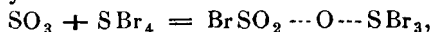
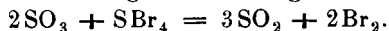


In gleich negativem Sinne verlief der Versuch Schwefeloxytetrbromid darzustellen. Rose<sup>1)</sup> thut eines misslungenen Versuches Erwähnung, welchen er ausgeführt, um durch Vereinigung einer Lösung von Schwefel in Brom mit Schwefelsäureanhydrid zu einer Doppelverbindung zu gelangen; er bemerkte dabei kein Auftreten von schwefeliger Säure.

Ich brachte bei einer Temperatur von  $+6^\circ$  zu verschiedenen Malen eine Lösung von einem Atomgewicht Schwefel in vier Atomgewichten Brom zu Schwefelsäureanhydrid im Verhältniss 1 Mol.  $\text{SBr}_4$  auf 1 Mol.  $\text{SO}_3$  und konnte stets beobachten, wie das Schwefelsäureanhydrid allmählig zerfloss, und durch ein dem Gefäss aufgesetztes Rohr schweflige Säure, durch etwas Brom gefärbt, in constantem Strom entwich. Der Rückstand war ein flüssiges Gemisch von Schwefelsäureanhydrid, schwefeliger Säure und Brom, darunter eine Schichte Brom mit unzersetztem Bromschwefel; man kann somit auf diese Weise kein Schwefeloxytetrbromid bekommen nach der Gleichung:



sondern es erfolgt Umsetzung nach der folgenden Gleichung:



## 529. Rud. Riekmann: Ueber die Constitution des Ultramarins.

(Eingegangen am 13. November.)

Im Folgenden theile ich der Gesellschaft die Resultate meiner Untersuchungen über Ultramarin in Kürze mit, bemerkend, dass eine ausführlichere Darlegung an anderer Stelle erfolgen wird.

Bekanntlich zerfällt die Fabrikation des Ultramarins in 2 Hauptabschnitte:

- 1) Erzeugung des Glühprodukts, der Ultramarinmuttersubstanz;
- 2) Röstung, Verwandlung in Ultramarinblau.

### I. Ultramarinmuttersubstanz, Ultramarinweiss.

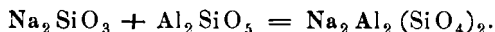
Als Muttersubstanz ist unbedingt das Ultramarinweiss anzusehen, welches zuerst von Ritter dargestellt wurde, und welches durch Auswaschen des Glühprodukts erhalten werden kann. Eine Analyse desselben ergab nach Abzug von Wasser und Rückstand:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.51	S als H <sub>2</sub> S	4.06
Na <sub>2</sub> O	28.20	S abgeschieden	1.66
SiO <sub>2</sub>	35.57		

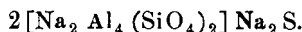
<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 44, 327.

Was zunächst die Verbindung des Schwefels im Ultramarinweiss anbelangt, so ist zu bemerken, dass keine Schwefel-Sauerstoff-Verbindung vorliegt, weil sich weder erhebliche Mengen von schwefeliger Säure noch von Schwefelsäure nachweisen lassen; vielmehr muss man mit Bestimmtheit annehmen, dass der Schwefel in Form eines Sulfids vorhanden ist und zwar wesentlich als Monosulfid, da die Menge des sich auf Zusatz von Säuren ausscheidenden Schwefels gegen den als Schwefelwasserstoff auftretenden viel zu gering ist, um ein Polysulfid bilden zu können. Nach Knapp und Ebell (Dingl. Polyt. Journ. 229, S. 69) erhält man bei Anwendung eines durch Reduction aus Natriumsulfat gewonnenen Sulfids (dem nur geringe Mengen von Polysulfid beigemischt waren) ein Ultramarinweiss, welches eine intensivere, blaue Farbe liefert als ein aus einem Gemenge von Mono- und Polysulfid dargestelltes. Dass der Schwefel nicht in Verbindung mit dem Aluminium oder Silicium vorhanden, ist schon von anderen Chemikern nachgewiesen. Hiernach ist also als wesentliche und charakteristische Schwefelverbindung das Natriummonosulfid im Ultramarinweiss anzunehmen.

