

Nichts hindert anzunehmen, dass ähnlich wie bei der künstlichen Darstellung die Entstehung des Kreatin's im Organismus durch eine Vereinigung von Cyanamid mit Sarkosin stattfindet. Nach den Versuchen von Schultzen verbindet sich das gefütterte Sarkosin unter Austritt von  $\text{OH}_2$  mit den Elementen der Carbaminsäure. Dass hier das Sarkosin nicht als Kreatin ausgeschieden wird, hat seinen Grund wohl in der grossen Anhäufung des Ersten im Organismus — die tägliche Ausscheidung des aus dem Kreatin im Harn entstehenden Kreatinins beträgt beim Menschen nur 0.6—1,3 Grm. Es ist aber sehr wohl denkbar, dass unter normalen Verhältnissen ein geringer Theil des Harnstoffs nur in gewissen Theilen des Organismus noch ein Molekül  $\text{H}_2\text{O}$  abgibt und das so entstandene Cyanamid sich mit Sarkosin zu Kreatin vereinigt. Der Schultzen'sche Körper ist nicht der einzige, der nach Fütterung mit Sarkosin statt des Harnstoffs im Harn auftritt und es wird von hohem Interesse sein, zu erfahren, wie sich bei Sarkosinfütterung die Kreatin- respective Kreatinin-Ausscheidung verhält. —

Auf ähnlichem Prozesse beruht wohl auch die Bildung der Harnsäure, des Xanthins und Sarkins im Thierkörper. Wenigstens setzen die beiden wahrscheinlichsten Constitutionsformeln der Harnsäure die Cyanamidgruppe darin voraus und gerade in dem Nachweise der Wasserentziehung bei der Bildung dieser Körper im Organismus liegt das Hauptinteresse für die künstliche Darstellung derselben. Man darf nun auch hoffen, dass die Bemühungen so vieler Chemiker in dieser Hinsicht nicht lange erfolglos sein können. —

Laboratorium für medicinische Chemie in Bern.

### 239. C. Unger: Ueber den Ultramarin

(Auf Veranlassung des Verf. mitgetheilt von C. Rammelsberg.)

„Die chemische Natur des Ultramarin's ist trotz vielfacher Untersuchungen noch keineswegs aufgeklärt, und die Annahme, es enthalte Schwefelaluminium oder Schwefelnatrium oder ein polythionsaures Natron, wird sehr zweifelhaft, wenn man sieht, dass das Ultramarin vom schmelzenden chloresäuren Kali nicht zersetzt wird und selbst den Alkalien und den Nitraten in der Hitze eine gewisse Zeit widersteht. Ultramarin giebt zwar beim Glühen mit Natronkalk höchstens eine Spur Ammoniak, schmilzt man es aber mit geglühtem Phosphorsalz oder mit saurem schwefelsauren Alkali, so wird eine bedeutende Menge Stickgas frei.“

Dies erinnert an eine schon alte Beobachtung von Berzelius, der in seiner Anwendung des Löthrohrs beim lapis lazuli sagt: vom Phosphorsalz wird er unter fortwährendem Brausen zu einem farblosen

Glase gelöst. Eine Vermuthung über die Natur des Gases, welches das Brausen bewirkt, findet sich aber nicht angegeben, obwohl es schon damals bekannt gewesen sein mag, dass lap. lazuli keine Kohlensäure enthält.

In einer Probe von künstlichem Ultramarin, welcher nachweisbar frei sowohl von Schwefelnatrium war, als auch von einer Säure des Schwefels, fand der Verf. nach Abzug von etwas Kaolin, welcher bei der Darstellung der Zersetzung entgangen war, und von etwas Natron, welches nachträglich infolge der Behandlung mit Salmiak ausgeschieden war, auf 12,6 pCt. Schwefel, 5,5 pCt. Stickstoff, oder gleiche Atome beider Elemente; ferner:

14,1	pCt. Natrium,
14,4	- Aluminium,
20,4	- Silicium und
33	- Sauerstoff aus dem Verlust.

