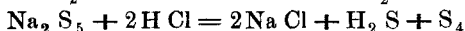
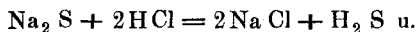


## 296. Jul. Philipp: Ueber Ultramarin.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass sich grünes und blaues Ultramarin gegen Säuren verschieden verhalten während bei der Zersetzung des grünen Ultramarins durch Salzsäure ein grosser Theil des Schwefels (bei dem Ultramarin der früheren Fabrikation oft die ganze Menge) in Form von Schwefelwasserstoff entweicht, der übrige kleinere Theil sich als solcher ausscheidet und der Kieselsäure beigemengt bleibt, entwickelt sich bei der Zersetzung des blauen Ultramarins nur wenig Schwefelwasserstoff und der grösste Theil des Schwefels bleibt als solcher zurück. Ausserdem finden sich in der Lösung, welche bei der Zersetzung des Ultramarins durch Säuren resultirt, noch kleine Mengen von Schwefelsäure, während die Lösung des grünen Ultramarins frei davon ist, oder jedenfalls nur unbedeutende Spuren enthält. Auf diese verschiedenen Formen, in welchen der Schwefel zur Abscheidung gelangt ist, seitjeher die Aufmerksamkeit gerichtet gewesen; man hat die einzelnen Mengen des Schwefels bei den Analysen bestimmt und als Sa (Schwefel, welcher als Schwefelwasserstoff entweicht) Sb (Schwefel, welcher sich als solcher ausscheidet) und Sc (Schwefel in der gebildeten Schwefelsäure) unterschieden.

Das Verhalten der beiden Ultramarinsorten hat nun zu verschiedenen Deutungen Veranlassung gegeben. Fast alle früheren Bearbeiter des Ultramarins gingen von der Ansicht aus, dass in demselben ein Aluminium-Natrium-Silicat, verbunden mit einer Schwefelverbindung des Natriums enthalten sei; nur vereinzelt und mehr beiläufig findet sich die Ansicht erwähnt, dass der Schwefel mit Aluminium oder Silicium verbunden sein könne. Einzelne Chemiker wie Brennlín<sup>1)</sup>, Gentele<sup>2)</sup> und Bockmann<sup>3)</sup> nehmen an, dass im blauen Ultramarin ein Polysulfuret des Natriums (etwa  $\text{Na}^2\text{S}^5$ ), im grünen dagegen Einfachschwefelnatrium enthalten sei. Die Gleichungen:



würden alsdann das verschiedene Verhalten der beiden Ultramarine erklären. Dieser Ansicht trat jedoch bald eine andere gegenüber. Stolzel<sup>4)</sup>, Ritter<sup>5)</sup>, Wilkens<sup>6)</sup> behaupteten, dass das blaue Ultramarin neben Schwefelnatrium noch polythionsaures Natrium (besonders unterschwefligsaures Natrium) enthalte und erklärten die Abscheidung

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. XCVII, 295.

<sup>2)</sup> Dingl. pol. J. CXL, 223.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXVIII, 212.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. XCVII, 36.

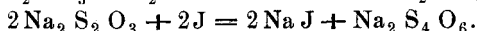
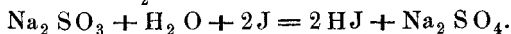
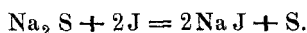
<sup>5)</sup> Chem. Centralbl. 1860, 705.

<sup>6)</sup> Ann. Chem. Pharm. XCIX, 21.

des Schwefels durch die gegenseitige Zersetzung des Schwefelwasserstoffs und der schwefligen Säure.

Ein grosser Theil der über Ultramarin publicirten Arbeiten beschäftigt sich mit der Frage, ob das Ultramarin Sauerstoffverbindungen des Schwefels enthalte oder nicht. Nach verschiedenen Versuchen, diese Frage durch Zersetzung des Ultramarins bei Gegenwart von Metallsalzen, welche den Schwefelwasserstoff zurückhalten, zur Entscheidung zu bringen, gelang es zuerst Schützenberger<sup>1)</sup> durch einen einfachen Versuch, die Anwesenheit von Sauerstoffverbindungen des Schwefels mit Sicherheit nachzuweisen. Derselbe erhitzte Ultramarin in einem Kohlensäurestrom mit Salzsäure und leitete die sich entwickelnden Gase in Wasser, dasselbe trübte sich durch Ausscheidung von Schwefel, wodurch bewiesen war, dass sich neben  $\text{H}_2\text{S}$  gleichzeitig  $\text{SO}_2$  entwickelt hatte.