Ueber die Verbindungsverhältnisse des Aluminiums und der Kieselsäure giebt uns die Analyse einigen Aufschluss. Den erhaltenen Werthen entspricht am besten ein Natrium-Aluminiumsilicat von der Formel:



Treten 2 Mol. dieses Doppelsilicats mit einem Mol. Natriummonosulfid zur Bildung von Ultramarinweiss zusammen, so resultirt die Formel:



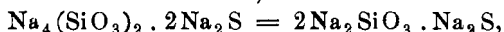
Dieser Formel würde folgender Procentgehalt entsprechen:

$\text{Al}_2\text{O}_3$	31.02	$\text{SiO}_2$	36.15
$\text{Na}_2\text{O}$	28.00	S	4.82.

Vergleicht man diese Zahlen mit denen obiger Analyse, so muss die Differenz im Schwefelgehalt auffallen, erwägt man jedoch, dass der Process niemals ganz glatt vor sich geht, dass sowohl Polysulfide wie auch freier Schwefel vorhanden sein können, so kann man die Richtigkeit obiger Formel wohl anerkennen. Wie wir später sehen werden, kann die Anzahl der Mol.  $\text{Na}_2\text{S}$ , welche mit dem Doppelsilicat verbunden sind, verschieden sein, sie kann bis zu 2 Mol.  $\text{Na}_2\text{S}$  auf 1 Mol. Silicat steigen. Das ideale Ultramarinweiss hätte demnach die Formel:



oder, da, wie wir später sehen werden, das Aluminiumsilicat durch Natriumsilicat ersetzt werden kann, die Formel:

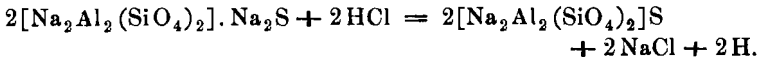


d. h. das ideale Ultramarinweiss ist eine Verbindung von Natriumsilicat mit Schwefelnatrium.

Aus dem Verhalten des Ultramarinweiss gegen Säuren muss man schliessen, dass das Schwefelnatrium in Molekularbindung mit dem Doppelsilicat vorhanden ist.

## II. Ultramarinblau.

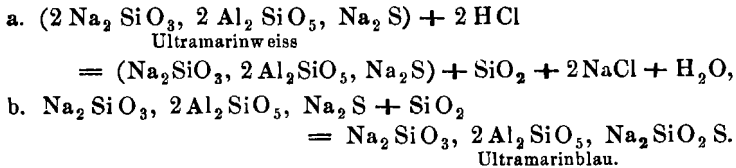
Die Ueberführung des Ultramarinweiss in Ultramarinblau geschieht durch Rösten auf Zusatz von Schwefel, welcher hierbei zu schwefliger Säure verbrennt, und diese ist es, welche als bläuendes Agens wirkt. Nach Knapp und Ebell sind überhaupt alle Säureanhydride Bläuungsmittel; als vorzüglichstes ist wohl gasförmige Chlorwasserstoffsäure zu nennen. Schon Ritter beobachtete, dass beim Bläuungsprocess dem Ultramarinweiss eine bestimmte Menge Natrium entzogen wird, welches sich mit der angewandten Säure verbindet. Durch wiederholtes Glühen im Chlorwasserstoffstrom und nachfolgendem Auswaschen wurde einer Probe Ultramarinweiss 16.79 pCt. NaCl = 6.60 pCt. Na entzogen. Auf obige Formel bezogen, entspricht dieser Gehalt fast 2 Na (welche 7.09 pCt. Na verlangen). Die Differenz von 0.49 pCt. Na liesse sich wohl dadurch erklären, dass es sehr schwierig ist, das Ultramarinweiss seiner ganzen Masse nach in Blau überzuführen. Wenn wir also einen Verlust von 2 Na annehmen, so würde sich der Bläuungsprocess in folgender Weise veranschaulichen lassen:



Jetzt liegt die Frage vor, welche 2 At. Na werden dem Ultramarinweiss bei der Ueberführung in Blau entzogen? Hierzu ist Folgendes zu bemerken.

