

Trisulfosäure des β -Naphthylphenylamins habe ich durch Einwirkung der 6-fachen Menge englischer Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur erhalten. Es bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser schwieriger als die betreffende Verbindung lösliches Produkt. Ich habe ferner die Nitro- und Nitrosoverbindungen dargestellt, der Ferien wegen aber noch nicht genügend untersucht.

Genf. Universitätslaboratorium.

457. P. G. Silber: Ueber die Einwirkung von Chlorwasserstoff bei höherer Temperatur auf die Ultramarine der kieselreichen Reihe.

(Eingegangen am 13. Oktober.)

Von den Ultramarinen der sogenannten kieselreichen Reihe hat das Ultramarinroth in letzter Zeit eine gewisse technische Bedeutung erlangt. — Die wenigen Analysen, die wir über diesen Körper meines Wissens bisher besaßen¹⁾, bezogen sich auf gewisse Rohprodukte, wie sie zufällig in der Büchner'schen Fabrik erhalten worden waren. Auch die von Reinh. Hoffmann seinerzeit für Roth mit allen Vorbehalt einer künftigen Berichtigung aufgestellte Formel stützte sich ebenfalls auf ein aus solchem Rohprodukt dargestelltes Roth, welches nicht ganz frei von blauem Ultramarin erhalten worden war und auch sonstige Unreinheiten vermuthen liess. — Seitdem hat man in der Einwirkung gewisser gasförmiger Säuren bei höherer Temperatur unter Zutritt der Luft ein Mittel gefunden mit Leichtigkeit vom Ultramarinblau zu Roth (resp. Gelb) zu gelangen, und es ist natürlich, dass dieser jetzt im Grossen dargestellte Körper in einem Zustand grösserer Reinheit erhalten werden kann, als jene oben erwähnten, zufällig bei der Fabrikation des Ultramarinblau beobachteten Rohprodukte.

Das seit einigen Jahren in Marienberg dargestellte Roth wird durch Einwirkung von Chlorwasserstoff bei höherer Temperatur und unter Zutritt von Luft aus dem kieselreichen blauen Ultramarin erhalten. Als Zwischenprodukt der Einwirkung der Säure auf das Blau tritt zunächst Violet auf, welches in seinen Beziehungen zu Blau und Roth eine ähnliche Stellung einnimmt, wie das grüne Ultramarin zu dem Weiss und Blau der kieselarmen Reihe. Unterwirft man dieses Violet einem fraktionirten Schlämmverfahren, so gelingt es sehr leicht, Blau aus demselben zu erhalten, welches letztere auch auf weniger umständlichem Wege durch einfaches Vergleichen einer Probe unter dem Mikroskop deutlich erkannt werden kann.

¹⁾ Scheffer, diese Berichte VI, 1450. Reinh. Hoffmann, Ann. Chem. Pharm. 194, 1.

Ein ähnliches Verhalten zeigt auch das durch weitere, einmalige Behandlung des Violet mit Salzsäure erhaltene, gewöhnliche Roth (Handelswaare); denn durch fortgesetztes Schlämmen gelingt es eine, wenn auch relativ unbedeutende Fraktion von Violet aus demselben zu isoliren.

Diese violeten Antheile im Roth des Handels mögen auf zwei verschiedene Ursachen zurückzuführen sein: einerseits auf eine nicht vollkommene Einwirkung der Salzsäure, andererseits auf die Eigenthümlichkeit des völligen Roth in längerer Berührung mit verdampfendem Wasser — Bedingungen, wie sie beim Auswaschen und späteren Trocknen der Farbe gegeben werden — sehr allmählig nach Violet wieder zurückzugehen.

Dieser Rückgang des Violet nach Roth tritt noch leichter ein beim Erhitzen einer Probe mit Wasser im Rohr auf circa 130°: am schnellsten vollzieht sich derselbe unter Zugabe von einigen Tropfen Natronlauge.

Ein völliges Roth, in welchem unter dem Mikroskop kein violettes oder blaues Korn aufzufinden ist und aus welchem auch durch fraktionirtes Schlämmen kein Violet ausgeschieden werden kann, erhält man durch wiederholte Einwirkung von Salzsäure auf das oben erwähnte Handelsprodukt. Es empfiehlt sich hierbei das Einleiten von Salzsäure zu unterbrechen, sobald man keine Aenderung der Farbe mehr erkennt, dann das entstandene Chlornatrium sogleich durch Auswaschen mit leicht alkalisch gemachtem Wasser zu entfernen, vorsichtig bei niederer Temperatur zu trocknen und darauf dieselbe Behandlung so oft zu wiederholen, bis schliesslich kein Chlornatrium mehr austritt. Hierbei hat man darauf zu achten, dass die Temperatur von 150° nicht wesentlich überschritten wird. — Bei höherer Temperatur entsteht bei derselben Behandlung nicht rothes Ultramarin, sondern eine schmutzig gelbe Substanz, das sogenannte gelbe Ultramarin; ebenso geht das fertige Roth fast momentan in Gelb über, wenn man das erstere nur wenig über den Siedepunkt des Quecksilbers bei Luftzutritt erhitzt. Dieses sogenannte Ultramingelb ist als letzte Stufe der Einwirkung der Salzsäure und der Luft auf das Ultramarinblau der kieselreichen Reihe aufzufassen. — Ich habe die Beziehungen des Ultramarinblaus der kieselreichen Reihe bei seinem Uebergang durch Violet nach Roth (resp. Gelb) analytisch unter Anwendung der bekannten Hoffmann'schen Jodmethode verfolgt, und gebe hier eine kurze Zusammenstellung der hierbei erhaltenen Zahlen:

- a Ultramarinblau, im Zustande höchster Reinheit, Ausgangsmaterial für die Violet- und Rothdarstellung,
 b Violet } Handelswaare,
 c Roth }
 d aus c erhalten, bis kein Austritt von Natrium mehr erfolgte,
 e aus d durch längeres Erhitzen an der Luft dargestellt.