R. Hoffmann<sup>2)</sup> ging einen Schritt weiter, indem er die Menge der im Ultramarin enthaltenen schwefligen und unterschwefligen Säure zu bestimmen versuchte. Nimmt man die Zersetzung des Ultramarins bei Gegenwart von Jodlösungen vor, so müssen die Schwefelverbindungen in folgender Weise auf das Jod einwirken:



Durch geschickte Benutzung dieser 3 Reactionen gelang es ihm zunächst nachzuweisen, dass bei der Zersetzung des Ultramarins schweflige Säure, unterschweflige Säure und Schwefelsäure auftreten und die Mengen derselben zu bestimmen. Diese Untersuchung hat nur ergeben, dass der Gehalt des blauen Ultramarins an Sauerstoffverbindungen des Schwefels wesentlich für dasselbe zum Unterschiede vom grünen Ultramarin ist, jedoch nur so gering, dass die Frage gestellt werden muss, ob diese Körper wirklich zur Constitution des Ultramarins gehören oder nicht vielmehr einem secundären Processe, einer theilweisen Verbrennung des Ultramarins, ihre Entstehung verdanken.

Die früher allein bekannte Methode der Umwandlung des grünen Ultramarins in blaues bestand darin, dass das grüne Ultramarin mit Schwefel bei Luftzutritt erhitzt wurde. In neuerer Zeit ist es gelungen, die Fabrikation des Ultramarins so zu leiten, dass zu dieser Umwandlung kein Schwefelzusatz erforderlich ist, dass dieselbe vielmehr schon durch einen einfachen Oxydationsprocess von Statten geht. R. Hoffmann hat auch diesem Umwandlungsprocesse seine Aufmerksam-

<sup>1)</sup> Bull. de la soc. industr. de Mulhouse XXXV, 406.

<sup>2)</sup> Reinh. Hoffmann, Notizen über Ultramarin, als Manuscript gedruckt für die Jury. der Weltausstellung zu Wien. Jahresberichte 1873.

keit geschenkt; er untersuchte sowohl das grüne, wie das aus demselben entstandene blaue Ultramarin und gelangte hierbei zu einem Resultat, welches erheblich von dem früheren Untersuchungen abweicht. Er fand nämlich, dass beim Uebergange von Grün in Blau nur sehr kleine Mengen Schwefel und Natrium austreten und dass ein Zusatz von Schwefel von kaum erkennbarem Einfluss ist. Das blaue Ultramarin unterscheidet sich demzufolge in der absoluten Menge seiner Bestandtheile fast garnicht von dem grünen; nur eine innere Umlagerung des Schwefels durch Bildung von Oxydverbindungen hat stattgefunden. R. Hoffmann ist geneigt, letztere als charakteristisch für das blaue Ultramarin anzusehen.

Meine Versuche hatten den Zweck, festzustellen, ob die Sauerstoffverbindungen des Schwefels, welche bei der Behandlung des blauen Ultramarins mit Säuren auftreten, wirklich als solche in demselben enthalten, ob sie wesentliche oder zufällige Bestandtheile sind und das Verhältniss, in welchem grünes und blaues Ultramarin zu einander stehen, einer genaueren Prüfung zu unterwerfen. Indem ich mir erlaube, betreffs der analytischen Belege und detaillirteren Angaben auf die demnächst in Liebigs Ann. erscheinende ausführlichere Abhandlung zu verweisen, theile ich in Folgendem die hauptsächlichsten Resultate der Untersuchung mit. Als Material zu derselben diente ein grünes und blaues Ultramarin der kieselarmen Reihe<sup>1)</sup> aus der Ultramarin-fabrik Marienberg in Hessen; dieselben sind, abgesehen von kleinen Mengen Natriumsulfats, welche sich leicht durch Wasser auswaschen lassen, frei von den gewöhnlichen Verunreinigungen Ca und Fe, und zeichnen sich vor anderen Ultramarinsorten durch ihre grosse Reactionsfähigkeit aus.