1) entwickelt sich beim Bläuungsprocess nur verhältnissmässig wenig  $\text{H}_2\text{S}$ , um eine Zersetzung des  $\text{Na}_2\text{S}$  annehmen zu können;

2) wird neben dem Natrium auch noch Aluminium in Form von  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  entzogen, ein Beweis, dass merkwürdigerweise das bläuende Agens auf das Doppelsilicat einwirkt. Hiernach entzieht das Bläuungsmittel dem Silicat Natrium resp. Aluminium und macht somit Kieselsäure frei, welche im statu nascendi auf Natriumsulfid einwirkt und die Bildung eines Natriumsulfosilicats bewirkt:



Wie schon oben angedeutet können 2, 3 und 4 Mol.  $\text{Na}_2\text{S}$  mit 2 Mol. Doppelsilicat im Ultramarinweiss vorhanden sein, in diesem

Fall würde sich der Bläuungsprocess in folgender Weise veranschaulichen lassen:

- a.  $2\text{Na}_2\text{SiO}_3, \text{Al}_2\text{SiO}_5, \text{Na}_2\text{S} = 2\text{Al}_2\text{SiO}_5 + 2\text{Na}_2\text{SiO}_2\text{S}$ ,
- b.  $2\text{Na}_2\text{SiO}_3, \text{Al}_2\text{SiO}_5, \text{Na}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{SiO}_3, \text{Al}_2\text{SiO}_5 + 2\text{Na}_2\text{SiO}_2\text{S}$ ,
- c.  $2\text{Na}_3\text{SiO}_3, \text{Al}_2\text{SiO}_5 \cdot 3\text{Na}_2\text{S} = \text{Al}_2\text{SiO}_5 + 3\text{Na}_2\text{SiO}_2\text{S}$ ,
- d.  $2\text{Na}_3\text{SiO}_3, \text{Al}_2\text{SiO}_5 \cdot 4\text{Na}_2\text{S} = 4\text{Na}_2\text{SiO}_2\text{S}$ .

So kommen wir also schliesslich zu der einfachen Verbindung  $\text{Na}_2\text{SiO}_2\text{S}$ , einem Natriumsulfosilicat, welches man wohl als die ideale Form des Ultramarinblaus ansehen kann.

Bei der Darstellung des Ultramarinblaus werden natürlich die eben angeführten Reactionen theilweise neben einander verlaufen, wesshalb es auch bis jetzt unmöglich war, aus der Analyse Schlüsse auf die Constitution des Ultramarins zu ziehen. Die erste angeführte Reaction findet besonders bei den oben genannten kieselarmen Ultramarinen statt. Die Reaction verlangt folgende Procente:

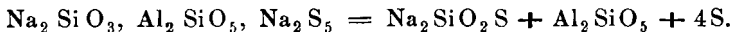
$\text{Al}_2\text{O}_3$	34.22	$\text{SiO}_2$	39.87
$\text{Na}_2\text{O}$	20.60	S . .	5.31.

Die Analyse eines kieselarmen Ultramarins ergab nach Abzug von Wasser und Rückstand:

$\text{Al}_2\text{O}_3$	31.89	$\text{SiO}_2$	39.95
$\text{Na}_2\text{O}$	21.17	S . .	6.17.

Wie man aus der Analyse ersieht, hat auch eine Einwirkung auf Aluminium stattgefunden, sodass nebenbei auch noch eine der anderen angeführten Reactionen vor sich gegangen ist.

