

Schmelzpunkt 291° — 293° . Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure schmelzen noch nicht bei 330° .

Löslich in Kalilauge mit rein gelber Farbe.

Leicht löslich in Eisessig.

Krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in wasserfreien Nadeln. Isoanthraflavinsäure in wasserhaltigen Nadeln. Kalksalz fast unlöslich. Das der Isoanthraflavinsäure ist leicht löslich.

Die Analyse führte zu folgenden Werthen:

	Gefunden.		Berechnet für $C_{14}H_8O_4$.
C	69.78 pCt.	69.71 pCt.	70.00 pCt.
H	3.48 -	3.59 -	3.33

Das Metabenzbioxanthrachinon liefert bei Einwirkung von Kali einen Farbstoff; ob derselbe Isopurpurin ist, darüber werden wir bei Vervollständigung der heutigen nur vorläufigen Notiz berichten.

Manchester, 22. Juni 1877.

316. Jul. Philipp: Einwirkung der Metallsalze auf Ultramarin. (Eingegangen am 28. Juni.)

Nach Beendigung ausgedehnterer Untersuchungen über das Verhältniss des grünen zum blauen Ultramarin ¹⁾ habe ich die Einwirkung der Metallsalz-Lösungen auf Ultramarin, über welche bisher nur verhältnissmässig wenige, zum Theil sich widersprechende Angaben vorhanden waren, zum Gegenstande des Studiums gewählt. Die Mittheilung des Hrn. Heumann (diese Ber. S. 991) über Silber-Ultramarin veranlasst mich schon jetzt, einige der von mir erhaltenen Resultate, obgleich dieselben noch nicht zum Abschluss reif erscheinen, mitzutheilen.

Vielfache Vorversuche liessen erkennen, dass die verschiedenartigen Veränderungen, welche das Ultramarin bei der Behandlung mit Metallsalzen (von denen ich vorzugsweise die Zink-, Kupfer- und Silber-Verbindungen ins Auge gefasst hatte) erleidet, sich zur Beantwortung folgender Fragen würden verwerthen lassen:

1) Giebt es Ultramarine, welche an Stelle von Natrium andere Metalle enthalten, wie dies zuerst Unger behauptet hat? 2) Ist das käufliche Ultramarin ein chemisches Individuum oder ein Gemenge von reiner Verbindung mit anderen Silicaten, event. wie gross ist die

¹⁾ Es sei mir gestattet, an dieser Stelle einen Druckfehler, welcher sich in meine erste Publikation über Ultramarin (diese Berichte IX, 1109) eingeschlichen hat, noch einmal zu berichtigen, da derselbe, wesentlich sinnentstellend, fast in alle mir bisher zu Gesicht gelangten Referate über jene Arbeit mit übergegangen ist. Es muss daselbst S. 1118 Zeile 6 von unten heissen: Schwefelnatrium, nicht: Schwefelsäure.

Menge der letzteren? 3) Ist der Schwefel an Na, Al oder Si gebunden, event. lässt sich durch chemische Umsetzungen, die durch Stein aus physikalischen Gründen aufgestellte Hypothese, dass das Ultramarin wesentlich ein Gemenge von Schwefelaluminium mit beigemengten weissen Silicaten sei, beweisen oder widerlegen? Zur Beantwortung der ersten beiden Fragen liefern meine bisherigen Versuche bereits genügendes Material.

In einer früheren Publikation ¹⁾ habe ich die qualitativen Reactionen, welche bei der Einwirkung einiger Metallsalz-Lösungen auf Ultramarin stattfinden, beschrieben. Das Studium der quantitativen Vorgänge zeigte alsbald ins Auge fallende Unterschiede in dem Verhalten insbesondere des Silbernitrat und Zinksulfats gegen Ultramarin. Bei der Einwirkung des Silbernitrat wird fast die ganze Menge des Natriums, sowie eine kleine Menge Aluminiums durch Silber ersetzt; es findet nur eine geringe, vielleicht durch die hygroskopische Eigenschaft des Produkts oder eine unwesentliche Neben-Reaction bedingte Wasser-Aufnahme statt; aus der gebildeten schmutzig gelbgrünen Masse wird endlich durch Ammoniak kein Silberoxyd, durch Kali in der Kälte nur eine geringe Menge Thonerde ausgezogen. Anders verhält sich das Zinksulfat gegen Ultramarin. Nach den hierüber in der oben citirten Abhandlung gemachten Mittheilungen, welche ich späterhin durch mehrfach angestellte Versuche bestätigt fand, wird, während das Ultramarin die Farbe kaum verändert, nur etwa die Hälfte des Natriums durch Zink ersetzt; das Produkt enthält bedeutende Mengen Wasser, und es werden aus demselben durch Kali sehr viel Zinkhydroxyd (unter Umständen fast die ganze Menge), ferner ziemlich viel Kieselsäure und etwas Thonerde ausgezogen. Der Kupfervitriol scheint in seinem Verhalten in der Mitte zwischen dem Zinksulfat und Silbernitrat zu stehen; es wird mehr Natrium als durch Zinkvitriol ausgezogen; jedoch scheint nicht die ganze Menge des vorhandenen Natriums durch Kupfer ersetzt zu werden. Meine desfallsigen Versuche sind jedoch noch zu unvollständig, um bestimmtere Mittheilungen gerechtfertigt erscheinen zu lassen. Die Erklärung für das divergirende Verhalten des Zink- und Silbersalzes war unschwer zu finden. Bereits früher ²⁾ habe ich darauf hingewiesen, dass der fast vollständige Ersatz des Natriums durch Silber, das Verhalten des

