergorenem Urin zu 1 l frischen Urin konnte der Harnstoff des Urins in 48 Stunden vollständig in kohlen-saures Ammoniak übergeführt werden. Beinahe die Gesamtmenge des Stickstoffs des vergorenen Urins konnte dann ohne Zusatz eines Alkalis als Ammoniak überdestilliert und als schwefelsaures Ammoniak gewonnen werden. Während jedoch frischer Urin beim Eindampfen nur sehr wenig schäumt und wenig riechende flüchtige Produkte gibt, schäumt vergorener Urin außerordentlich stark, und die entstehenden Dämpfe haben einen höchst unangenehmen üblen Geruch.

Da das durch die Gärung im Urin aus dem Harnstoff entstehende kohlen-saure Ammoniak eine starke Tension hat, so ist ohne weiteres verständlich, daß beim Eindampfen von vergorenem Urin dieses vollständig verloren gehen muß, was ja die Ursache für die großen Verluste ist, die beim Stehen von Urin in Jauchengruben und in Misthaufen entstehen.

Um diese Verluste zu vermeiden, hat man vorgeschlagen, in den Ställen Gips einzustreuen, in dem Gedanken, daß der Gips sich mit dem kohlen-sauren Ammoniak in kohlen-sauren Kalk und schwefelsaures Ammoniak umsetzen soll.

Es wurde darum ferner versucht, ob man nicht vergorenen Urin unter Zusatz von Gips ohne erheblichen Stickstoffverlust eindampfen kann.

Ein Liter vergorener Urin mit 200 g Dünge-gips versetzt, eine Quantität, die ungefähr doppelt so groß ist, als die Theorie erfordert, ergab beim Verdampfen auf etwa die Hälfte ihres Volumens einen Verlust von etwa 37 % des Stickstoffs. Es dürfte darum von Bedeutung sein, das Sammeln und Aufbewahren des Urins nicht in Holzgefäßen zu bewirken, da Holz porös ist, und dadurch der in den Poren zurückbleibende Urin die Harnstoffgärung sehr erleichtert, was ja besser zu vermeiden ist.

Die Versuche lehren, daß man frischen Urin leicht mit geringem Verlust an Stickstoff bis auf den zehnten Teil seines Volumens eindampfen kann, daß hingegen bei der Verarbeitung von vergorenem Urin selbst bei Zusatz von Gips große Verluste entstehen.

Das Verdampfen des frischen Urins würde leicht ohne jede Belästigung der Umgebung in der Weise ausgeführt werden können, daß man in die Fische von Dampfkessel-feuerungen flache eiserne Pfannen einsetzt, die so eingerichtet sind, daß der Urin an der einen Seite einfließt und an dem anderen Ende auf den zehnten Teil seines Volumens konzentriert abläuft.

Eine weitere Konzentration bis auf etwa 7 % seines ursprünglichen Gewichtes muß man dann in Pfannen mit Unterfeuerung ausführen. Sollte der Urin teilweise vergoren sein, so ist er entsprechend der alkalischen Reaktion mit Schwefelsäure zu versetzen.

In den meisten größeren Städten stehen in den Abgasen der Gasretortenöfen auf den Gasanstalten große Massen von sehr heißen Flammgasen zur Verfügung, die man ohne Schwierigkeit zum kostenlosen Eindampfen des Urins benutzen kann.

Sind Dampfmaschinenanlagen mit Oberflächenkondensatoren vorhanden, bei denen das Kühlwasser in Gradierwerken gekühlt wird, so könnte man den frischen Urin auch so eindampfen, daß man ihn zum Betrieb der Kondensation an Stelle von Wasser benutzt.

Gelänge es, von einer Stadt von 500 000 Einwohnern nur pro Tag 50 cbm Urin getrennt aufzufangen und nutzbar zu machen, was noch nicht dem zehnten Teil des Urins entspricht, der auffangbar sein würde, so würden diese einen Stickstoffgehalt haben, der gleich ist mit 1,9 t schwefelsaurem Ammoniak im Werte von 465,5 M.

Die jährliche Produktion würde einen Wert von 170 000 M haben.

In Dresden würden die Transportkosten nach der Reicker Gasanstalt etwa 86 M für die 50 cbm betragen, so daß 379 M zur Bestreitung der Unkosten, welche durch das Sammeln und Verdampfen, Zusatz von Torfmüll usw. entstehen, pro Tag zur Verfügung sind.

Hiernach liegt die Wahrscheinlichkeit vor, daß einer Stadt durch ein derartiges Unternehmen keinerlei Kosten entstehen würden.

