

Die Salzsäure kann mit Cl_2O Chlor bilden, das mit Aethylen sich zu Aethylenchlorid verbindet.

Bei der Einwirkung von Cl_2O auf C_2H_4 scheinen keine Produkte gebildet zu werden, die durch die Reaction von einem Molekül Anhydrid auf ein Mol. Aethylen entstehen. Die Frage nach der Entstehung dieser Produkte war der Zweck dieser Arbeit, und kann die Reaction von Unterchlorigsäureanhydrid auf andere Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Benzol, nicht unbedeutende Thatsachen zu Tage fördern.

Utrecht, 26. Juli 1878.

511. Arthur Lehmann: Untersuchungen über die Constitution des Ultramarins¹⁾.

(Eingesandt vom Verfasser.)

Der Ausgangspunkt für die folgenden Untersuchungen war ein grünes Ultramarin und ein blaues kieselarmes Ultramarin, E_{III} , aus der Fabrik Marienberg, welche Herr Reinhold Hoffmann dem Verfasser gütigst zur Verfügung gestellt hatte. Beide unterschieden sich in ihrer Zusammensetzung nicht wesentlich von den bei den Untersuchungen Reinh. Hoffmann's (Amtl. Ber. über d. Wiener Weltausstellung, Chem. Industrie, S. 678) und Jul. Philipp's (Ann. d. Chem., Bd. 184, S. 132) benutzten und analysirten kieselarmen Ultramarinen.

Mit dem untersuchten Blau E_{III} stimmt wohl am meisten das unter Nr. 8 von Reinh. Hoffmann als reinstes Blau der Fabrikation analysirte Ultramarin überein:

100 Th. wasserfreies Blau enthalten

	R. Hoffmann.	Lehmann.
S	8.27	8.4 8.2
SiO_2 + Thonrückstand	40.42	39.2 39.3

Bei der Berechnung der Analysen hat der Verfasser folgenden Weg consequent beachtet.

Der Schwefel, welcher bei der Zersetzung des Ultramarins durch Salzsäure als Schwefelwasserstoff entweicht (S_α), wurde mit der entsprechenden Menge Natrium zu Schwefelnatrium zusammengestellt.

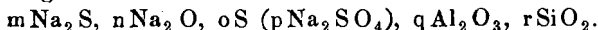
Der Schwefel, welcher bei jener Zersetzung in Säuren des Schwefels auftritt (S_γ), wurde mit der entsprechenden Menge Natrium als Na_2SO_4 berechnet.

¹⁾ Abdruck aus dem Bericht der Provinzialgewerbeschule zu Iserlohn für das Schuljahr 1877/8.

Die noch übrig bleibende Natriummenge wurde als Na_2O hingestellt.

Den bei der Zersetzung durch Salzsäure sich abscheidenden freien Schwefel ($\text{S}\beta$) nennt der Verfasser additionellen Schwefel und berechnet ihn als S.

Dann lassen sich weisses, grünes und blaues Ultramarin durch folgende allgemeine Formel darstellen:

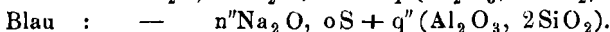
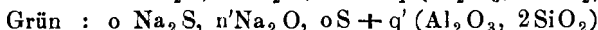
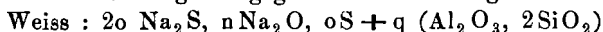


Die Menge Na_2SO_4 ist im Weiss und Grün nach R. Hoffmann gering. Auch im Blau betrachtet sie der Verfasser aus später zu entwickelnden Gründen als eine Verunreinigung.

Das Verhältniss $q:r$ weicht im Weiss, Grün und Blau nicht wesentlich von $1:2$ ab. Ebenso ist die Formel des bei der Fabrication von kieselarmem Ultramarin verwendeten Thones $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$. Der Verfasser wird nun im ersten Theil seiner Arbeit zeigen, dass sich das untersuchte grüne und blaue Ultramarin mit Leichtigkeit in eine Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$ und in eine Verbindung von Na, O und S spalten lässt.

