

Normales Octan hat folgende Eigenschaften: Sdp. 125—125.6° (766 mm); $d_4^{16} = 0.7046$, $n_D^{17.6} = 1.3988$; 3-Äthyl-hexan: Sdp. 118.8—119°; $d_{15}^{15} = 0.7175$, $n_D^{25} = 1.3993$. Auch in diesem Fall bestand ein überwiegender Teil des erhaltenen Kohlenwasserstoff-Gemisches aus Iso-octanen.

Da sich Propyl-cyclopentan im Vergleich mit den früheren Kohlenwasserstoffen bei der Hydrierung sehr stark verändert, wurde die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen wiederholt. Es wurde wieder Propyl-cyclopentan hergestellt; seine Konstanten waren: Sdp. 130—131.5° (751.3 mm); $n_D^{21} = 1.4259$, $d_4^{21} = 0.7755$. In Gegenwart von platinierter Kohle (20% Pt) bei 250° blieb der Kohlenwasserstoff praktisch unverändert; bei 280—290° wurde ein Produkt mit $n_D^{30.5} = 1.4076$, das bei 108—125° überging, erhalten. Nach 1-maligem Überleiten bei 310—315° entstand ein Produkt mit $n_D^{31.5} = 1.4035$ und einem Sdp. zwischen 83° und 130°. Für die erste Fraktion zwischen 83—115° waren $n_D^{21} = 1.4030$ und $d_4^{21} = 0.7150$, für die zweite zwischen 115—130° waren $n_D^{21} = 1.4132$ und $d_4^{21} = 0.7396$.

367. Kurt Leschewski und Ernst Podschus: Thermischer Abbau des Schwefels im blauen Ultramarin.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 21. August 1935.)

In einer früheren Mitteilung hat der eine von uns zusammen mit Heinz Möller¹⁾ über den systematischen Abbau von Ultramarinblau berichtet, der stufenweise in einer mit Anilin gesättigten Aniliniumchlorid-Lösung vor sich geht, wobei etwa die Hälfte des Schwefels und fast alles Alkali unter langsamer Auflösung des Krystall-Gefüges aus diesem entfernt werden, bis schließlich ein grauer, amorpher Körper zurückbleibt. Bezüglich des Schwefel-Anteils hatten diese Abbau-Folgen gezeigt, daß er größtenteils fest an das Alumosilicat-Gerüst des Ultramarins gebunden ist und sogar nach dem Einsturz des Krystall-Gitters noch an ihm haftet. Dieses Ergebnis wurde bestätigt durch die Veränderung von Ultramarinblau mittels siedender, hochkonzentrierter Natronlauge (l. c.), in der sich nach 5 Stdn. ein farbloses, krystallisiertes Alkali-alumosilicat mit eingelagertem, thionat-artigem Schwefel-Anteil bildet; vom ganzen Schwefel des Ultramarins bleibt auch hier etwas mehr als die Hälfte im neuen Krystall-Verband zurück. Nach unseren früheren Arbeiten²⁾ über die Bedeutung des Alkalis und des Krystall-Gitters für die Konstitution und Farbe des blauen Ultramarins mußte der Schwefel-Abbau, der den Schwefel für sich, möglichst vollständig und unter Schonung der übrigen Bestandteile des Ultramarins zu erfassen hatte, die notwendige Ergänzung und den Abschluß unserer Struktur-Untersuchungen bringen. Wir haben diesen Abbau in der Weise vorgenommen, daß wir blaues Ultramarin im strömenden Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in verschiedenen Temperatur-Stufen bis über die Festigkeits-Grenze seines Krystall-Gefüges hinaus erhitzt haben.

¹⁾ B. 67, 1684 [1934].

²⁾ B. 65, 250 [1932]; Ztschr. anorgan. Chem. 209, 369, 377 [1932], 212, 420, 425 [1933], 220, 317 [1934].