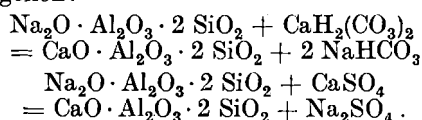
Natürlich kann der einzige Gesichtspunkt, von welchem aus man an die Verwirklichung des angeregten Gedankens gehen sollte, nur der sein, alles zu tun, um die Wehrkraft des Deutschen Reiches, soweit es in den Kräften der Städtewohner liegt zu stärken. [A. 28.]

Zum heutigen Stande der Ultramarinforschung.

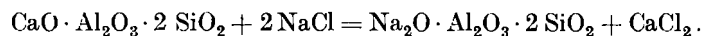
VON LAURENZ BOCK.

(Eingeg. 17./12. 1914.)

In seiner Dissertation: „Über künstliche Zeolithe und ihren konstitutionellen Zusammenhang mit anderen Silicaten“¹⁾ beschreibt Felix Singer die Darstellung von Ultramarinfarben aus künstlichen Zeolithen²⁾. Das hier beschriebene und patentierte Verfahren ermöglicht die Darstellung von Ultramarinen, deren Farbton sich durch die Wahl des Ausgangszeoliths in reichstem Maße variieren läßt. Singer gelangt zur Herstellung von Ultramarinfarben dadurch, daß er Zeolithe oder zeolithartige Körper mit den Sulfiden, Polysulfiden, Oxydsulfiden, Sulfhydraten der Alkalien, alkalischen Erden, anorganischen und organischen Radikale behandelt. Singer geht für seine Versuche von den von der Firma J. D. Riedel in Berlin³⁾ hergestellten Natriumzeolithen aus; diese künstlichen Zeolithe werden unter dem Namen „Permutit“ zur Enthärtung von Wasser in den Handel gebracht. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$. Das zu enthärtende Wasser wird durch eine 50—100 cm hohe Natriumzeolithschicht filtriert, wobei die Calcium- bzw. Magnesiumsalze chemisch gebunden werden, und dafür Natriumsalze in Lösung gehen:

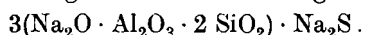


Ist aller Natriumzeolith in die entsprechende Calcium- bzw. Magnesiumverbindung übergeführt, so läßt sich diese durch überschüssige Kochsalzlösung in den Natriumzeolith zurückverwandeln:



Nach den D. R. P. 186 630, 192 156 und 200 931 in Kl. 12i, Gruppe 37 erhält man wasserhaltige Aluminatsilicate von stark austauschender Kraft mit zwei, drei, vier, sechs oder mehr Molekülen Kieselsäure auf ein Molekül Tonerde und ein Molekül Natron. Solche künstlichen Zeolithe können durch Waschen mit Salzlösungen in beliebige andere Zeolithe verwandelt werden. Diese charakteristische Eigenschaft der künstlichen Zeolithe, die Austauschfähigkeit ihres Alkalimoleküls gegen andere Basen findet man noch bei einer anderen Gruppe künstlicher Silicate wieder, nämlich bei den Ultramarinen, welche die Fähigkeit besitzen, das in ihnen enthaltene Natrium teilweise oder ganz gegen andere Elemente auszutauschen, wenn sie mit deren Salzlösungen erhitzt werden; diese Umsetzung vollzieht sich aber nicht so einfach und rasch wie bei den künstlichen Zeolithen⁴⁾.

In dem Zeolith $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, ist nur das Wasser auf geeignete Weise durch ein Sulfid zu ersetzen, um vom Zeolith zum Ultramarin zu gelangen. Kocht man nach Singer den Riedelschen Natriumzeolith mit Natriumsulfidlösung, so erhält man einen blaugrünen Körper von der Farbe des jetzigen Ultramarins; durch Schmelzen mit Natriumsulfid entsteht ein mehr grün gefärbter Körper; durch Kochen mit Natriumpolysulfid bildet sich eine leuchtend hellgrünblaue Verbindung.



¹⁾ Dissertation, Kgl. techn. Hochschule Berlin 1910.

²⁾ Schlesisches Laboratorium f. Tonindustrie, Dipl.-Ing. Felix Singer, Bunzlau, D. R. P. 221 344, Kl. 22f.

³⁾ Zweigunternehmen Permutit-Filter-Co., G. m. b. H., Berlin.

⁴⁾ R. Hoffmann, Ultramarin, Braunschweig 1902. S. 73 und 125 f. Ludwig Wunder, Chem.-Ztg. 37, 1017 (1913); Angew. Chem. 26, II, 749 [1913].