¹⁾ Liebig's Annalen Bd. 184. S. 155 ff.

²⁾ a. a. O. Seite 160. Ich bemerke übrigens, dass alle diese Versuche mit dem Ultramarin von Marienberg ausgeführt worden sind. Es ist diese Bemerkung nothwendig, weil die Ultramarine aus verschiedenen Fabriken gegen Reagentien verschiedene Widerstandsfähigkeit zeigen; während einige derselben durch Kochen mit Silbernitratlösung fast gar nicht oder nur nach längerer Einwirkung angegriffen werden, wird das überhaupt sehr reaktionsfähige Marienberger Ultramarin beim Sieden verhältnissmässig leicht zersetzt; es sind hierauf zum grossen Theil die abweichenden Angaben verschiedener Autoren zurückzuführen.

Produkts gegen Säuren und verschiedene andere Reagentien die von Unger zuerst aufgestellte Ansicht, dass wir es hier mit einem Silber-Ultramarin zu thun haben, bestätigen. Weiteren Aufschluss über die Natur dieses Silber-Ultramarins verschaffte jedoch das Studium des bei der Einwirkung des Zinkvitriols entstehenden Produktes. Zahlreiche Analysen zeigten, dass die Einwirkung letzteren Salzes stets nur bis zu einer bestimmten, bei verschiedenen Versuchen nur wenig differirenden Grenze stattfindet. Namentlich bei Anwendung concentrirter Zinklösungen und lange fortgesetztem Kochen werden zwar etwas grössere Mengen Zink aufgenommen, doch ist der Unterschied so gering, dass die Richtigkeit des erwähnten Satzes ausser Zweifel steht. Erhitzt man blaues Ultramarin im zugeschmolzenen Rohr mit Zinksulfat-Lösung auf 160–170°, so wird es vollständig weiss und zersetzt; es war daher noch zu untersuchen, ob nicht durch sehr lange fortgesetzte Einwirkung der siedenden Lösung eine ähnliche weitgehende Zersetzung stattfindet. Dieselbe Menge Ultramarin wurde deshalb wiederholt, jedesmal während mehrerer Stunden, mit Zinksulfat-Lösung gekocht und das nach jedesmaligem Kochen entstandene Produkt analysirt. Es zeigte sich allerdings, dass selbst nach zweimaliger Wiederholung der Operation stets noch eine kleine Menge Natrium (circa 1–1.5 pCt.) ausgezogen wurde, während die Farbe des Produkts schliesslich etwas heller wurde, so dass eine vollständig scharfe Grenze für die Einwirkung des Zinksulfats nicht zu erreichen ist. Nichtsdestoweniger lassen diese Versuche keinen Zweifel darüber, dass der erste mit Leichtigkeit vor sich gehende Angriff, bei welchem sofort bedeutende Mengen von Natrium austreten und die Farbe des Produkts sich nicht ändert, wesentlich anderer Natur sein muss, als die späteren, bei welchen nur geringe Mengen von Natrium austreten und die Farbe etwas modificirt wird.

Sieht man zunächst von der zweiten secundären Einwirkung des Zinksulfats ab, so rechtfertigen die beobachteten Thatsachen (Ersatz einer begrenzten Menge Natriums durch Zink, unveränderte Farbe des Produkts und Verhalten desselben gegen Kali) den Schluss, dass bei der Einwirkung der Zinksulfat-Lösung auf Ultramarin wesentlich nur die dem Ultramarin beigemengten Silicate (der Hauptsache nach wohl Natrium-Silicat) zersetzt werden, während das Ultramarin als solches dem Angriffe widersteht. Die erwähnte secundäre Einwirkung des Zinksulfats dürfte darauf zurückzuführen sein, dass namentlich bei Anwendung concentrirter Lösungen (wahrscheinlich in Folge der erhöhten Temperatur) in der That auch eine kleine Menge Ultramarins zersetzt wird. Es wird dies dadurch bestätigt, dass in derartigen Produkten eine entsprechende Menge Zink nicht durch Kali ausziehbar, wahrscheinlich in Form von Schwefelzink vorhanden ist.

