

soviel bisher bekannt die einzigen sind, welche mit Kupferoxyd und Natronlauge gekocht, Verbindungen von rother Farbe erzeugen. Das Biguanid unterscheidet sich von den beiden andern dadurch, dass diese kupferhaltige Verbindung bei ihm noch eine salzfähige Basis ist, deren Salze durch Ammoniak nicht zerlegt werden, und dass demgemäss bei ihm die erwähnte Farbenreaction nicht nur durch Natron, sondern auch schon durch Ammoniak hervorgerufen wird, wobei indess zu bemerken, dass bei Anwendung des letzteren Reagens wegen der Schwerlöslichkeit der Salze die Farbe der Flüssigkeit wenig intensiv ist.

Halle, Chemisches Institut der Universität.

### 208. Karl Heumann: Darstellung und Analyse des Kaliumultramarin.

(Eingegangen am 28. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die grosse Reactionsfähigkeit, welche das gelbe Silberultramarin den Haloidmetallen<sup>1)</sup> gegenüber zeigt, gestattet — wie ich bereits im Jahre 1877 mittheilte<sup>2)</sup> — mit Leichtigkeit eine ganze Reihe von Ultramarinen herzustellen, welche andere Metalle an Stelle des Silbers enthalten. Genauer untersucht wurde bis jetzt nur das Kaliumultramarin.

Wird Silberultramarin mit überschüssigem, gepulverten Kaliumchlorid, -bromid oder -jodid im Porzellantiegel erhitzt, so tritt bereits vor Beginn der Schmelzung blaugüne Färbung ein, doch scheint die Reaction erst völlig beendet zu sein, wenn die Masse erweicht ist. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, welches das entstandene Silberkaliumchlorid, (-bromid, u. s. w.) zersetzt. Nach Entfernung des ausgeschiedenen Chlorsilbers, resp. Bromsilbers u. s. w. durch Ammoniak oder verdünnte Cyankaliumlösung, hinterbleibt das Kaliumultramarin als prächtig lasurblaues Pulver.

<sup>1)</sup> Auch Methyl- und Aethyljodid liess ich (im Herbst 1877) auf Silberultramarin bei 130—140° im zugeschmolzenen Rohr während 2 Tagen einwirken, das grünlige Produkt gab an Cyankaliumlösung etwas Jodsilber ab und entliess beim Erhitzen ein wenig Methyl- resp. Aethylsulfid. Die eintretende Ersetzung des Silbers durch das Alkoholradical schien sich aber nur sehr schwierig zu vollenden, und eine höhere Temperatur durfte wegen der leichten Zersetzlichkeit des Silberultramarin nicht angewandt werden. Neuere Versuche ergaben, dass auch gasförmiges Methylchlorid beim Zusammentreffen mit erhitztem Silberultramarin oder blauem Natriumultramarin Methylsulfid und Chlorsilber resp. Chlornatrium bildet. Ich habe diese, wie es scheint keiner quantitativen Controle zugängigen Reactionen nicht weiter verfolgt. Hr. de Forcrand, welcher neuerdings (Bull. soc. chim. 31, 161) Silberultramarin mit Jodäthyl 4 bis 5 mal während 60 Stunden auf 180° erhitzte, erhielt ein hell fahlgraues Pulver (von welchem noch keine Analyse mitgetheilt ist), das allen Angaben des Autors zufolge zwar nur als eine in ziemlich hohem Grade zersetzte Substanz angesehen werden kann, indess zweifellos eine gewisse Menge einer organischen Verbindung enthält.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1345.

Bei Anwendung von Jodkalium wurde stets das schönste Produkt erhalten, was unter anderem wohl auf die niedrigere Schmelztemperatur des Jodkaliums zurückzuführen ist, da das Silberultramarin beim Erhitzen für sich, wie schon der mehrmalige Farbenwechsel zeigt, Veränderung erleidet. Das zur Analyse dienende Kaliumultramarin war daher mittelst Jodkalium dargestellt worden.

Um den Uebergang des Silberultramariens in die Kaliumverbindung genauer zu verfolgen, wurden 0.8042 g bei 140° getrocknetes Silberultramarin mit 4.4019 g reinem, wasserfreien Jodkalium innig vermischt und im bedeckten Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt. Die erkaltete, blaue Masse wurde mit vielem Wasser völlig ausgezogen, und die im Filtrat noch enthaltene Kaliummenge bestimmt. Hiernach berechnete sich die in die Ultramarinverbindung übergegangene Kaliummenge zu 0.1333 g. Das erhaltene Kaliumultramarin enthielt nach dem Ausziehen mit Cyankaliumlösung und völligem Auswaschen nur noch eine Spur von Silber und somit war das im Silberultramarin enthaltene Silber (0.3857 g) so zu sagen völlig durch Kalium ersetzt worden. Da jenem Silbergehalt 0.1396 g Kalium äquivalent sind, so ist der Ersatz des Silbers durch Kalium ein äquivalenter gewesen.