Die Analysen wurden in gewöhnlicher Weise ausgeführt; nur zur Ermittlung der verschiedenen Formen, in welchen der Schwefel bei der Zersetzung mit Salzsäure auftritt, wurden unter Benutzung der von Reinh. Hoffmann gemachten Vorschläge, neue Methoden befolgt, welche den Zweck hatten, auf möglichst einfache Weise vergleichbare Zahlenwerthe zu erhalten. Zur Bestimmung des sich ausscheidenden Schwefels wurde Ultramarin mit Salzsäure zur Trockniss abgedampft, aus dem ausgeschiedenen Gemenge von Kieselsäure und Schwefel die erstere mittelst Flusssäure verflüchtigt und der Schwefel gewogen; im Filtrat wurde derjenige Schwefel bestimmt, welcher in Form von Schwefelsäure in Lösung gegangen ist. Mit einer andern Menge wurden dieselben Operationen bei Gegenwart von Jodlösung vorgenommen; der sich hierbei ausscheidende Schwefel enthält noch diejenige Menge Schwefel, welche sonst als Schwefelwasserstoff entweichen würde, während die gebildete Schwefelsäure auch der schwef-

<sup>1)</sup> s. die oben citirte Arbeit von Reinh. Hoffmann.

ligen und unterschwefligen Säure ihre Entstehung verdankt. In einer dritten Probe endlich wurde der Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff und der schwefligen Säure dadurch bestimmt, dass das Ultramarin bei Gegenwart von titrirter Jodlösung mit Salzsäure zersetzt und die rückständige Jodlösung mittelst unterschwefligsauren Natriums und Jodlösung ermittelt wurde. Die auf diese Weise erhaltenen Zahlen zeigen nun einige charakteristische Eidenthümlichkeiten; es geht aus ihnen hervor, dass man sie nicht ohne Weiteres, wie man vermuthen sollte, zur directen Bestimmung der im Ultramarin enthaltenen Mengen von Sulfuret, Sulfit, Sulfat u. s. w. benutzen kann. So folgt aus denselben evident, dass die Schwefelsäure, welche bei der Zersetzung durch Salzsäure auftritt, durchaus nicht als solche im Ultramarin enthalten sein kann, dass dieselbe wenigstens zum Theil erst während der Zersetzung, wahrscheinlich durch gegenseitige Einwirkung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff um darauf folgende Zersetzung der gebildeten Pentathionsäure entsteht.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Sauerstoffverbindungen des Schwefels wesentlich zur Constitution des blauen Ultramarins, gehören, wurden verschiedene Versuche ausgeführt. Zunächst wurde blaues Ultramarin bei Luftzutritt geglüht, so dass es theilweise weiss, also zerstört wurde; in dieser Masse wurde nach dem vollständigen Auswaschen mit Wasser eine ziemliche Menge von Schwefelsäure gefunden; noch grösser war die Menge dieser Schwefelsäure in einer Probe von Ultramarin, welches sich in dem Mauerwerk eines Sulfatofens gebildet hatte. Es scheint demnach die bei der Zersetzung des Ultramarins durch Säuren auftretende Schwefelsäure, welche im innigen Verhältniss zu den übrigen Sauerstoffverbindungen des Schwefels steht, zum Theil wenigstens ihre Entstehung einer zu weit getriebenen Oxydation, durch welche ein kleiner Theil des Ultramarins zerstört worden, zu verdanken; der Gedanke liegt nahe, dass das Ultramarin nach dem Glühen kleine Mengen von schwefelsaurem, unterschwefligsaurem und schwefligsaurem Natrium festhalten kann, sodass sich dieselben nicht durch Wasser auswaschen lassen, ähnlich wie durch Kaliumhydroxyd gefälltes Eisenhydroxyd einen Theil des Füllungsmittels zurückbehält. Eine ähnliche Beobachtung hat Reinh. Hoffmann am Thon, der mit Natriumsulfat geglüht war, gemacht.

Eine Probe des Ultramarins wurde mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf  $180^{\circ}$  erhitzt<sup>1)</sup>, in der Hoffnung, dass hierdurch die

<sup>1)</sup> Erhitzt man kieselreiches Ultramarin mit Wasser auf  $200^{\circ}$ , so resultirt eine Lösung, welche stark alkalisch reagirt, stark nach Schwefelwasserstoff riecht und mit Salzsäure abgedampft, relativ viel Natriumsalz hinterlässt. Aus dem rückständigen Ultramarin wurde durch Kali ziemlich viel freier Schwefel und freie Thonerde ausgezogen. Der Verfasser behält sich die genauere Untersuchung des Verhaltens des kieselreichen Ultramariums zum Wasser, welche Aufschluss über das Verhältniss der beiden Gruppen des Ultramarins zu einander geben dürfte, vor.

mechanisch zurückgehaltenen Natriumsalze aufgelöst werden können. In der That zeigte die wässrige Lösung Reactionen, welche einem Gehalte an schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Natrium zuzuschreiben sind; bei mehrmaliger Wiederholung der Operation mit dem Rückstande, wurde der Gehalt der Lösung an diesen Salzen immer schwächer. Es gelang jedoch nicht, wie die Bestimmung der verschiedenen Schwefelmengen zeigte, selbst durch Erhitzen mit Wasser auf  $200^{\circ}$  die Sauerstoffverbindungen des Schwefels vollständig aus dem Ultramarin zu entfernen.