Die sub a) und b) aufgestellten Reactionen scheinen neben einander besonders bei der Fabrikation kieselreicher Ultramarine vor sich zu gehen. Ferner veranlasst die Anwesenheit von Polysulfiden ein Freiwerden von Schwefel:



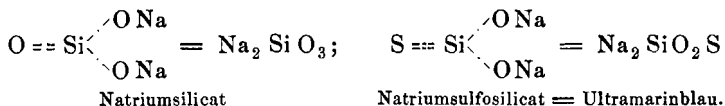
In der That scheidet sich bei der Auflösung des Ultramarinblaus eine sehr beträchtliche Menge von Schwefel ab.

Es liegt natürlich der Versuch nahe, die Verbindung  $\text{Na}_2\text{SiO}_2\text{S}$  isolirt darzustellen. Versuche, diesen Körper durch directe Einwirkung von  $\text{SiO}_2$  auf  $\text{Na}_2\text{S}$  zu erhalten, haben bis jetzt zu keinem befriedigenden Resultat geführt, jedoch sind dieselben noch nicht abgeschlossen. Dass sich das Natriumsulfosilicat auch durch directe Einwirkung bildet, geht daraus hervor, dass auf Zusatz von freier Kieselsäure zum Ultramarinsatz (Fabrikation kieselreicher Ultramarine) ein an Schwefel reicheres und intensiveres Blau gebildet wird.

Glüht man vorsichtig ein Gemenge von  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , und erhitzt das Glühprodukt in einem Strom von Chlorwasserstoffsäure, so erhält man ein Produkt, welches in seinen Eigenschaften vollständig mit dem Ultramarinblau identisch ist. Hiernach hat also die Kieselsäure ganz besonders im *statu nascendi* die Fähigkeit, mit dem  $\text{Na}_2\text{S}$

in Verbindung zu treten. Ich will noch bemerken, dass das Gelingen des Versuches sehr von der richtigen Regulierung der Temperatur abhängig ist; bei zu niedriger Temperatur findet keine Verbindung zwischen  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  statt, bei zu hoher, Sinterung und Zersetzung. Hiernach ist also auch die Rolle des Aluminiumsilicats erklärlich, welches nach obiger Formel ja überflüssig wäre; durch die Schwerschmelzbarkeit desselben wird der Sinterung und somit der Zersetzung vorgebeugt.

Was die innere Constitution des Natriumsulfosilicats und somit auch die des idealen Ultramarinblaus anbetrifft, so lässt sich dieselbe sehr leicht aus der Constitution des Natriumsilicats ableiten:



Kalk a. Rhein, den 12. November 1878.

### 530. H. Schröder: Beiträge zum Volumgesetz und Sterengesetz.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 15. November.)

#### D. Die Bleistere und Kaliumstere.

31) Die Stere des Bleis und des Kaliums, welche sich nach dem Sterengesetz auf die Mehrzahl ihrer Verbindungen überträgt, ist nahe genau =  $\overline{6.00}$ . In bestimmten Verbindungsgruppen erleidet die herrschende Stere eines Elementes kleine Modificationen, die jedoch nur durch sehr zahlreiche und sehr genaue Beobachtungen ermittelt werden können. Während z. B. die Kaliumstere im Carbonat, im Nitrat und im Selenat genau =  $\overline{6.00}$  scheint, ist sie im Sulfat und Chromat auf etwa  $\overline{5.95}$  erniedrigt. Während die Bleistere im Sulfat und Chromat = 6.0 ist, ist sie im metallischen Blei und im Selenat etwa =  $\overline{6.07}$ . Wäre die Kaliumstere völlig genau constant, so würden z. B. die entsprechenden Kaliumalaune der Schwefelsäure und Selensäure genau um 6.0 für jedes Atom Schwefelsäure und Selensäure in ihrem Volum sich unterscheiden; nach den vorzüglichen Bestimmungen von Pettersson ist ihre Differenz jedoch stets etwas grösser, im Mittel = 6.6 etwa. Die Ursache liegt darin, dass die Kaliumstere von  $\overline{6.0}$  im Selenat nach den besseren Beobachtungen auf etwa  $\overline{5.95}$  im Sulfat erniedrigt ist. Diese Modificationen sind jedoch so klein, dass sich im Allgemeinen die Volume