Das grüne Ultramarin verhält sich wie blaues; das Produkt ist blau in Folge der Einwirkung des Zinksulfats auf das dem grünen Ultramarin anhaftende Schwefelnatrium. Es ist jedoch weniger widerstandsfähig, als das blaue Ultramarin; die Farbe wird nach längerer Einwirkung heller und es wird eine etwas grössere Menge Natrium durch Zink ersetzt.

Es glückt nicht, aus dem zinkhaltigen Ultramarine durch Behandlung mit Kalilösung, welche die begleitenden Bestandtheile: Kieselsäure, Zinkhydroxyd und Thonerde auflöst, ein, wenn auch nur annähernd, reines Ultramarin zu erzielen; es wird bei diesen Versuchen stets eine dem aufgelösten Zinkhydroxyd entsprechende Menge Kali wieder aufgenommen. Die Annahme liegt nahe, dass das Zink in Form von Zinksilicat vorhanden war und dieses durch Behandlung mit Kali in Kaliumsilicat übergeht. Bekanntlich war es bisher nicht möglich, ein kaliumhaltiges Ultramarin darzustellen; die Angabe Unger's, dass aus dem Silber-Ultramarin durch Einwirkung von Kalisalzen ein Kalium-Ultramarin erhalten werde, habe ich nicht bestätigen können. Der früher vorherrschenden Auffassung gemäss, dass das Ultramarin ein, nur nicht vollständig reines, chemisches Individuum sei, würde das durch Behandlung mit Kalilösung aus dem zinkhaltigen Ultramarin entstehende Produkt ein „Kalium-Natrium-Ultramarin“ (mit geringem, jedoch nur accessorischen Zinkgehalt) sein, ein Ultramarin, in dem die Hälfte des Natriums durch Kalium ersetzt ist. Nach der im Vorhergehenden entwickelten Ansicht und mit Rücksicht auf die Entstehungsweise muss jedoch angenommen werden, dass das Kalium nicht in die Constitution des eigentlichen Ultramarins, sondern nur in die beigemengten Silicate eingetreten ist.

Während somit der Versuch, aus dem zinkhaltigen Ultramarin durch Behandlung mit Kali die beigemengten Silicate zu entfernen, keine günstigen Aussichten des Gelingens verspricht, besitzt das zinkhaltige Ultramarin doch andere Eigenschaften, welche es einer weiteren Untersuchung zugänglich machen. Dadurch, dass die Silicate, gleichsam die schützende Hülle des Ultramarins, zersetzt worden sind, ist dasselbe dem Angriffe von Reagentien viel leichter ausgesetzt. So wirkt u. a. salpetersaures Silber auf dasselbe schon in der Kälte unter Schwarzfärbung ein, so dass sowohl Zink, wie ein grosser Theil des noch vorhandenen Natriums durch Silber ersetzt werden; durch längeres Kochen mit Kali wird ziemlich viel Schwefel und Aluminium (nebst Kieselsäure), wobei die Farbe merklich heller wird, ausgezogen, während doch das ursprüngliche Ultramarin durch Kali bekanntlich gar nicht oder nur in unbedeutendem Maasse angegriffen wird. Das Studium derartiger Umsetzungen, welches besonders die Frage zu lösen geeignet erscheint, ob der Schwefel im Ultramarin als an Aluminium,

Silicium oder Natrium gebunden zu betrachten ist, wird mich in der nächsten Zeit beschäftigen.

