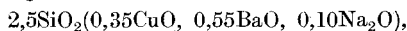


lichkeit aber bildet sich dieses sehr leicht, sogar leichter als mit Kalk. Der Mißerfolg Fouqués ist wohl damit zu erklären, daß er als Schmelzmittel schwefelsaures Natrium verwendete, welches mit dem Blau reagiert.

Unter Verwendung von kohlensaurem Baryum geben Mischungen von sonst gleicher Zusammensetzung, z. B.



ein sehr schönes Blau, welches bei gleichen Temperaturbedingungen lebhafter ist als das mit Kalk erhaltene. Auch ist ein übermäßiges Brennen ohne jeden Nachteil. Man kann diese Paste bei ungefähr 1200° schmelzen und dann gießen, wobei eine kastanienbraune Masse erhalten wird. Durch Wiederbrennen bei 900° geht sie im Zeitraum einiger Stunden in eine tiefblau gefärbte über, während die kalkhaltigen Verbindungen nach einer solchen Überhitzung ihre blaue Färbung kaum wieder regenerieren.

Es ist sogar möglich, den Gebrauch von Alkalien als Schmelzmittel bedeutend herabzusetzen: das Baryum gibt den Mischungen an und für sich eine genügende Schmelzbarkeit. Ferner erlaubt die Möglichkeit, die Masse vollständig zu schmelzen, die Verwendung von gröberen Grundstoffen, statt der gemahlenden Kieselsäure oder des Kieselsäurepräzipitats.

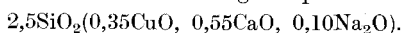
Die Versuche, ein ähnliches Blau durch Ersatz von Calcium, Strontium und Baryum durch Lithium, Magnesium und Zinkoxyd zu erzeugen, sind fehlgeschlagen. Man erhielt nur grünliche, je nach dem Oxyde mehr oder weniger geschmolzene Massen.

Während man mit Kalk nur ein einziges Blau hervorbringen konnte, lassen sich mit Baryum scheinbar drei verschiedene Körper darstellen. Wenn der Barytzusatz geringer oder die Mischung grobkörniger ist, wenn die Temperatur nicht hoch genug war, um vollständige Bindung der vorhandenen Elemente zu erzielen, erhält man keine blaue, sondern eine violette Masse, die auch andere chemische Eigenschaften wie das gewöhnliche Baryumblau  $2\text{SiO}_2(0,5\text{CuO}, 0,5\text{BaO})$  hat: sie wird augenblicklich von schwachen Säuren zerstört.

Wenn man schließlich bei der Darstellung des Baryumblaus als Schmelzmittel anstatt der Natronsalze Baryumchlorid verwendet, erhält man einen blauen Körper von ähnlicher Färbung, der aber ein anderes chemisches Verhalten zeigt. Befreit man ihn durch Waschen mit siedendem Wasser von im Überschuß vorhandenem Baryumchlorid, so wird er unbeständig gegen Säuren; ferner enthält er gebundenes Chlor; es ist also ein Chlorsilicat.

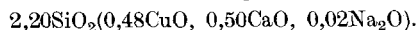
#### Schlusfolgerung.

Um Calciumblau zu erhalten, tut man am besten, von einer Mischung auszugehen, welche folgender Zusammensetzung entspricht:



Das Siliciumoxyd muß sehr fein zermahlener Quarz sein, wie er in der Keramik verwendet wird. Wenn man von natürlichem, nicht zerriebenem Sand ausgeht, muß man die Kieselsäuremenge verdoppeln; man erhält dann einen Körper, welcher, trotz des im Überschuß vorhandenen Siliciumoxyds, doch

noch eine genügend tiefe Färbung aufweist. Will man hingegen präzipitiertes Calciumsilicat verwenden, so kann man fast genau zu der theoretischen Menge von zwei Äquivalenten Kieselsäure für ein Äquivalent Basen herabgehen; zu gleicher Zeit kann die Menge des Kupferoxyds erhöht werden, weil bei der feinen Verteilung die Reaktion sehr erleichtert wird. Die beste Mischung entspricht folgender Zusammensetzung:

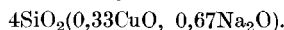


Um die beiden Arten Blau von den oben angeführten Zusammensetzungen zu erhalten, muß man die folgenden Mischungen herstellen:

	(1)	(2)
Kieselsäure . . . . .	75	66
Kupferoxyd . . . . .	14	19
Calciumcarbonat . . . . .	28	25
Natriumcarbonat, trocken . . . . .	5	1

Dieses gewöhnliche Calciumblau ist immer ziemlich blaß. Seine Intensität erhöht sich, wenn man es mehrere Male brennt, nachdem man es vorher immer wieder zerrieben hat. Die Erhöhung der Färbung beruht einzig auf der Vergrößerung der Krystalle, sie ist bei dem zerriebenen Pulver der Masse nicht mehr bemerkbar.

Um mit Kalk ein intensives Blau zu erhalten, muß man einen Überschuß von Kupferoxyd in die Mischung geben. Es ist vorzuziehen, dasselbe in zwei Portionen einzuführen, um eine vollständige Bindung zu erwirken, denn im anderen Falle kann das im Überschuß vorhandene Kupferoxyd die ganze Masse schwarz färben. Man geht von dem einen oder anderen angeführten Blau aus und setzt ihm eine wechselnde Menge blauen Glases zu, welches der Formel entspricht:



Man erhält dann durch Brennen einen sehr harten Körper, der dem echten künstlichen Lapis der Ägypter vollständig vergleichbar ist. Doch muß man in diesem Falle bei dem letzten Brand dafür sorgen, daß die günstigste Temperatur von 900 bis 1000° nicht überschritten wird; denn es ist sehr schwer, die einmal zerstörte blaue Verbindung wieder herzustellen.

Um Barytblau zu erhalten, verwendet man dieselbe Komposition wie für das Calciumblau, wobei es nicht nötig ist, die Temperatur des Brennens zu begrenzen. Es ist im Gegenteil sogar vorzuziehen, die Masse zu schmelzen, um die Reaktion vollkommen werden zu lassen; das Blau kann dann durch ein einstündiges erneutes Brennen bei 900° hervorgebracht werden.

### Anweisung für die chemische Untersuchung von Zündwaren auf einen Gehalt an weißem oder gelbem Phosphor.

Der Reichskanzler hat durch Rundschreiben vom 25. Dezember 1906 den Bundesregierungen zur Durchführung des Gesetzes, betreffend Phosphorzündwaren, vom 10. Mai 1903 nachfolgende

Anweisung mit dem Anheimstellen übersandt, sie im Bedarfsfalle bei amtlichen Untersuchungen benutzen zu lassen.

### I. Vorbemerkung.

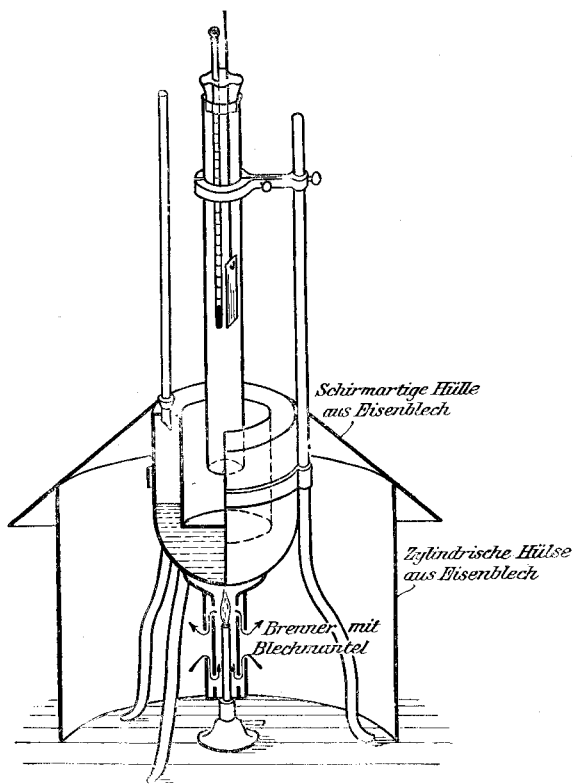
Die nachfolgenden Untersuchungsvorschriften finden Anwendung bei der Prüfung