Thonrück-	a	b	c	d	e
stand :	3.01	1.05	1.69	0.86	1.57
H ₂ O :	2.59	3.38	6.64	6.06	3.59
Si :	18.00	18.07	17.77	19.09	20.33
Al :	12.31	12.95	12.65	13.03	13.77
Na :	15.13	13.89	10.35	8.36	7.59
S(a) :	3.27	0.81	0.99	0.08	0.00
S(b) :	8.45	5.70	6.20	6.59	7.13
S(c) :	0.30	1.09	1.09	1.42	2.43
S(d) :	0.46	2.43	2.46	2.48	0.75
S(e) :	0.64	1.84	1.05	0.51	0.00
ber. O :	35.84	38.79	39.11	41.52	42.84
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Hieraus berechnet sich nach Abzug von Thonrückstand und Wasser als Zusammensetzung der einzelnen Ultramarine:

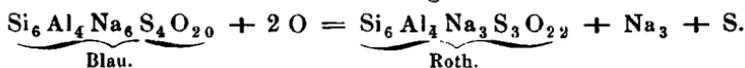
Si	: 19.07	18.91	19.39	20.51	21.44
M	: 13.04	13.55	13.80	13.99	14.52
Na	: 15.92	14.53	11.29	8.98	8.00
S(g)	: 14.09	12.39	12.44	12.14	10.90
O	: 37.88	40.62	43.08	44.38	45.14
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Aus diesen Analysen geht hervor, dass der beim Uebergang von Ultramarinblau der kieselreichen Reihe nach Gelb statthabende Austritt von Natrium genau der Hälfte des im Ausgangsblau enthaltenen Natrium entspricht.

Die Daten der Analyse des Ultramarinegelb (e) zeigen im Allgemeinen zu wenig Charakteristisches gegenüber dem Roth (d), die Annahme, dass dasselbe im Zustande möglichster Reinheit noch nicht vorgelegen, ist zu berechtigt, als dass ich heute schon über diesen Körper mich näher äussern möchte. Ich führe nur als eine zuerst von Grünzweig beobachtete Thatsache an, dass gelbes Ultramarin, wenn es in einem Strome von Wasserstoffgas, oder andern reducirenden Gasen (z. B. Leuchtgas) bis zum Glühen erhitzt wird, unter Wasserbildung wieder in ein ganz intensiv gefärbtes, blaues Ultramarin verwandelt wird. Bei der Analyse vermittelt der Jod-

methode fand Grünzweig in diesem Blau dasselbe relative Verhältniss zwischen a und b Schwefel, wie bei dem meisten blauen Ultramarin der gewöhnlichen Fabrikation; c, d, e Schwefel waren vollständig verschwunden; der Gehalt an Natrium war sehr viel kleiner, als bei gewöhnlichem blauen Ultramarin.

Die für das völlige Roth (d) erhaltenen Zahlen stimmen gut mit den für die Formel $\text{Si}_6\text{Al}_4\text{Na}_3\text{S}_3\text{O}_{22}$ [Si : 21.14; Al : 13.79; Na : 8.68; S : 12.08; O : 44.29;] berechneten überein. Der Uebergang von Blau nach Roth würde sich hiernach durch folgende Formel erklären lassen:



Ich bin augenblicklich beschäftigt die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure und der Luft bei höherer Temperatur einerseits auf die Ultramarine der kieselarmen Reihe, andererseits auch auf das den letzteren zu Grunde liegende Silicat (Nephelin) zu studiren und hoffe bald hierüber Näheres berichten zu können.

Blaufarbenwerk Marienberg bei Bensheim an der Bergstrasse,
10. Oktober 1880.

Referate.

Anorganische Chemie.

Die Aethylreihe des Siliciums von C. Friedel und A. Ladenburg (*Ann. Chem.* 203, 241). Siehe diese Berichte XIII, 925.

Ueber einige Verbindungen der Halogene von Berthelot (*Soc. chim.* XXXIV, 15). Siehe diese Berichte XIII, 1131.

Einige Bemerkungen über die Dampfdichte des Jods von Crafts (*Soc. chim.* XXXIV, 130). Siehe diese Berichte XIII, 1316.

Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Silber und Silberoxyd. — Ueber Silbertrioxyd. — Beobachtungen über die Zersetzung des übermangansäuren Kalis durch Wasserstoffsuperoxyd von Berthelot (*Soc. chim.* XXXIV, 135, 138, 140). Siehe diese Berichte XIII, 1018, 1019, 1020.

Ueber die Dampfdichte des Jods von J. M. Crafts und F. Meier [Schluss] (*Bull. soc. chim.* XXXIV, 2—14). Von den Verfassern bereits mitgetheilt in diesen Berichten XIII, 862—873.