Ein Blick auf die Analysen von R. Hoffmann genügt, um zu zeigen, dass im Weiss $m:o = 2:1$, im Grün No. 4 aber $m:o = 1:1$ ist. Was nun das Blau anbetrifft, so wird der Verfasser im zweiten Theile seiner Arbeit ein Blau kennen lehren, in dem $m:o = \frac{1}{6}:1$ ist. Er betrachtet als das „Endprodukt Blau“ ein solches, in dem $m = \text{Null}$ ist.

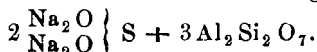
Diese Voraussetzungen zugegen erhält man folgende Formeln:



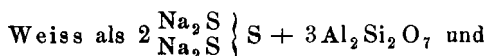
Es stehen nun in dem untersuchten Blau E_{III} die Zahlen $n'':o:q$ nahezu im Verhältniss $4:2:3$.

R. Hoffmann.				
4 Na_2O	248	25.3	22.7	23.7 ¹⁾
2 S	64	6.5	$\text{S}\alpha + \text{S}\beta$	6.1
3 Al_2O_3	309	31.5	29.9	31.7
6 SiO_2	360	36.7	37.5	38.5
	981	100.00		

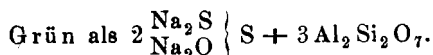
Das „Endprodukt Blau“ würde also folgende Formel haben:



Analog betrachtet der Verfasser



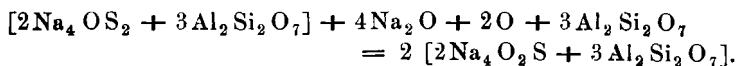
1) Hier sind noch 2-4 pCt. Na_2O für Na_2SO_4 abzurechnen.



Diese beiden Formeln sind hypothetisch. Das Weiss und Grün der Technik enthält einen Ueberschuss an Na_2O und $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Derselbe ist nach der Ansicht des Verfassers zwar als eine Verunreinigung von Weiss und Grün zu betrachten, aber für die Ueberführung beider in Blau wichtig.

	Berechnet auf R. Hoffmann 8.3 Th. Schwefel		
2 Na_2S	156	10.11	10.11
2 Na_2O	124	8.3	15.44
2 S	64	4.15	4.15
3 Al_2O_3	309	20.0	29.01
6 SiO_2	360	23.3	37.40
	1013	65.86	96.11

Der Verfasser stellt nämlich den Uebergang von Grün in Blau durch folgende Gleichung dar:



Mit der Zurückführung von Blau in Grün, die eine Reductionserscheinung sein würde, beschäftigt sich der Verfasser im dritten Theil seiner Arbeit.

I. Verhalten von Blau und Grün gegen verdünnte Salzsäure.

Wenn man eine Substanz, welche wie das Ultramarin physikalisch homogen, unschmelzbar, nicht flüchtig und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, auf chemische Homogenität prüfen will, so bleibt nur ein Weg übrig: die partielle Zersetzung.¹⁾

Der Verfasser suspendirte 15 g blaues Ultramarin in ca. 200 ccm Wasser, vertrieb die Luft aus dem Wasser und dem Kolben, in welchem sich das Wasser befand, durch Auskochen und schnelles Zustöpseln mit einem durchbohrten Kork, liess nach dem Erkalten durch die Durchbohrung 2.5 g Salzsäure von 1.132 specif. Gew. [also 0.6625 g HCl] mit Wasser verdünnt ansaugen und destillirte nach 24 Stunden einen Theil ab. Zur Absorption des entweichenden Schwefelwasserstoffs waren 2 mit Bromwasser und etwas Brom gefüllte Gefässe vorgelegt. Dieses Bromwasser wurde etwas erwärmt. Es wurde nie in dem Bromwasser eine Abscheidung von Schwefel bemerkt, es wurde vielmehr sämmtlicher Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure oxydirt, so dass nach Verjagen von überschüssigem Brom der Schwefel sofort als BaSO_4 bestimmt werden konnte.