Bei der Darstellung des Kaliumultramariens in etwas grösserer Menge zeigte das Produkt immer einen sehr geringen Gehalt an Silberflittern, welche wohl von einer Reduction des Jodsilbers durch die Schwefligsäureverbindungen herrührten und durch Schlämmen ohne grossen Substanzverlust nicht entfernt werden konnten. Es blieb daher nichts übrig, als das Silber durch Behandeln der ganzen Masse mit Jodlösung und nachherigem Ausziehen mit Cyankaliumlösung herauszunehmen; aber selbst nach wiederholter Ausführung dieser Operation zeigte das Kaliumultramarin bei der Analyse noch eine wägbare Menge von Silber. Zu den Analysen wurde bei 140° bis zu constantem Gewicht getrocknetes Kaliumultramarin benutzt, welches von zwei verschiedenen Darstellungen herrührte; das Produkt der ersten Darstellung (I) war nur einmal, das der zweiten (II) aber mehrmals mit Jod und Cyankaliumlösung behandelt worden.

	I.	II.
K	24.66 <sup>1)</sup>	24.42 <sup>2)</sup>
Al	13.48	13.51
S (Gesamt-)	7.16	6.79
Si	14.74	15.29
Thonrückstand	1.03	—
Silber	0.22	0.13
H <sub>2</sub> O <sup>3)</sup>	1.33	—

<sup>1)</sup> Als Kaliumsulfat bestimmt.

<sup>2)</sup> Als Kaliumplatinchlorid bestimmt.

<sup>3)</sup> Durch Auffangen des beim Glühen entweichenden Wassers in einer gewogenen Chlorcalciumröhre bestimmt.

Die mehrmalige Behandlung des zur Analyse II dienenden Materials mit Jodlösung kann möglicherweise eine geringfügige Zersetzung des Kaliumultramarins veranlassen haben, was sich durch den etwas geringeren Gehalt desselben an Schwefel und Kalium und die Vermehrung des Siliciumbetrags auszudrücken scheint. Der geringe Silbergehalt, sowie das bei 140° noch nicht ausgetriebene Wasser und der durch Säuren nicht aufschliessbare sogen. Thonrückstand gehören nicht zur Ultramarinverbindung und müssen daher in Abzug gebracht werden, wenn man über die Zusammensetzung der letzteren Aufschluss haben will. Bei einer solchen Berechnung ergeben sich folgende Zahlen:

	I.	II.	Mittel	Atomverhältniss	
K	25.31	24.98	25.19	0.644	oder 2.88
Al	13.83	13.86	13.84	0.503	2.25
S	7.34	6.94	7.14	0.223	1
Si	15.13	15.68	15.40	0.550	2.46
O (Diff.)	38.39	38.54	38.43	2.401	10.76.

Das als Ausgangsmaterial dienende Marienberger Blau (der sog. kieselarmen Reihe) von möglichster Reinheit und das daraus dargestellte Silberultramarin ergaben bei analoger Berechnungsweise folgende Zusammensetzung:

	Natriumultramarin		Silberultramarin		
	Atomverhältniss		Atomverhältniss		
Na	17.07	2.96	Ag	48.66	3.00
Al	16.13	2.34		9.23	2.23
S	8.02	1		4.81	1
Si	17.69	2.52		10.24 <sup>1)</sup>	2.43
O	41.09	10.27		27.06	11.27.

Frühere Versuche haben jedoch gezeigt, dass bei der Zersetzung des Silberultramarins durch Säuren sich  $\frac{1}{3}$  des Silbers mit genau der Hälfte des gesammten Schwefels verbunden als  $\text{Ag}_2\text{S}$  abscheidet und wir müssen daher die Verhältnisszahlen mindestens verdoppeln, um dieser Zersetzung Rechnung zu tragen.

Es ergeben sich dann folgende Atomverhältnisse:

	Natriumultramarin	Silberultramarin	Kaliumultramarin
M'	5.9	6.0	5.8
Al	4.7	4.5	4.5
Si	5.0	4.9	4.9
S	2	2	2
O	20.5	22.5	21.5.

Hieraus ist zu ersehen, dass die näher untersuchten Ultramarine der sogen. kieselarmen Reihe auf 2 Atome Schwefel, 6 Atome des

<sup>1)</sup> In der früheren Mittheilung (diese Berichte XII, 61) steht durch einen Druckfehler 10.04

einwertigen Metalls enthalten; dagegen ist nicht anzunehmen, dass die gefundenen Aluminium- und Siliciummengen vollständig zur Constitution des Ultramarins gehören. Die nicht wohl zu vermeidende Einwirkung der Luft auf das bereits gebildete, erhitzte Ultramarin veranlasst eine geringfügige Zersetzung desselben, welche — wie durch directe Versuche an zuvor fertig ausgewaschenem Ultramarin nachgewiesen ist — bewirkt, dass beim nachherigen Auswaschen etwas Natrium und Schwefelsäure in Lösung gehen. Hierdurch muss nothwendigerweise die Menge des Aluminiums und Siliciums im fertigen Produkt etwas zu gross erscheinen im Vergleich zur reinen Ultramarinverbindung; bei einem Atomverhältniss von 4 Atomen Silicium und 4 Atomen Aluminium auf 6 Atome Natrium würde das Ultramarinblau eine dem Hauyn analoge Formel besitzen, dessen nahe Beziehungen zum Ultramarin den Gegenstand einer demnächstigen Mittheilung bilden soll.