1. von rotem und von hellrotem Phosphor, sowie von Phosphor-, namentlich Schwefelphosphorverbindungen, welche zur Bereitung von Zündmassen Verwendung finden,

2. von Zündmassen,

3. von Zündhölzern sowie sonstigen Zündwaren.

Von diesen sind Zündmassen, Zündhölzer und sonstige Zündwaren stets nach dem nachstehend



unter III angegebenem Verfahren und bei positivem Ausfall weiter nach Verfahren IV zu untersuchen.

Roter Phosphor ist nur nach Verfahren III zu prüfen.

Bei der Untersuchung von Schwefelphosphorverbindungen und hellrotem Phosphor findet das Verfahren III keine Anwendung.

### II. Herrichtung der Probe zur Untersuchung.

Der zu prüfende Stoff wird zunächst, soweit es notwendig ist, im Exsiccator so lange getrocknet, bis eine Probe sich mit Benzol gut benetzt, und darauf, soweit die Explosionsgefährlichkeit dies zuläßt, möglichst zerkleinert. Bei Zündhölzern ist ein Trocknen im Exsiccator in der Regel nicht erforderlich; es wird hier die Zündmasse vorsichtig

mit einem Messer abgeschabt. Läßt die leichte Entzündlichkeit der Zündmasse eine derartige Ablösung nicht zu, so werden die Zündköpfe möglichst kurz abgeschnitten. Die also vorbereitete Masse wird hierauf in einem mit einem Rückflußkühler verbundenen Kolben auf kochendem Wasserbade eine halbe Stunde lang mit Benzol im Sieden erhalten, und zwar werden hierzu von Phosphor und Phosphorverbindungen je 3 g und je 150 ccm Benzol, von Zündmassen 3 g und 15 ccm Benzol, von Zündhölzern entweder 3 g der abgeschabten Zündmasse oder 200 Zündholzköpfe und 15 ccm Benzol angewendet. Die gewonnene Benzollösung, welche den etwa vorhandenen weißen oder gelben Phosphor enthält, wird nach dem Erkalten durch ein Faltenfilter filtriert und dient zu den nachstehenden Prüfungen.

### III. Prüfung mittels ammoniakalischer Silbernitratlösung.

1 ccm der Benzollösung wird zu 1 ccm einer ammoniakalischen Silbernitratlösung gegeben, welche durch Auflösen von 1,7 g Silbernitrat in 100 ccm einer Ammoniakflüssigkeit vom spez. Gew. 0,992 erhalten worden ist.

Tritt nach kräftigem Durchschütteln der beiden Lösungen und Absetzenlassen keine Änderung oder nur eine rein gelbe Färbung der wässrigen Schicht auf, so ist die Abwesenheit von weißem oder gelbem Phosphor anzunehmen. Die Beurteilung der Färbung hat sofort nach dem Durchschütteln und Absetzen der Flüssigkeiten und nicht erst nach längerem Stehen zu erfolgen.

Tritt dagegen nach dem Durchschütteln der Flüssigkeiten alsbald eine rötliche oder braune Färbung oder eine schwarze oder schwarzbraune Fällung in der wässrigen Schicht ein, so können diese sowohl von weißem oder gelbem Phosphor, als auch von hellrotem Phosphor oder von Schwefelphosphorverbindungen herrühren. Handelt es sich um die Untersuchung von rotem Phosphor, so ist bei dem vorstehend angegebenen Ausfall der Reaktion die Anwesenheit von weißem oder gelbem Phosphor nachgewiesen, und es bedarf einer weiteren Prüfung nicht mehr.