¹⁾ Für die partielle Zersetzung wurde ein Kolben von 500 ccm Inhalt, für die totale Zersetzung (II.) ein Kolben von 100—150 ccm Inhalt verwendet.

Nach dem Austreiben des Schwefelwasserstoffs wurde der Inhalt des Kolbens filtrirt, im oxydirten Filtrat wurde der Schwefel als BaSO_4 bestimmt, und im wohl getrockneten Rückstand der Schwefel durch CS_2 ausgezogen und direct gewogen.

Ebenso wurde mit grünem Ultramarin verfahren, nur dass hier der als Schwefelsäure frei werdende Schwefel nicht bestimmt zu werden brauchte.

Bei beiden Ultramarinen ergab sich das merkwürdige Resultat, dass 1) keine Thonerde in Lösung gegangen (war, 2) concentrirte Sodalösung auch bei langem Kochen aus dem Rückstand nur sehr wenig Kieselsäure auszog. Die numerischen Resultate sind in folgender Tabelle niedergelegt:

	blaues Ultramarin			grünes Ultramarin
	I	II	III ¹⁾	
HCl	0.6625	0.6625	0.6625	0.6625
Na	0.466	—	—	0.438
S α (H_2S)	—	0.0384	0.0297	0.0783
S γ (H_2SO_4) . . .	—	0.0243	0.0200	=
S α + S γ	0.0700	(0.0627)	(0.0497)	(0.0783)
S β (S)	0.1800	0.1475	0.1750	0.0950
S α + S β + S γ . .	(0.2500)	(0.2102)	(0.2247)	(0.1733)
SiO $_2$	=	=	=	0.0605 ²⁾

Die vorstehenden Zahlen ergeben, 1) dass die in Lösung gegangene Natriummenge der angewendeten Salzsäuremenge äquivalent ist, 2) dass beim Blau die erhaltenen Zersetzungsprodukte fast in demselben Verhältnisse stehen wie in der ursprünglichen Substanz, 3) dass beim Grün mehr Na_2O ausgezogen wird, als der ursprünglichen Substanz nach dem ausgezogenen Schwefel entsprechen würde.

Im Verfolg der angewendeten Methode zeigte es sich, dass verdünnte Salzsäure das Ultramarin glatt in eine Verbindung von Natrium, Schwefel und Sauerstoff und in ein Silicat von der Zusammensetzung des Thons (aber von dem Verhalten des Nakrits vgl. Naumann, Mineralogie) spaltet.

Versuch 1. Unter Kochen von 4 g E_{III} in 150 ccm Wasser wurden allmählig 30 ccm einer Salzsäure, welche im ccm 0.03 g HCl enthielt, also 0.9 g HCl dem Ultramarin hinzugefügt. Das Ganze war hellblau geworden, am Boden lagen noch rein blaue Körner. In Lösung war nur

¹⁾ In III ist der Reactionsrückstand von II noch einmal mit derselben Menge Salzsäure behandelt. Der Doppelstrich bedeutet: fehlt. Die eingeklammerten Zahlen sind durch Addition erhalten.

²⁾ Auf 1 Atom ausgezogenes Na nur $\frac{1}{18}$ Molekül.

eine Spur Thonerde, nur eine Spur Na_2SO_3 resp. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und eine geringe Menge SiO_2 vorhanden. Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde wieder mit viel Wasser angerührt und mit weiteren 10 ccm genannter Salzsäure versetzt. Nach langem Kochen und 24stündigem Stehen war die Lösung noch etwas sauer, es befanden sich aber doch noch einige Körnchen hellblau in der jetzt thonähnlichen Masse. In Lösung war jetzt etwas Thonerde vorhanden. Als hingegen der in Wasser unlösliche Rückstand mit concentrirter Sodalösung 3 Stunden gekocht und noch 12 Stunden damit kalt behandelt wurde, wurde keine Kieselsäure ausgezogen.