Dass diese Sauerstoffverbindungen jedoch nicht wesentlich für die Constitution des blauen Ultramarins sind, geht unzweifelhaft aus dem Umstande hervor, dass sich aus dem grünen Ultramarin blaues erhalten lässt, ohne dass sich die Vertheilung des Schwefels irgendwie ändert, und dass sich ferner durch Zersetzung des grünen sowohl, wie blauen Ultramarins Producte bilden, welche nicht mehr als Ultramarin betrachtet werden können, jedoch bei der Zersetzung mit Salzsäure dieselbe Vertheilung des Schwefels, wie das angewandte Grüne und Blau zeigen.

Bisher waren folgende Methoden bekannt, grünes Ultramarin in blaues überzuführen:

1) Oxydation durch den Sauerstoff der Luft beim Erhitzen oder durch Schmelzen mit chlorsaurem Kalium. 2) Ueberleiten von schwefliger Säure (Erhitzen mit Schwefel bei Luftzutritt). 3) Ueberleiten von Chlor. 4) Abdampfen mit Salmiaklösung. Ausserdem bemerkt Gmelin, dass grünes Ultramarin, längere Zeit in Papier eingewickelt, sich von selbst im Laboratorium in blaues verwandelt hatte. Es lässt sich diese Umwandlung noch durch folgende Mittel bewerkstelligen: 1) durch wiederholtes Erhitzen mit Jod bei Luftzutritt.

2) Durch Erhitzen mit Jodlösung auf  $140-160^{\circ}$ . (Bei höherer Temperatur und fortgesetztem Erhitzen wird das Ultramarin vollständig zersetzt.)

3) Durch Schmelzen mit Borsäure oder wiederholtes Abdampfen mit Borsäurelösung.

4) Durch Erhitzen mit Wasser auf  $160^{\circ}$ .

5) Durch Erhitzen mit concentrirten Lösungen einiger Metallsalze.

Alle diese durch die verschiedenartigsten Mittel erzeugten Umwandlungen finden ihre gemeinsame einfachste Erklärung in der Annahme, dass dem grünen Ultramarin Schwefelsäure entzogen wird.

R. Hoffmann hatte, wie schon erwähnt, gezeigt, dass bei der durch Oxydation bewerkstelligten Umwandlung des grünen Ultramarins in blaues die Menge des austretenden Natriums nur äusserst gering ist, dass die empirische Zusammensetzung des gebildeten blauen Ultramarins sich nur unwesentlich von der der Muttersubstanz unter-

scheidet, dass dagegen eine innere Umlagerung des Schwefels durch Oxydation stattgefunden hat. Da jedoch diese Versuche nur auf trockenem Wege bei höherer Temperatur ausgeführt worden sind, so dass complicirtere Nebenreactionen das Resultat trüben konnten, schien es von Interesse, einen Process quantitativ zu verfolgen, bei welchem die Bildung des blauen Ultramarins auf nassem Wege und bei niederer Temperatur erfolgte. Es eigneten sich hierzu besonders die durch Behandlung mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr und durch Kochen mit Metallsalzlösungen (insbes. Zinkvitriol) stattfindende Umwandlung. In der That wurden bei diesen Versuchen Resultate erhalten, welche das Verhältniss des grünen zum blauen Ultramarin eine andere Deutung erfordern.