Es ist bekannt, daß Ultramarinblau im bedeckten Quarzglas auf 800° und höher erhitzt werden kann, ohne daß Zersetzung oder eine wesentliche Veränderung festzustellen ist. Das gleiche Verhalten ist im strömenden Stickstoff zu beobachten. Oberhalb 800° verliert hier die Farbe des Ultramarins ihren leuchtenden Glanz und hellt sich auf; bei 950° verschwindet sie vollständig. Diese Änderungen der Farbe werden durch wachsende Schwefel-Verluste hervorgerufen; denn bei 900° wird etwa $\frac{1}{4}$, bei 950° sprunghaft $\frac{3}{4}$ und oberhalb 1000° fast der ganze Schwefel dampfförmig vom Stickstoff fortgeführt. Die übrigen Bestandteile, Alkali und Aluminosilicat-Anteil, ändern sich kaum. Dagegen wird das Krystall-Gefüge grundsätzlich umgestaltet: Das Ultramarin-Gitter³⁾, das noch bei 900° durch Pulver-Aufnahmen nach Debye-Scherrer nachzuweisen ist, geht oberhalb 950° in das Nephelin-Gitter über, das bis 1200° und höher erhalten bleibt⁴⁾. Es besteht hiernach ein wichtiger Zusammenhang zwischen Ultramarin- und Nephelin-Struktur; eine genetische Beziehung für die Ultramarin-Bildung aus Nephelin, wie sie von älteren Forschern angenommen worden ist⁵⁾, liegt jedoch nicht vor. Hierfür sind andere Voraussetzungen maßgebend, von denen noch zu sprechen sein wird.

Ultramarinblau im Stickstoff.

Temp.	Farbe	Zusammensetzung				Ausgewaschen		Krystallform
		SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Na %	S %	S %	Na %	
750°	blau	38.1	31.7	16.1	7.93	—	—	Ultramarin-Gitter
875°	stumpfbau	38.5	32.7	15.95	6.52	—	—	„
900°	„	38.8	33.3	14.1	6.25	—	—	„
950°	farblos	41.6	35.0	14.45	1.54	0.28	0.84	Nephelin-Gitter
1000°	„	42.9	34.6	15.1	0.48	0.59	1.82	„
1050°	„	42.8	34.6	15.07	0.43	0.54	1.38	„

Ausgangsmaterial, Ausführung der Versuche und Apparatur waren im allgemeinen die gleichen wie früher⁶⁾. Die Versuchs-Dauer betrug immer 5 Stdn. Verwendet wurde trockner Glühlampen-Stickstoff mit über 99.9% N bei einer Strömungs-Geschwindigkeit von etwa 21 in der Stunde. Nach jedem Versuch wurden die erhaltenen Körper erschöpfend ausgewaschen; in den Waschwässern wurden Schwefel und Natrium bestimmt. Da Nephelin (Na₆Al₆Si₆O₄₄) weniger Natrium enthält als Ultramarinblau (Na₆Al₆Si₆O₂₄S₂₋₃), tritt nach der Bildung des Nephelin-Gitters in den tiefgrünen Waschlösungen etwas freies Alkali auf, das mit Teilen des abgespaltenen Schwefels Sulfid bildet. Über 1100° hinaus wurden die Versuche nicht fortgesetzt, weil dieser hohe Temperatur-Bereich ein besonderes Behälter-Material erfordert, das weder mit dem Schwefel-, noch mit dem Silicat-Anteil der Substanzen reagieren darf.

Bei der Einwirkung von strömendem Wasserstoff auf Ultramarinblau, vorzugsweise bei 400°, entsteht unter beträchtlicher Wasserstoff-Aufnahme

³⁾ F. M. Jaeger, Transact. Faraday Soc. 25, 320 [1929] u. a. a. O.

⁴⁾ Zum gleichen Ergebnis ist E. Gruner bei ähnlichen Versuchen gelangt (Vortrag auf der Bunsen-Tagung 1935).