Versuch 2. 5g grünes Ultramarin wurden mit 52ccm obiger Säure gekocht. Es waren nur noch einige Körnchen Blau vorhanden. In Lösung waren 0.088g Al_2O_3 . Während des „Austitirens“ von Grün war im Ganzen ausser der zunehmenden Helligkeit keine Wandlung der Farbe wahrzunehmen, nur dass am Schlusse einige Körnchen Blau übrig blieben.

Bei beiden Versuchen ist die angewendete Salzsäuremenge etwas grösser als die dem im Ultramarin vorhandenen Natrium äquivalente Grösse.

Das Austitiren des Ultramarins ist für kieselreiches Blau nicht gut anwendbar, da hier die verdünnte Salzsäure zu langsam wirkt.

II. Bläuung von Grün durch Schwefelsäureanhydrid.

Beim Studium der Bläuung von Grün zeigte es sich, dass sowohl Luft als Schwefligsäuregas (aus Kupfer und concentr. Schwefelsäure), letzteres unter Abscheidung von Schwefel, eigentlich nur recht langsam wirken.

Der Verfasser fand nun, dass SO_3 in Minuten so stark wirkt, wie SO_2 in Stunden. Auch durch Schmelzen mit gut entwässertem sauren schwefelsauren Kalium ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) wird das Grün sofort blau.

Luft, welche durch heisse rauchende Schwefelsäure gestrichen war und über das erhitzte Grün geleitet wurde, wirkte nicht sehr energisch. Die verwendete rauchende Schwefelsäure enthielt auch nur wenig SO_3 , und es mögen auch noch nicht die geeignetsten Versuchsbedingungen gefunden sein. Das aus $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ beim Glühen entweichende SO_3 wurde hingegen mit Vortheil verwandt.

Es wurde nämlich in eine kleine Platinschale ein Platindrahtdreieck und auf dieses ein Platintiegeldeckel gestellt. Die Schale konnte mit einem Porzellandeckel zugedeckt werden. Auf den Boden der Schale kam das saure schwefelsaure Kalium, auf den Tiegeldeckel das Grün. Man muss nun zunächst solange erhitzen, bis kleine Mengen Grün im Apparat nicht mehr zersetzt sondern gebläut werden. Vortheilhaft wechselt man bei diesem Erhitzen den Porzellandeckel, an dem sich H_2SO_4 ansetzt, mehrmals. Enthält jetzt das entweichende SO_3

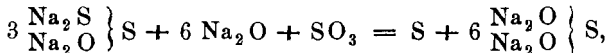
keine H_2SO_4 mehr, so bringt man die auf dem Platindeckel kurz geblühte Hauptmenge Grün in den Apparat. Einmal nimmt man den Porzellandeckel ab und rührt das Grün mit einem Platindraht um. Bald darauf schüttet man den Inhalt des Platindeckels in eine Achatreischale, rührt um und giebt in den Apparat zurück. Das Umrühren in der Reibschale wurde 2 bis 3 Mal bei jeder Probe (ca. 1g Substanz) gemacht. Schliesslich wurde das Blau in einem Porzellantiegel kurze Zeit zum Glühen erhitzt, in ein gut verschliessbares Gläschen geschüttet und so gewogen. Aus der gewogenen Menge wurde die in Wasser lösliche Substanz ausgezogen und (geglüht) gewogen. Die Differenz beider Wägungen wurde als Menge des Blau betrachtet, sodass die für letzteres angegebenen Zahlen möglicher Weise einen kleinen Fehler enthalten.

Angewendete wasserfreie Substanz	1.5272 g	1.8265 g
Daraus mit Wasser ausgezogene Substanz, geblüht	0.1720	0.2370
Blau aus der Differenz	1.3552	1.5895
S α	0.0137 = 1pCt.	0.0143 = 0.9pCt.
S γ	0.0135 = 1pCt.	0.0203 = 1.28pCt.
S β ¹⁾	verunglückt	0.0954 = 6pCt.