Das Verhalten des Zinksulfats gegen Ultramarin giebt nun auch weiteren Aufschluss über die Natur des bei der Einwirkung von Silbernitrat entstehenden gelbgrünen Produkts. Während durch Zinksulfat nur die dem Ultramarin beigemengten Silicate angegriffen werden, das Ultramarin selbst unzersetzt bleibt, wirkt das Silbernitrat auf sämtliche Gemengtheile des Ultramarins ein, und das Produkt ist aufzufassen als ein Gemenge von Silberultramarin und einem oder mehreren silberhaltigen Silicaten. Die Anwesenheit der letzteren wird insbesondere durch das Verhalten zu Chlornatrium- und Schwefelnatrium-Lösung bestätigt; erstere erzeugt Chlorsilber, welches sich durch Ammoniak ausziehen lässt, letztere schwärzt das Produkt unter Bildung von Schwefelsilber. Durch besondere Versuche habe ich mich ferner überzeugt, dass u. a. gepulvertes Wasserglas durch Erhitzen mit Lösungen von Zink-, Kupfer- und Silber-Salzen leicht zersetzt wird. Es lag ursprünglich selbstverständlich in meiner Absicht, auch das Gemenge von Silber-Ultramarin und Silber-Silicaten weiter, als dies bisher geschehen, zu untersuchen. Da mich jedoch in der nächsten Zeit noch das Verhalten des Ultramarins gegen andere Metallsalze, namentlich in der oben angedeuteten Richtung hin, genügend beschäftigen wird, da ferner Hr. Heumann die Untersuchung des Silber-Ultramarins, schon vor längerer Zeit begonnen, wieder aufgenommen hat, werde ich vorläufig nur noch das Verhalten desselben gegen Chlornatrium-Lösung, weil dasselbe geeignet ist, meine Auffassung über die Natur der zink- und silberhaltigen Produkte endgültig zu beweisen, in den Kreis meiner Untersuchung ziehen.

Während ich mir vorbehalte, das übrige zahlreiche analytische, insbesondere die Einwirkung des Zinkvitriols betreffende Beweismaterial in einer ausführlicheren Publikation zusammenzufassen, beschränke ich mich für jetzt auf die Mittheilung der Analysen des silberhaltigen Ultramarins.

Die Gewichtszunahme des bei 130° getrockneten Ultramarins nach der Behandlung mit salpetersaurem Silber betrug 51.61 pCt.; in Lösung gingen 0.86 pCt. Al und 13.56 pCt. Na (incl. K auf Na berechnet).

Die Analyse der von verschiedenen Darstellungen (bei denen jedesmal blaues Ultramarin mehrere Stunden lang mit einer mässig concentrirten Silberlösung unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht wurde) herrührenden, im Exsiccator getrockneten Produkte ergab:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Si	10.76	—	—	—	—	11.69
Ag	43.69	44.08	—	—	—	43.82
Al.	9.9	10.54	—	—	—	9.89
K	0.35	0.5	—	—	—	} 2.58 (K auf Na ber.)
Na	0.81	0.73	—	—	—	
H ₂ O durch Glühen bei						
Luftabschluss bestimmt	—	—	6.56	—	—	—
S (Gesamtmenge)	—	—	—	4.89	—	—
Sy	—	—	—	—	0.52	—

No. 1—5 beziehen sich auf dieselbe Substanz, No. 6 auf ein früher dargestelltes Produkt. In No. 1 und 6 wurde die Substanz mit Salpetersäure (wobei die Kieselsäure noch Ag und Al zurückbehielt, welche besonders bestimmt wurden), in No. 2 mit Flusssäure und Schwefelsäure zur Trockniss verdampft. Sy ist diejenige Menge S, welche in Form von H₂SO₄ nach Behandlung der Masse mit Salzsäure in Lösung übergeht. Es zeigen diese Zahlen in sofern eine Abweichung von denjenigen, welche Hr. Heumann publicirt hat, als der Silbergehalt niedriger, der Aluminiumgehalt dafür etwas höher gefunden worden ist.

Berlin, anorganisches Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

317. V. Merz u. W. Weith: Vorläufige Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium in Zürich.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Ein Trinitronaphtol, Naphtopikrinsäure C₁₀H₄(NO₂)₃.OH, ist bis jetzt unbekannt. Auf unseren Wunsch hat Hr. Ekstrand die Darstellung eines solchen Körpers zunächst aus dem Martius'schen Gelb versucht und ist ihm dies nach einigen Versuchen geglückt.

Die Trinitrirung gelingt am besten, wenn man das Dinitronaphtol mit überschüssiger Salpetersäure (gewöhnliche concentrirte und rauchende Salpetersäure zu gleichen Gewichtstheilen) während mehrerer Stunden auf nur 30—40° erwärmt. Bei der Schwerlöslichkeit der Naphtopikrinsäure bietet ihre Reindarstellung bezw. Sonderung von noch unverändertem Dinitronaphtol keine Schwierigkeiten. Schmelzpunkt der reinen Säure 176°, Ausbente bis jetzt nur $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ von der theoretischen Menge.

Das Trinitronaphtol und seine Salze sind durch grosse Krystallisationsfähigkeit und schöne Farbe ausgezeichnet. Sie tingiren ähnlich, doch brillanter wie das Martius'sche Gelb.

Ob ein Trinitroderivat auch des β -Naphtols bestehen kann, soll untersucht werden.