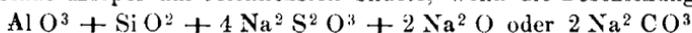
Der Sauerstoff, schliesst er, ist in diesem Ultramarin offenbar ganz oder zum Theil mit Natrium, Aluminium, Silicium zu Natron, Thonerde, Kieselsäure, also zu farblosen Körpern, verbunden. Andererseits müssen sich die Elemente, welche den blauen Körper ausmachen, auch in atomistischen Verhältnissen vorfinden, und auf je 1 Atom Schwefel oder Stickstoff müssen wenigstens 1 Atom Natrium oder Aluminium oder Silicium oder Sauerstoff, falls davon ein Ueberschuss da ist, kommen. Nun gelatinirt Ultramarin bekanntlich mit Säuren, zum Beweise, dass die Kieselsäure wesentlich mit Basen verbunden ist. Zu dem blauen Körper können auf 1 Atom Stickstoff aber nur 1 Doppelatom Aluminium und 1 Atom Silicium gerechnet werden, und kein Natrium, weil sonst für die Kieselsäure des farblosen Körpers die Basis fehlen würde, ohne welche ein Gelatiniren mit Säuren nicht stattfinden würde. Die Annahme von nur 1 Doppelatom Aluminium im blauen Körper ist nach dem Verf. deswegen geboten, weil die gefundene Menge Aluminium bei weitem nicht 2 Doppelatomen entspricht; und die Annahme für nur 1 Atom Silicium, weil das zweite Atom schon gebieterisch Sauerstoff fordert, welcher sonst im freien Zustande vorhanden sein müsste: um nämlich den Sauerstoff unterzubringen, haben wir ihn offenbar an Natrium, Aluminium, Silicium zu vertheilen; ist dies geschehen, so bleibt dennoch ein Rest von Sauerstoff und dieser kann nur dem blauen Körper angehören, denn als Bestandtheil einer Säure des Schwefels oder Stickstoffs ist er nachweisbar nicht vorhanden.

Dieser Anleitung zufolge enthielt der analysirte Ultramarin 55,7 pCt. Silikate von Natron und Thonerde mit dem Sauerstoff-Verhältniss in Säure und Basen = 2 : 1; und 44,3 pCt. des blauen Körpers  $\text{Al Si S}^2 \text{N}^2 \text{O}^3$ .

Leicht, wie sich Irrthümer einschleichen, würde gleichwohl diese

Formel für schwankend anzusehen sein, wenn sie nicht durch folgende Ergebnisse gestützt würde.

Der Verf. sah zunächst zu, welche aus der bekannten Ultramarinbeschickung hervorgehenden Salze es wären, die im Glühen mit Kaolin zur Bildung von Ultramarin Veranlassung gäben, und fand, dass weder schwefel-, schweflig- oder unterschwefligsaures Natron, noch Einfach- oder Mehrfach-Schwefelnatrium dieses bewirken, wohl aber und zwar einzig und allein unterschwefligsaures Natron, sobald es mit kohlenisaurem oder kaustischem Natron gemengt war. Weitere Versuche ergaben dann einerseits, dass das günstigste Verhältniss dasjenige wäre, wo 1 Aeq. kohlenisaures neben 2 Aeq. unterschwefligsaurem einwirkten, und andererseits, dass sich das tiefste Blau bildete, wenn Kieselsäure und Thonerde zu gleichen Aequivalenten angewandt wurden. Das Resultat zahlreicher Glühungen war endlich, dass sich der blaue Körper am reichlichsten bildete, wenn die Beschickung aus



bestand. Da die beiden Natronsalze jedoch für sich schon im Glühen in der Weise zersetzt werden, dass die Hälfte des Schwefels schwefelsaures Natron bildet, und diese Zerlegung schon früh beginnt; da ferner auch Silikate mit Natron und Thonerde entstehen: so ist es nur ein verhältnissmässig kleiner Antheil von Natronsalzen, welcher auf die Erden ultramarinebildend wirkt.

Es ist nun die folgende Ueberlegung, welche den Verf. überzeugte, dass die gegebene Ultramarinformel auch wirklich Boden unter sich habe.

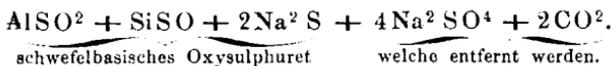
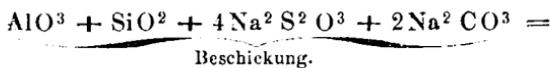
Im künstlichen Ultramarin findet sich Silikat und ein Rest =  $\text{Al Si S}^2 \text{N}^2 \text{O}^3$ ; von allen schwefelhaltigen Körpern ist es nur einer, der, und zwar mit Hilfe von kohlenisaurem Natron Ultramarin giebt, und dann augenscheinlich am meisten, wenn das Gemisch besteht aus  $\text{Al O}^3 + \text{Si O}^2 + 4 \text{Na}^2 \text{S}^2 \text{O}^3 + 2 \text{Na}^2 \text{O}$  oder  $2 \text{Na}^2 \text{CO}^3$ .