Das Kaliumultramarin erscheint unter dem Mikroskop bei 690facher Vergrösserung als ein gleichartiges Pulver aus durchsichtigen, blauen Körnchen von unregelmässiger Gestalt. Die schöne, dunkelblaue Farbe des Kaliumultramarins zeigt im Vergleich zu dem als Ausgangsmaterial dienenden Marienberger Blau einen etwas grünlichen Stich, resp. letzteres erscheint ein wenig röthlicher. Da bei manchen Darstellungen des Kaliumultramarins ein mehr grünblaues Produkt erhalten wurde, so suchte ich nach der Veranlassung und fand, dass die Art des Erhitzens bei jener Operation von Einfluss ist, und dass ferner Silberultramarin, welches für sich zuvor soweit an der Luft erhitzt worden war, bis es eine blass röthliche Farbe angenommen hatte, nun beim Schmelzen mit Jodkalium oder Jodnatrium keine blauen, sondern schön grasgrüne Ultramarine lieferte. Die Ursache dieser höchst sonderbaren, mit der Erwartung im directesten Gegensatz stehenden Erscheinung ist noch aufzuklären.

Bei der Zersetzung durch verdünnte Säuren entwickelt das Kaliumultramarin Schwefelwasserstoff; wurde vor dem Säurezusatz eine Silber- oder Kupfersalzlösung beigefügt, welche die Schwefelwasserstoffentwicklung verhindert, so war höchstens eine Spur von schwefeliger Säure durch den Geruch wahrzunehmen. Im Niederschlag findet sich gallertartige Kieselsäure, der sogen. Thonrückstand und freier Schwefel.

Wird Kaliumultramarin mit conc. Silbernitratlösung in gelinder Wärme digerirt, so geht es in wenigen Augenblicken in lebhaft gelbes Silberultramarin über, welches seinerseits nach dem Auswaschen und Trocknen durch vorsichtiges Erhitzen mit Jodkalium wiederum in ein Kaliumultramarin zurückverwandelt werden kann, dessen Farbintensität von derjenigen des ursprünglich angewandten durchaus nicht verschieden ist.

Die directe Darstellung eines Kaliumultramarin nach einem der Natriumultramarinanalogen Verfahren ist schon vielfach vergeblich versucht worden. Guimet<sup>1)</sup> gab zwar an, auf diesem Wege ein weisses Kaliumultramarin erhalten zu haben, aber da er es unterlassen hat, eine Analyse seines Produktes auszuführen, so bleibt es zweifelhaft, ob in der That ein den Natriumultramارين analog oder ähnlich zusammengesetzter Körper gewonnen wurde.

Zürich, chem.-techn. Laborat. des Polytechnikums.

**209. H. F. Wiebe: Ueber die wärmemechanische Beziehung zwischen dem Siedepunkt und dem Schmelzpunkt der starren Elemente.**

(Eingegangen am 1. Mai.)

Auf Seite 610 des XI. Jahrganges dieser Berichte habe ich eine kurze Mittheilung über den auf das Atomvolumen bezogenen Ausdehnungscoefficienten der Elemente im starren Zustande gemacht. Gegenwärtig bin ich in der Lage von einer Anwendung dieser physikalischen Grösse zu sprechen, welche theoretische wie vielleicht auch einiges praktisches Interesse haben möchte.

Bei der Ausdehnung der starren und flüssigen Körper durch die Wärme bewirkt der Zuwachs der vorhandenen Wärmespannkraft eine Entfernung der Moleküle von einander. Die Ausdehnung wirkt also der gegenseitigen Anziehung der Moleküle entgegen. Im Gaszustande ist diese nahezu ganz aufgehoben und wir erkennen hier das wahre Ausdehnungsgesetz in fast voller Reinheit. Anders bei den starren und flüssigen Körpern, die aus Molekülgruppen bestehen. Nichtsdestoweniger lässt sich aber hier eine Beziehung aufdecken, die uns zum wenigsten den Weg zeigt auch für diese Phänomene ein allgemein giltiges Gesetz zu finden. Freilich müssen wir zum Voraus betonen, dass die vorhandenen Beobachtungsdaten lückenhaft sind und zum Theil nicht die erforderliche volle Sicherheit gewähren, aber dessen ungeachtet wird man die unsern Betrachtungen zu Grunde liegende, maassgebende Anschauung nicht verkennen.

Wir werden nämlich nachweisen, dass für eine Reihe von Körpern diejenige Wärmemenge, welche nöthig ist, um bei constantem Druck einer Atmosphäre gleiche Volumina derselben vom Schmelzpunkt bis zum Siedepunkt zu erwärmen zu ihrem umgekehrten absoluten Ausdehnungscoefficienten in demselben constanten Verhältniss steht.

Für das Quecksilber sind die Daten am genauesten bekannt, auch verbürgt das regelmässige Verhalten seiner Eigenschaften zur Tempe-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 29,99.