⁵⁾ vergl. Gmelins Handbuch d. Anorgan. Chemie, Aluminium, Teil B. Lieferung 2, S. 428 (Verlag Chemie). ⁶⁾ l. c.

ein fast farbloses Wasserstoff-Ultramarin, das beim Erhitzen an der Luft oder im Hochvakuum Wasserstoffgas abgibt und sich dabei wieder dunkelblau färbt; hierüber ist von uns früher ausführlich berichtet worden⁷⁾. Diese bemerkenswerte Eigenschaft des Ultramarins erklärt sich aus der Bauart

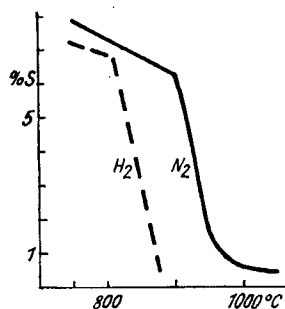


Fig. 1: Schwefel-Abbau im Stickstoff und Wasserstoff.

seines Krystall-Gefüges, das zahlreiche „Gitter-Höhlen“ enthält⁸⁾; in diese kann Wasserstoff, ausgezeichnet durch sein kleines Atomvolumen, leicht eintreten und auf Grund seiner spezifischen Affinität zum Schwefel, der zum großen Teil fest an der Alumosilicat-Schale haftet, von diesem locker gebunden werden. Diese Wasserstoff-Speicherung findet unter gleichzeitiger Aufhellung der Farbe nur um 400° statt. Bei höheren Temperaturen geht die Farbe in dunkelblau, später in blaugrau über, ohne daß Schwefel-Bestand und Krystall-Gitter wesentlich verändert werden; bei 750° liegt fast der ganze Schwefel in monosulfidischer Form vor. Noch bis 850° bleiben Ultramarin-Gitter und blauer Farbton erhalten; im Röntgen-Diagramm nach Debye-

Scherrer treten nur bei einigen Interferenzen Intensitäts-Änderungen auf, wie sie schon bei andern Wasserstoff-Ultramarinen beobachtet wurden. Zwischen 850° und 875° wird unvermittelt fast der ganze Schwefel als Schwefelwasserstoff abgespalten; Farbe und Ultramarin-Gitter verschwinden, und wieder wird das Nephelin-Gitter gebildet. Im Stickstoff verläuft, wie schon beschrieben, dieser Vorgang der Gitter-Umwandlung ganz ähnlich, nur bei höherer Temperatur, weil der Schwefel dort elementar verdampfen und dazu aus dem Molekülverband herausgerissen werden muß, während beim Erhitzen im Wasserstoffstrom durch das Anwachsen des monosulfidischen Schwefels schon von 300° an eine Auflockerung der Schwefelbindungen eintritt.

Ultramarinblau im Wasserstoff.

Temp.	Farbe	Zusammensetzung					S in der Vorlage	Krystallform
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na	Schwefel			
					%	%	%	
400°	hellblau	37.0	31.6	15.6	7.8	6.0		Ultramarin-Gitter
750°	blaugrau	39.8	33.3	16.3	7.18	6.4	1.0	„
810°	blaugrau	39.7	33.7	16.3	6.8	6.5	1.78	„
875°	farblos	45.0	35.4	14.02	0.48	0.58	—5.28 +1.64 ⁹⁾	Nephelin-Gitter

Verwendet wurde trockner Elektrolyt-Wasserstoff. Die Versuche gingen ebenso vor sich, wie beim Stickstoff beschrieben. Der im Gasstrom mitgeführte Schwefelwasserstoff wurde zunächst in Natronlauge aufgenommen, nach dem Versuch mit

⁷⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **209**, 377 [1932].

⁸⁾ F. M. Jaeger, l. c.

⁹⁾ 1.64% Schwefel fanden sich noch in den Wasch-filtraten dieses Körpers.

Brom oxydiert und als Sulfat bestimmt. Beim Auswaschen der Nephelin-Körper erhält man tiefgrüne Lösungen, die Alkalipolysulfide enthalten und sich bei längerem Stehen an der Luft entfärben. Die auffallende Farbe kann durch nachgewiesene Spuren von Eisen nicht ausreichend erklärt werden.

