Zeitschrift: Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft Bern
Herausgeber: Naturforschende Gesellschaft Bern
Band: - (1867)
Heft: 619-653

Artikel: Ueber Darstellung künstlicher Leuchtsteine
Autor: Forster, A.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-318797

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 10.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Dr. A. Forster.

Ueber Darstellung künstlicher Leuchtsteine.

(Vorgetragen den 26. Jenner 1867.)

Die in den verschiedenen Lehrbüchern und Zeitschriften für Chemie und Physik angeführten Darstellungsmethoden sind einerseits so umständlich, und andererseits so allgemein gehalten, dass es Jemanden, der sich nicht speziell mit der Darstellung dieser interessanten Körper beschäftigt hat, kaum gelingen wird, einen guten Leuchtstein herzustellen, ehe er sich durch viele missglückte Versuche die nöthige Uebung und das Beobachten gewisser, anscheinend unwesentlicher, Bedingungen, deren genaue Angabe in fast allen Vorschriften vermisst wird, angeeignet hat. Genau so erging es auch mir, als ich, angeregt durch die schönen Phosphore Geissler's in Bonn, die Darstellung derselben versuchte. Alle meine ersten Versuche ergaben nicht leuchtende, oder nur sehr schwach leuchtende Präparate, so dass nur das lebhafte Interesse für die in ihrem Wesen so räthselhafte Erscheinung der Phosphorescenz mir den Muth zu weiteren Versuchen erhielt, welche endlich vom besten Erfolge gekrönt wurden. Im Nachfolgenden gebe ich die Resultate von nahezu 500 Versuchen, welche ich zur Ermittelung der günstigsten Verhältnisse angestellt habe mit derjenigen Kürze, welche die Natur der Sache verträgt. Sollte ich zuweilen weitläufig erscheinen, so bitte ich diess mit dem Bestreben, Vorschriften zu

geben, bei deren Befolgung auch der Ungeübtere vor Misserfolgen möglichst geschützt ist, entschuldigen zu wollen.

Die von mir im Verlaufe beschriebenen Methoden machen keinen Anspruch auf Neuheit im Prinzip, da ich von denselben Materialien ausgehe, wie alle früheren Darsteller, doch hat sich bei den angestellten Versuchen manches Neue gefunden, dessen Veröffentlichung für den Physiker und Chemiker nicht ohne Interesse sein dürfte.

Wie alle früheren Darsteller, gehe ich von den Verbindungen der Erdalkalimetalle Calcium, Baryum und Strontium aus. Die schönsten Leuchtsteine erhielt ich stets aus Strontian- und Barytpräparaten, während mir Kalkpräparate, welche bisher mit besonderer Vorliebe verwendet wurden, meist ungenügende Resultate gaben.

Nach den bisherigen Vorschriften werden die künstlichen Leuchtsteine alle mit Anwendung eines Ofenfeuers in Thon- oder Porzellantiegeln dargestellt. Schon die Anwendung eines Ofenfeuers hat grosse Unbequemlichkeiten und Unsicherheit, und es war daher mein erstes Bestreben, dasselbe aus den Darstellungsmethoden zu eliminiren. Durch Einführen gewöhnlicher Platintiegel, welche über einer guten Bunsen'schen Gaslampe mit aufgesetztem Schornstein, zuletzt über einem einfachen Bunsen'schen Gasgebläse, wie solches wohl in allen Laboratorien vorhanden sein dürfte, in einem beliebigen Grade des Glühens erhalten werden können, glaube ich eine wichtige Vereinfachung der dermaligen Darstellungsmethoden erreicht zu haben.