Dieser bis zu einem gewissen Grade analogen empirischen Zusammensetzung dürfte auch eine analoge Konstitution zugrunde liegen. Die so erhaltenen Rohultramarine zeigen dieselben Eigenschaften und Reaktionen wie die gewöhnlichen, durch Glühen von Gemengen von Kaolin, Kieselsäure, Soda (oder Natriumsulfat und Kohle), Schwefel und Kolophonium (oder Schwarzpech) entstandenen Ultramarine. Dasselbe Rohultramarin erhält man aber auch, wenn man Kaolin mit Natriumsulfid oder -polysulfid durch Erhitzen im Tiegel zur Reaktion bringt. Eine Zeolithbildung findet dann als erste Zwischenreaktion während der Ultramarinbildung statt.

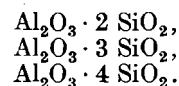
Die Verwendung der Riedelschen Permutite zur Herstellung von Ultramarin dürfte für die Großfabrikation dieser Farbe zu teuer sein im Verhältnis zu den billigen Preisen, zu welchen Ultramarinfarben auf den Markt gebracht werden. Bei dem heute üblichen Verfahren der Herstellung der Ultramarine in einem Brande werden in gut geleiteten Ultramarinfabriken alle gewünschten Farben mit Sicherheit hergestellt.

Der von Singer beschriebene Zusammenhang zwischen Zeolithen und Ultramarinen liefert aber einen interessanten Beitrag zur Erkenntnis der vielumstrittenen Konstitution des Ultramarins. Natrium, Aluminium und Kieselsäure dürfen sich danach wohl zweifellos in derselben Bindung vorfinden, wie in den Zeolithen, während sich der Schwefel, wie aus der Art der Einführung zu schließen ist, in Sulfidbindung befindet. Während Heumann der Meinung ist, daß Na_2S_2 dem Natriumaluminiumsilicatultramarin seine Farbe erteile⁵⁾, nimmt R. Hoffmann Thiosulfat als färbende Substanz an. Rickmann legt dem Ultramarin ein Natriumthiosilicat $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{SiO}_5$ zugrunde, Dollfuß und Goppelröder nennen das Ultramarin ein Natriumaluminiumsilicat, bei welchem der Sauerstoff teilweise durch S vertreten ist. Steins theoretische Al_2S_3 -Modifikation legt eine Sauerstoffs substitution im Al_2O_3 -Molekül zugrunde. Zu komplizierten Verbindungen im Ultramarin gelangten Guckelberger und Brögger-Bäckström; ersterer gibt dem S eine intraradikale Stellung zwischen verschiedenen zusammengesetzten Natriumaluminiumsilicaten, letztere sprechen das Ultramarin als Sodalithverbindung mit verketteten Schwefelnatriumaluminiumgruppen an. Blackmore nimmt, entgegengesetzt der Ansicht, daß die Färbung bei Aluminiumultramarin sulfidischer Natur sei, ein niederes Aluminiumoxyd von blauer Farbe an.

K. A. Hoffmann und W. Metzmer⁶⁾ fanden, daß Ultramarinblau durch konz. Säuren nicht angegriffen wird, während Polysulfide und Thiosulfate durch solche zerstört werden. Die Vff. wollten mittels der Einwirkung konz. Säuren untersuchen, ob hierbei das ganze Ultramarinmolekül unangegriffen bleibt, oder ob die farblose Silicatseite des Ultramarins vom eigentlichen Farbkörper zu isolieren ist; sie konnten aber in dem Eisessigauszuge nur eine minimale Menge einer roten Substanz und geringe Mengen Tonerde, Natron und Schwefel nachweisen, während der Farbstoff unverändert blieb.

Auf Grund der Singerschen Studien lassen sich jetzt auch die sich während der Ultramarinbildung im Brennofen abspielenden Reaktionen verfolgen und erklären, besonders im Vergleiche mit den von dem bekannten Ultramarinforscher Justin Wunder aufgestellten Formeln.

Die der Ultramarinmischung zugrunde liegende Erde kann zusammengesetzt sein nach den Formeln:



4 SiO_2 ist dabei der höchste Gehalt, der praktisch nicht erreicht wird. Für die Praxis kommen daher hauptsächlich Ultramarine in Betracht, die hergestellt sind auf der Basis $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2$ oder mit nur wenig höherem Gehalt an SiO_2 .

⁵⁾ Chem.-Ztg. 34, 821 u. ff. (1910). Über Ultramarin von J. o. s. Hoffmann, Wien, und R. Hoffmann, Ultramarin, Braunschweig.

⁶⁾ Ber. 38, 2482 (1905).