Wird Ultramarinblau im strömendem Sauerstoff erhitzt, so scheiden sich schon von 500° ab hinter der heißen Zone Tröpfchen von kondensierter Schwefelsäure ab; es ist daher notwendig, das Ultramarin vor dem Versuch bei 500° im Stickstoff zu trocknen, damit der abgespaltene Schwefel als Dioxyd oder Trioxyd vollständig in die Vorlage mit Natronlauge gelangt. Bis 600° behält Ultramarinblau im Sauerstoff seine Farbe, sein Krystall-Gitter und annähernd auch seine Zusammensetzung bei. Nur im Schwefel-Anteil tritt eine grundsätzliche Änderung ein: Etwa die Hälfte des Schwefels wird zwischen 600° und 750° zu Sulfit¹⁰⁾ und weiter zu Sulfat oxydiert, verbleibt aber fest im Gitter, während der Rest als Dioxyd und Trioxyd abgespalten wird. Zwischen 600° und 650° verschwindet die Farbe; hier ist sulfidischer Schwefel nicht mehr nachweisbar. Von 700° ab geben diese farblosen Körper bei der Säure-Zersetzung, abweichend von allen Ultra-

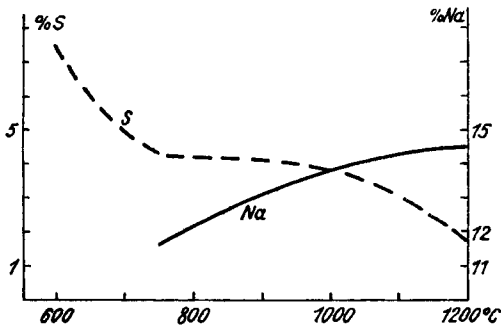


Fig. 2: Schwefel- und Natrium-Gehalt der im Sauerstoffstrom gebildeten Körper.

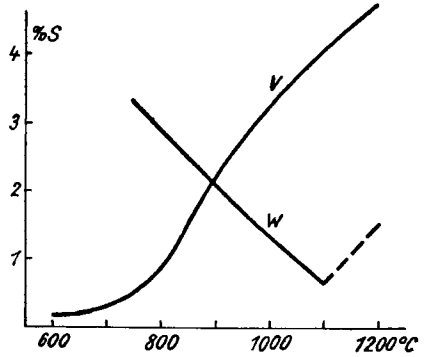


Fig. 3: Im Sauerstoffstrom gasförmig abgegebener (V) und als Sulfat ausgewaschener (W) Schwefel.

marinen, keine gasförmige Schwefelverbindung mehr ab. Sie gehen bei Temperaturen oberhalb 750° in Alkali-alumosilicate mit eingelagertem Sulfat-schwefel-Anteil über. Diese Verbindungen¹¹⁾ haben ein Krystall-Gefüge, das dem Ultramarin-Gitter sehr ähnlich ist, sich aber durch einige neue Interferenzen von ihm unterscheidet. Von 1100° ab geht im Sauerstoffstrom immer mehr Schwefel verloren, und man gelangt zu fast schwefel-freien Alkali-alumosilicaten, deren Krystall-Struktur mit der des Ultramarins nichts mehr gemeinsam hat. Das Nephelin-Gitter tritt bei der Sauerstoff-Behandlung nicht auf.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß durch die neuen Abbaufolgen unsere früheren Ergebnisse bestätigt sind: Zur Bildung des blauen Ultramarins müssen sulfidischer Schwefel und Alkali in einem Krystall-Gefüge angeordnet sein, dessen Bauart durch das Ultramarin-Gitter bestimmt wird.

¹⁰⁾ Bei der Zersetzung mit verd. Säure wird Schwefeldioxyd frei.