Durch das leichte Reguliren der Flamme hat man ein sehr einfaches und sicheres Mittel in der Hand, die Temperatur der glühenden Substanzen zu steigern oder zu erniedrigen. Dieser Umstand ist von grosser Wich-

tigkeit, denn ebenso wie man bei Anwendung einer zu niedrigen Temperatur keine schön leuchtende Präparate erhält, zerstört ein zu andauernder und zu intensiver Hitzgrad das Leuchtvermögen der darzustellenden Phosphore. Alle Schriftsteller, welche sich mit der Darstellung künstlicher Leuchtsteine beschäftigt haben, erwähnen dieses Umstandes, besonders E. Becquerel in seinen schönen Arbeiten über Phosphorescenz. Aus der Nothwendigkeit, dieser Eigenthümlichkeit Rechnung zu tragen, entsprangen dann die complicirten Methoden, wie z. B. Becquerel *), eine für die Darstellung eines Leuchtsteines aus Marienglas angibt. Es begreift sich nun leicht, dass man bei Anwendung eines Platintiegels und einer Gasflamme die Temperatur weit sicherer auf dem eben erforderlichen Intensitätsgrade erhalten kann, als bei Anwendung eines Kohlenfeuers und dickwandigen Porzellan- oder Thontiegels.

Es könnte leicht ein gewisses Bangen um den Platintiegel sich geltend machen, wenn ich vorschlage, kohlensauren Strontian und Schwefel in demselben der höchsten Hitze eines Blasetisches auszusetzen; ich brauche jedoch kaum daran zu erinnern, dass es ja eine Eigenthümlichkeit der sogenannten edlen Metalle ist, dass ihre Sauerstoff- und Schwefelverbindungen in erhöhter Temperatur nicht bestehen können, um diese Besorgniss zu heben. Sollte sich in der That Schwefelplatin bilden, so zerfällt diess bei erhöhter Temperatur sofort in Schwefeldampf, welcher, mit Luft in Berührung kommend, zu schwefliger Säure verbrennt, und Platin, welches äusserlich nicht verändert erscheint. Wenn ich auch nicht

*) Vergl. Becquerel: Note sur la phosphorescence produite par insolation.

An. de Ch. et de Phys. 1847.

gerade behaupten will, dass die Darstellung künstlicher Leuchtsteine nach dieser Methode dem betreffenden Tiegel von Vortheil sei, so kann ich doch auf der andern Seite versichern, sehr viele Phosphore in demselben Tiegel dargestellt zu haben, ohne dass diese Operationen demselben mehr geschadet hätten als die eben so oft wiederholte Einwirkung einer sehr hohen Temperatur allein gethan haben würde. In jedem Laboratorium finden sich indessen ältere Platintiegel, welche etwa der Risse oder kleinen Löcher im Boden wegen zu vielen Zwecken nicht mehr brauchbar sind. Solche Tiegel eignen sich immer noch zu unserm Zwecke, ohne den Besitzer derselben in Besorgniss um ihre Existenz zu versetzen. Ich habe aber auch in ganz neuen Tiegeln häufig Phosphore dargestellt, ohne dieselben irgend einen Schaden leiden zu sehen und kann daher aus eigener Erfahrung diese Operation als für den Platintiegel unschädlich bezeichnen. Da es aber vorkommen kann, dass Leuchtsteine bei etwas zu hoch gestiegener Temperatur vollkommen fest an die Tiegelwand anschmelzen, so muss man mit dem Ablösen etwas vorsichtig sein, um den Tiegel nicht zu verbiegen.

Gewisse Leuchtsteine, welche keine sehr hohe Temperatur bedürfen, lassen sich auf dieselbe Weise auch in kleinen Porzellantiegeln herstellen. Was die Aufbewahrung der fertigen Leuchtsteine betrifft, so kommt es darauf an, sie sorgsam vor der Einwirkung feuchter Luft zu schützen und halte ich zu diesem Zwecke das folgende Verfahren stets ein. Ich verfertige mir im Vorrath eine Anzahl an einem Ende zugeschmolzener Glasröhren von möglichst weissem Glase, welche einen innern Durchmesser von etwa 10 Mm. und eine ungefähre Länge von 15 Cm. haben. Während der glühende Tiegel mit dem