In allen anderen Fällen ist mit dem Rest der Benzollösung wie folgt zu verfahren.

### IV. Prüfung auf Anwesenheit von weißem oder gelbem Phosphor mittels der Leuchtprobe.

Ein Streifen Filtrierpapier von 10 cm Länge und 3 cm Breite wird durch Eintauchen in die Benzollösung mit dieser getränkt. Nach dem Abtropfen der überschüssigen Lösung, welche zu sammeln und aufzubewahren ist, wird der Streifen mittels eines Drahtakens an einem Kork befestigt, der seinerseits an das obere Ende eines Glasrohres von 50 cm Länge und 4,5 cm Durchmesser eingesetzt wird. Dieses wird mittels einer Klammer in senkrechter Lage gehalten und ragt mit seinem unteren offenen Ende ungefähr 3 cm tief in den etwa 10 cm weiten Innenraum eines Viktor Meyer'schen Heizapparates hinein. In den Kork am oberen Ende des Glasrohres ist ein Thermometer so eingesetzt, daß seine Quecksilberkugel etwa 20 cm vom unteren Ende des Glasrohres ent-

fernt ist. Der Heizapparat wird mit Wasser als Siedeflüssigkeit beschickt und das Wasser mittels eines Bunsen- oder Spiritusbrenners zum Sieden erhitzt, der durch einen Mantel aus Schwarzblech so umschlossen ist, daß möglichst wenig Licht nach außen dringen kann. Eine zylindrische Hülse aus dünnem Schwarzblech, welche den Heizapparat nebst Brenner umgibt, sowie eine schirmartige Hülle, gleichfalls aus dünnem Schwarzblech, welche auf die erstgenannte Hülse aufgesetzt wird, dienen zum Abblenden der seitlichen und nach oben gerichteten Strahlen der Flamme. (Vgl. vorstehende Zeichnung.)

Beim Aufsetzen des Korkes auf das Glasrohr ist darauf zu achten, daß weder der mit der Benzollösung getränkte Papierstreifen die Glaswandung berührt, noch daß diese von der Benzollösung benetzt wird. Damit die notwendige Luftbewegung in dem Glasrohr stattfinden kann, ist der Kork, der zum Festhalten des Thermometers und des Papierstreifens dient, mit vier seitlichen Einschnitten zu versehen. Die Temperatur des Luftstromes in dem Glasrohr soll während des Versuches 45—50° betragen. Dies wird in der Weise erzielt und geregelt, daß man das Glasrohr mehr oder weniger tief in den Innenraum des Heizapparates hineinragen läßt. In keinem Fall darf die Temperatur im Glasrohr über 55° steigen.

Die Untersuchung ist in einem Raum auszuführen, der vollkommen verdunkelt werden kann, und es ist darauf zu achten, daß weder von außen noch von der Flamme des Brenners aus ein Lichtschimmer in das Auge des Beobachters gelangen kann. Ferner ist es nötig, das Auge vor Beginn der Untersuchung durch einiges Verweilen in dem verdunkelten Raume an die Dunkelheit zu gewöhnen, da sonst die Leuchterscheinungen nicht mit der erforderlichen Sicherheit wahrgenommen werden. Die vor der eigentlichen Beobachtung notwendigen Handgriffe werden am besten bei einer schwachen, nach der Seite des Beobachters hin abgeblendeten künstlichen Beleuchtung ausgeführt. Auf die Einhaltung dieser Maßregel ist besonderer Wert zu legen.

Vor Ausführung der Untersuchung selbst ist der Apparat durch einen Vorversuch mittels einer Benzollösung, welche in 10 ccm 1 mg weißen Phosphor enthält, auf seine Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit zu prüfen; hierbei ist namentlich darauf zu achten, daß die Temperatur des Luftstromes in dem Glasrohr die angegebenen Grenzen nicht übersteigt.