¹¹⁾ Zusammensetzung etwa $\text{Na}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{23}\text{SO}_4\text{Na}_2$.

Ultramarinblau im Sauerstoff.

Temperatur	Farbe	Zusammensetzung				Schwefel	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na	S	Filtrat	Vorlage
		%	%	%	%	%	%
600°	hellblau	36.6	31.3	15.1	7.38	0.31	0.19
750°	gelblich	38.8	32.0	11.65	4.13	3.3	0.41
875°	farblos	38.7	31.3	12.9	4.07	2.2	1.92
1100°	farblos	39.2	32.3	14.35	3.09	0.62	4.09
1200°	farblos	40.2	34.6	14.5	1.8	(ber. 1.5)	4.7

Die Ausführung der Versuche war die gleiche wie bei der Wasserstoff-Behandlung.

Bei vollständiger Schwefel-Abspaltung durch Erhitzen von Ultramarinblau im Stickstoff oder Wasserstoff verschwindet die Farbe, und das Krystall-Gitter des Nephelins tritt auf. Beim Erhitzen im Sauerstoff dagegen wird ein krystallines, farbloses Alkali-alumosilicat mit eingelagertem Sulfat-Schwefel gebildet.

Unsere Untersuchungen über die Struktur des Ultramarins sind damit zum Abschluß gekommen¹²⁾. Sie haben gezeigt, daß Ultramarinblau in erster Linie durch ein festes Krystall-Gefüge von besonderer Form gekennzeichnet ist, in dem Schwefel, Alkali und Sauerstoff in begrenzt veränderlichen Mengen angeordnet sind. Diese elastische Aufnahme-Fähigkeit für die genannten 3 Bauelemente ist begründet in der „Gitterhöhlen-Struktur“ des Ultramarins und schließt strukturformelmäßige Darstellungen, die ins einzelne gehen, aus.

Schließlich ist noch kurz auf wissenschaftlich-experimentelle Ultramarin-Synthesen einzugehen. Auch damit haben wir uns befaßt, und es ist nicht schwer, in Laboratoriums-Versuchen blaue Ultramarine herzustellen. Aber die sehr kleine Reaktions-Geschwindigkeit bei der Bildung des Ultramarin-Gitters macht die exakte Auswertung solcher Versuche geradezu unmöglich. Eine Laboratoriums-Synthese nach den Grundsätzen der technischen Herstellung würde keinen besonderen Wert haben. Es gelingt andererseits nicht, in Alkali-tonerde-silicate unmittelbar sulfidischen Schwefel einzuführen und auf diesem Wege zu Ultramarinen zu kommen. Da alle Silicate gegen Sauerstoff vollständig abgesättigt sind, können sie nicht ohne weiteres Schwefel binden; daher kann man, vom Nephelin ausgehend, durch keine, noch so gewaltsame Behandlung mit elementarem Schwefel zum Ultramarin gelangen. Das wird erst möglich, wenn im Silicat durch besondere Eingriffe, z. B. alkalischen Aufschluß, Valenzen zur Schwefel-Aufnahme freigemacht werden. So geht die Ultramarin-Industrie auch vor und nimmt als Ausgangs-Silicat Kaolin, der noch aus andern Gründen hier unersetzlich ist. Der alkalische Kaolin-Aufschluß mit Schwefelnatrium bietet keine Schwierigkeiten, da das Kaolin-Gitter schon unterhalb 500° zusammenbricht; dadurch wird die Aufnahme von Schwefel und Alkali wesentlich erleichtert. Die dann von 700° ab beginnende und sehr langsam fortschreitende Bildung des Ultramarin-Gitters, mit dem zugleich die blaue Farbe erscheint, wird durch besondere technische Einrichtungen ermöglicht. Wir haben solche Versuche im Laboratorium nicht weiter verfolgt, weil wir auf andern Wegen die Ultramarin-Struktur aufgeklärt haben.

¹²⁾ Eine geschlossene Darstellung ist in der Angew. Chem. 48, 533 [1935] abgedruckt.