Erhitzt man grünes Ultramarin mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf  $160^{\circ}$ , so nimmt es eine schön hellblaue Farbe an; das Gewicht bleibt fast unverändert und das Wasser nimmt nur geringe Mengen von Natriumverbindungen auf. Die absolute Zusammensetzung war demnach dieselbe geblieben. Aber auch die Bestimmung des Schwefels in den verschiedenen Verbindungsformen, in denen derselbe bei der Zersetzung durch Salzsäure auftritt, ergab das Resultat, dass die Vertheilung des Schwefels in dem auf nassem Wege erhaltenen blauen Ultramarin vollständig identisch ist mit der, im ursprünglichen grünen Ultramarin. Es folgt hieraus, dass die Oxydationsprodukte, welche im Blau der gewöhnlichen Fabrikation auftreten, durchaus nicht zur Constitution des Ultramarins gehören; dieselben verdanken ihre Entstehung vielmehr secundären Processen bei der Fabrikation. Zur Erklärung des Unterschiedes des grünen vom blauen Ultramarin bleibt die einzige mit allen Erscheinungen im Einklange stehende Annahme übrig, dass dass grüne Ultramarin einer kleinen Menge von Einfach Schwefelnatrium, welche entweder mechanisch oder auch chemisch gebunden ist, seine Farbe entdeckt und dass nach deren Entfernung die blaue Farbe des Ultramarins zum Vorschein gelangt. Es lag die Vermuthung nahe, dass man durch Schmelzen des blauen Ultramarins mit Schwefelnatrium grünes Ultramarin erhalten würde. In der That entsteht dasselbe, wenn blaues Ultramarin mit einem Gemenge von Natriumsulfat und wenig Kohle geschmolzen wird.

Kocht man grünes Ultramarin längere Zeit mit einer Lösung von Zinkvitriol, so verwandelt sich dasselbe unter beträchtlicher Volumen-Zunahme in eine schön, hellblaue Masse; die Lösung enthält grössere Mengen von Natrium, während das Ultramarin entsprechende Mengen von Zink aufgenommen hat. Es finden hier also gleichzeitig zwei Processe statt, das grüne Ultramarin wird, wie auch durch andere Metallsalze, durch Entziehung von Schwefelnatrium in blaues verwandelt und das gebildete blaue Ultramarin wird durch das Zink-

salz in eine zinkhaltige Masse übergeführt; in der That nimmt auch blaues Ultramarin, mit einer Lösung von Zinkvitriol gekocht, ohne dass sich die Farbe wesentlich ändert, bedeutende Mengen von Zink auf<sup>1)</sup>. Die genauere Untersuchung dieses Vorganges zeigte, dass es sich hier nicht um einen einfachen Austausch von Natrium gegen Zink handelt, sondern dass eine tiefergehende Zersetzung stattgefunden hat der Art, dass sich dem Ultramarin freie Kieselsäure, Aluminium- und Zinkhydroxyd beigemischt haben, welche sich durch Kali ausziehen lassen. Nichtsdestoweniger ist in dieser Masse, welche unzweifelhaft als Zersetzungsprodukt des Ultramarins anzusehen ist, die Vertheilung des Schwefels dieselbe geblieben, wie im ursprünglichen grünen Ultramarin. Aehnliche Erscheinungen zeigen sich bei der Behandlung des blauen Ultramarins mit Zinklösung. Es beweist diese Thatsache wiederum, dass die verschiedene Bindungsweise des Schwefels, wie sie sich bei der Behandlung mit Säuren darstellt, nicht wesentlich für die Constitution des Ultramarins ist.

Berlin. Anorganisches Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

## 297. Ernst Schmidt und Rud. Köppen: Zur Kenntniss des Veratrins.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Obschon das Veratrin seit geraumer Zeit als die wichtigste Base des Sabadillsamens und des weissen Niesswurz bekannt ist und wiederholentlich der Gegenstand von Untersuchungen gewesen ist, so kann die Kenntniss dieses in der Medicin und Pharmacie so wichtigen Körpers doch nur als eine mangelhafte bezeichnet werden. Schon ein Vergleich des analytischen Materials, welches über jene Base vorliegt, documentirt zur Genüge in wie weit die Ansichten der verschiedenen Beobachter über die Natur und die Zusammensetzung desselben auseinander gehen. Zwar hatte es den Anschein, als sei durch die Untersuchungen von Merk<sup>2)</sup>, dem es gelang, sowohl das Veratrin, auch dessen Golddoppelsalz in krystallisirter Form darzustellen, die Zusammensetzung desselben endgiltig festgestellt und durch die Formel  $C_{64}H_{52}N_2O_{16}$ <sup>3)</sup> auszudrücken, indess sind durch die Untersuchungen von Weigelin<sup>4)</sup> von Neuem Zweifel daran entstanden, in-

<sup>1)</sup> Ultramarin, mit einer Lösung von Zinkvitriol (auch mit der mit Ammoniak übersättigten) auf 160—170° erhitzt, wird, unter Bildung eines weissen, stark zinkhaltigen Produkts, vollständig zersetzt.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. 95, 200.

<sup>3)</sup> C = 6.

<sup>4)</sup> Jahresber. d. Fortschr. d. Pharmacop., 1871, 28. Dragendorff, Beitr. z. ger. Chem., 1872, S. 94.