Nach sorgfältiger Reinigung des Apparates wird nunmehr zur eigentlichen Prüfung geschritten.

Tritt bei dieser nach etwa 2—3 Minuten ein Leuchten des Papierstreifens ein, so ist die An-

wesenheit von weißem oder gelbem Phosphor nachgewiesen. Die Leuchterscheinung selbst beginnt meist mit einem schwachen Leuchten des Papierstreifens an seinem unteren und oberen Ende und verbreitet sich nach der Mitte zu. Sind größere Mengen Phosphor — entsprechend etwa 1 mg Phosphor in 10 ccm Benzol oder mehr — zugegen, so nimmt das Leuchten an Stärke zu, und nach kurzer Zeit beginnen charakteristische Leuchtwolken von dem Streifen aus in dem Glasrohr emporzusteigen. Bisweilen erscheinen auch auf dem Papierstreifen, von unten und oben oder von den Rändern beginnend und nach der Mitte zu fortschreitend, schlangenförmig gewundene Leuchtlinien, und erst später kommt es auf kürzere Zeit zu einer flächenförmigen Lichterscheinung auf dem Papierstreifen. Das Auftreten der Leuchtwolken ist in diesem Falle auch etwas später, aber sonst in der gleichen Weise zu beobachten.

Tritt nach 2—3 Minuten eine Leuchterscheinung nicht auf, so ist der Versuch noch 2—3 Minuten fortzusetzen; erst nach Ablauf dieser Beobachtungsdauer darf beim Ausbleiben der Leuchterscheinung auf Abwesenheit von weißem oder gelbem Phosphor geschlossen werden. Nach Beendigung des Versuches ist jedesmal festzustellen, ob die Temperatur nicht über 55° gestiegen ist; bejahenden Falles ist, wenn die Leuchterscheinung eintrat, der Versuch zu wiederholen. Ebenso ist zu verfahren, wenn das Ergebnis des Versuches zweifelhaft war, sei es, daß die Leuchterscheinung undeutlich, sei es, daß sie zu spät eintrat.

#### V. Prüfung auf die Anwesenheit von Schwefelphosphorverbindungen.

War mit ammoniakalischer Silbernitratlösung eine Reaktion eingetreten, und liegt, gleichviel zu welchem Ergebnis die Leuchtprobe geführt hatte, ein Anlaß vor, festzustellen, ob Schwefelphosphorverbindungen vorhanden sind, so ist noch die folgende Prüfung auszuführen:

1 ccm der ursprünglichen Benzollösung wird mit 1 ccm einer zweifach normalen wässrigen Bleinitratlösung versetzt und das Gemisch gut durchgeschüttelt. Entsteht nach dem Absetzen der Flüssigkeitsschichten eine braune Färbung an der Trennungsfläche beider Flüssigkeiten oder ein schwarzer oder schwarzbrauner Niederschlag von Schwefelblei, so ist das Vorhandensein von Schwefelphosphorverbindungen nachgewiesen.

#### VI. Schlussbemerkung.

War mit ammoniakalischer Silbernitratlösung eine Reaktion eingetreten, verliefen dagegen die Leuchtprobe und die Reaktion mit Bleinitratlösung ergebnislos, so ist die Anwesenheit von hellrotem Phosphor anzunehmen.

## Referate.

### I. 1. Allgemeines.

C. Zenghelis. Das periodische System und die methodische Einteilung der Elemente. (Chem.-Ztg 30, 294 f. und 316 f. 4./4. und 7./4. 1906. Athen.)

Bei der Abfassung eines Lehrbuches der anorganischen Chemie ist der Verf. bestrebt gewesen, das periodische System der Elemente so zu gestalten, daß es sich besser als bisher als Grundlage für die methodische Einteilung der Elemente verwenden ließe. Er