Das durch SO_3 erhaltene schöne Blau unterscheidet sich also wesentlich dadurch vom Blau E_{III}, dass die Menge S α vollständig gegen S β zurücktritt.²⁾ Hierdurch ist der Verfasser zu der Ansicht gelangt, dass im „Endprodukt Blau“ S α gänzlich fehlt.

Ebenso betrachtet derselbe die geringe Menge S γ als von einer Nebenreaction herrührend, wie dies vor ihm auch bei E_{III} Jul. Philipp an angeführtem Orte gethan hat. Es ist eben bei dem kieselarmeren Blau des Verfassers $S\gamma = \frac{1}{6} S\beta$, während bei kieselreichem Blau schon nach Reinh. Hoffmann $S\gamma$ etwa = $\frac{1}{3} S\beta$ ist.

Für die Bläuung durch SO_3 stellt der Verfasser folgende Gleichung auf:



wobei der Einfachheit halber die thonartige Substanz nicht mit berücksichtigt ist. Diese Gleichung besagt, dass die Bläuung durch SO_3 nur eine Oxydation ist. Für SO_2 und O (siehe früher) ist die Gleichung ganz analog.

Die von dem Verfasser ausgesprochenen Ansichten erklären auch, warum die nach dem Bläuen durch Wasser ausziehbaren Mengen

1) S β mit HCl und $KClO_3$ zu H_2SO_4 oxydirt und als $BaSO_4$ bestimmt.

2) Eine ähnliche Beobachtung hat Jul. Philipp neuerdings bei der Bläuung durch Chlor gemacht, dieselbe aber ganz anders aufgefasst. (Monit. scientif. (3) T. VIII. p. 509 und dem Verfasser auszüglich durch Chemiker-Zeit. 1878, 11. Juli, bekannt.)

Na_2SO_4 oder Na_2SO_3 nur gering sind. Sie würden nach ihm einer Nebenreaction entspringen und könnten bei geeignetem Operiren unbedeutend sein.

Nun ist auch klar, warum der Verfasser, um ein angenähertes Resultat für sein „Endprodukt Blau“ zu erhalten, bei Reinh. Hoffmann's Analyse von E_{III} , $\text{S}\alpha + \text{S}\beta$ vorläufig als $\text{S}\beta$ und dabei doch die vorhandene Natriummenge als Na_2O berechnen konnte.

III. Zurückführung von blauem Ultramarin in grünes.

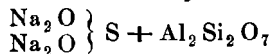
In einer früheren Publikation (diese Berichte, IX) berichtete der Verfasser über sein Ende 1874 gefundenes Verfahren, grünes Ultramarin durch Erhitzen von Blau mit Natriumsulfat und Kohle zu erhalten. Der Verfasser trägt jetzt die Versuchsbedingungen für Erhaltung eines sehr schönen Grün sowie die früher vorbehaltene, genauere Prüfung der Reaction nach.

Er erhitzt 2 g E_{III} , 3 g Na_2SO_4 , $\frac{1}{2}$ g Holzkohle sehr innig gemischt während 3 Stunden zur schwachen Rothgluth. Da aber die Reaction fast bis zum Weiss vorangehen kann, so erhitzt er, um die schön grüne Farbe hervortreten zu lassen, das ausgewaschene Hellgrün (od. nicht so gut Hellblaugrün) kurze Zeit bei Luftzutritt und wäscht nochmals aus. Man muss einen Ueberschuss von Na_2S anwenden, da sonst die Reaction ausserordentlich selten gut gelingt.