Es zeigt sich, dass dabei  $4 \text{Na}^2 \text{SO}^4$  entstehen\*) (etwa nebenher laufende Reactionen, wie Bildung von Natriumpolysulfuret, von Silikat, können unsere Betrachtung nicht alteriren; dadurch wird wohl die Quantität des Ultramarinkörpers vermindert, aber nicht seine Qualität geändert), also es zeigt sich, dass dabei  $4 \text{Na}^2 \text{SO}^4$  entstehen, folglich ist der Rest =  $\text{Al Si Na}^4 \text{S}^4 \text{O}^3$ , welcher sich vom Rest im Ultramarin unterscheidet durch ein Plus von  $2 \text{Na}^2 \text{S}$  und ein Minus von  $\text{N}^2$ . Nach dem Waschen bei Luftzutritt wird er zum ersten Mal analysirt (der Analyse der ursprünglichen Schmelze stellen sich allzuerhebliche Schwierigkeiten entgegen, man müsste im luftleeren Raume arbeiten), und findet sich jetzt bestehend aus Silikat und einem Rest =  $\text{Al Si S}^2 \text{O}^3$ ; folglich entstand dies letztere durch Abgabe von  $2 \text{Na}^2 \text{S}$  und Auf-

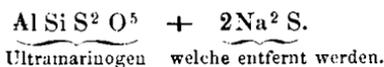
\*) Gefunden in 3 Schmelzen 49,5 — 53,4 — 46,7 pCt. vom gesammten im unterschwefligsauren Salze befindlichen Schwefel, im Mittel 49,8 pCt.

nahme von 2 O. Wird die gewaschene und getrocknete Masse, welche nur unbedeutend und zwar blaugrün gefärbt ist, mit Salmiak geglüht, so wird sie zu kornblumenblauem Ultramarin: der Wasserstoff des Salmiaks bildet theils Wasser, theils entweicht er gasförmig; sein Chlor findet sich als Chlornatrium wieder; sein Stickstoff tritt mit dem Körper zusammen. Oder: die Masse wird in Schwefelgas geglüht, so behält sie ihre blass-blaugrüne Farbe, und wird darauf blau, wenn man sie an der Luft glüht. Oder auch: vor dem Glühen in Schwefelgas wird die Masse mit chlorsaurem Kali geschmolzen, so bleibt sie beim Glühen mit Schwefel ebenfalls blass-blaugrün und wird erst beim Glühen an der Luft zu Ultramarin. In allen diesen Fällen ging also der Anlagerung des Stickstoffs eine Desoxydation voraus. Vergleicht man aber die Zusammensetzung des kaum gefärbten Körpers mit der des daraus entstandenen Ultramarin's, oder sucht man die Gewichtsänderung zu bestimmen, welche der erste Körper bei seinem Uebergang in den zweiten erfährt, so findet man die Mengen der feuerfesten Bestandtheile und des Schwefels in beiden gleich gross, und es bleibt, da eine Gewichts-differenz mit Sicherheit nicht zu ermitteln ist (wenigstens nicht in Präparaten, die wie das in Rede stehende etwa 15 pCt. vom blauen Körper enthalten) nur die Annahme übrig, der durch Reduction abgeschiedene Sauerstoff müsse ganz nahezu ebensoviel wiegen, wie der eingetretene Stickstoff, oder gleiche Atome Sauerstoff seien ausgetauscht gegen gleiche Atome Stickstoff. Ist nun auch der Stickstoff in diesem selbst bereiteten Ultramarin nicht besonders bestimmt, so scheint es dem Verfasser doch völlig unzweifelhaft, dass der Körper seine blaue Farbe ebenso dem Stickstoff verdankt, wie dies mit dem Eingangs analysirten der Fall ist.

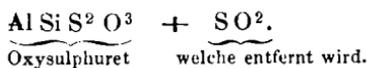
Die Reihenfolge der Reactionen von der Beschickung an bis zum Ultramarin wäre hiernach also



Dazu 2 O der Luft =



Dazu S in Dampfform =



Dazu 2 N der Luft =