Das wasserfreie E_{III} enthält 8.3 pCt. Schwefel, das daraus dargestellte Grün, wasserfrei, 7.20 pCt. Schwefel und das aus diesem mit Hülfe von SO_3 dargestellte schöne Blau, wasserfrei, 7.06 pCt. Schwefel, woraus folgt, dass bei dem Grünmachen von Blau kein Na_2S aufgenommen wird. Der Verfasser ist nun der Ansicht, dass das Schwefelnatrium durch Rückgang in schwefelsaures Natrium als Reductionsmittel wirkt.

Diese Ansicht wird dadurch unterstützt, dass man nach starkem Glühen von Blau mit feinzerteilter Kohle nahe dem Boden des Tiegels etwas Grün findet. Diese Reaction lässt sich aber im Porzellantiegel nicht gut durchführen, da man zu stark erhitzen muss, und da die Masse nicht so dicht wie bei Anwendung von Na_2S ist, wodurch die hinzuströmende Luft viel eher schädlich wirkt.

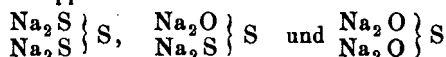
Des Verfassers Versuche entscheiden nun nicht, ob nothwendig die Natriumverbindung und die thonähnliche Verbindung in den angegebenen Verhältnissen im Ultramarin vorhanden sein müssen. Es könnte auch in den untersuchten Sorten ein Ueberschuss an thonähnlicher Verbindung vorhanden und beispielsweise die Formel für Blau



sein. Versuche im Grossen werden hierüber wohl entscheiden. Vor-

läufig spricht nur das gegen diese Annahme, dass bei dem Grünmachen von Blau so gar kein Na_2S aufgenommen wird.

Von Interesse wäre es nun, zu untersuchen, ob man nicht die hypothetischen Gruppen



auch als isolirbare Substanzen darstellen können wird. Der Verfasser wird fortfahren, zu ihrer Erlangung Versuche anzustellen, doch stellt er aus praktischen Gründen die Aufsuchung derselben frei. Ebenso giebt er die Untersuchung der Metallultramarine nach seiner Methode frei¹⁾.

Dagegen behält sich der Verfasser vollständig die Untersuchung der kieselreichen blauen, violetten und rothen Ultramarine auf dem von ihm angebahnten Wege vor. Er wird auch hier in der bisherigen Weise vorgehen, wenn er bei den Ultramarinfabrikanten ein ebenso offenes Entgegenkommen findet.

Iserlohn, 19. August 1878.

Nach der im 1. und 2. Juliheft von Dinger's Polyt. Journ. veröffentlichten Arbeit von Knapp und Ebell über Ultramarin haben dieselben schon vor 3 Jahren gefunden, dass grünes Ultramarin durch SO_3 oder durch Schmelzen mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ blau gemacht werden kann. Ich habe vollständig unabhängig davon dieselbe Reaction im Mai und Juni d. J. gefunden und verfolgt, während mir die Publikation von Knapp und Ebell erst gestern bekannt geworden ist. Der Theil II meiner Arbeit mag daher als ein Beitrag zu der Knapp und Ebell'schen Reaction betrachtet werden.

A. L.

Pasewalk, 11. September 1878.

512. R. Fassbender: Ueber Doppelsalze des Calciumsulfats mit anderen Salzen und das Verhalten von Gyps in einigen gesättigten Salzlösungen.

(Eingegangen am 25. September.)

Im Jahrgang 1876 dieser Berichte (S. 1360) habe ich eine Analyse mitgetheilt, aus welcher ich auf die Existenz eines Salzes $\text{CaSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ geschlossen habe. Ein solches Salz existirt nicht. Der auf früher beschriebene Weise durch Eintragen von festem Kaliumsulfat in eine mit Gyps und Chlorkalium gesättigte Lösung erhaltene Niederschlag erwies sich bei weiteren Untersuchungen als ein Gemenge von Calcium-Kaliumsulfat mit wechselnden Mengen

¹⁾ Man betrachte einmal das Unger-Philipp-Heumann'sche Silberultramarin in der Art des Verfassers.