vollendeten Präparate sich an der Luft abkühlt, erhitze ich nun eine solche Röhre vom zugeschmolzenen Ende beginnend und allmählig nach dem offenen Ende fortschreitend in einer Gasflamme, und sauge mit einem dünnen Röhrchen fortwährend die erhitzte, immer mit Spuren von Wasserdampf beladene Luft aus der Röhre aus. Es gelingt in dieser Art rasch die Röhre vollkommen auszutrocknen. Ist inzwischen der Tiegel so weit abgekühlt, dass man denselben, ohne sich zu verbrennen, mit den Fingern anfassen kann, so fülle ich seinen Inhalt unmittelbar in die noch warme Röhre und schmelze sofort auch das andere Ende derselben zu. Ist jedoch der Tiegel noch zu heiss, so lasse ich die ausgetrocknete Röhre, bis derselbe sich hinlänglich abgekühlt hat, in einem Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure liegen. Die ganze Operation des Austrocknens würde illusorisch werden, wenn man diese Vorsicht versäumte, da sich beim Erkalten immer ein Hauch von Feuchtigkeit in der Röhre verdichtet. Die Röhre selbst wähle ich von einer mittleren Wanddicke, indem zu dünnes Glas beim Zerschmelzen sehr leicht zusammenfällt, und andererseits in einer bedeutenden Wandstärke zu viele ultraviolette, Phosphorescenz erregende Strahlen absorbirt werden.

Osann's Behauptung, wonach die Feuchtigkeit der Leuchtkraft künstlicher Phosphore keinen Eintrag thun soll, habe ich bei meinen Versuchen nicht bestätigt gefunden, wie aus dem Folgenden hervorgeht.

Durch Glühen von kohlensaurem Strontian mit Schwefel wurde ein sehr schön grün leuchtendes Schwefelstrontium (siehe später) dargestellt und dasselbe in zwei Röhren gleichmässig vertheilt. Auf ihr Leuchtvermögen geprüft, zeigten sich beide Hälften vollkommen gleich.

Nun wurde die eine Röhre zugeschmolzen, die andere mit destillirtem Wasser gefüllt und ebenfalls zugeschmolzen. Eine sofort angestellte Vergleichung des Leuchtvermögens ergab keinen merklichen Unterschied, aber schon nach einer halben Stunde war das Leuchtvermögen des unter Wasser eingeschmolzenen Schwefelstrontiums bedeutend geschwächt; nach 24 Stunden war die Schwächung noch bedeutender und nach 48 Stunden zeigten nur noch einige zerstreute Punkte ein schwach hellgrünes Licht.

2. Ein schön gelb leuchtendes Schwefelbarium, erhalten durch Reduktion von schwefelsaurem Baryt durch Wasserstoffgas (siehe später) wurde in gleicher Weise in zwei Röhren vertheilt, von denen die eine (nachdem ich mich von dem gleich starken Leuchtvermögen beider Hälften überzeugt hatte) zugeschmolzen, die andere mit destillirtem Wasser gefüllt und dann ebenfalls zugeschmolzen. Gleich nach der Berührung mit Wasser änderte das anfangs gelblich-weisse Schwefelbarium seine Farbe, indem es grau-röthlich wurde; dabei erwies es sich als nur noch sehr schwach leuchtend. Nach 24 Stunden war das Leuchtvermögen, bis auf einige schwachgelbe Punkte, verschwunden; nach 48 Stunden wurden nur noch 2—3 Punkte durch kräftige Insolation mit Sonnen- oder Magnesiumlicht sehr schwach gelbleuchtend.

Mit diesen Versuchen steht die Angabe Osann's (Gmelin, Handbuch der anorg. Chemie. 5. Aufl. Bd. I, p. 183), wonach die von ihm dargestellten Realgar- und Antimonleuchtsteine nach langem Aufbewahren unter Wasser ihre Leuchtkraft nicht verloren, in direktem Widerspruch.

Der folgende Versuch zeigt, dass nicht nur das flüssige Wasser, sondern auch der in der Luft suspendirte

Wasserdampf auf das Leuchtvermögen gewisser Leuchtsteine in hohem Grade schädlich einwirkt und dass demnach sofortiges Einschmelzen der fertigen Leuchtsteine keine überflüssige Vorsicht ist.

Die Einwirkung von Schwefel auf kohlensauren Strontian hatte einen schön grün leuchtenden Stein geliefert. Derselbe wurde in drei Röhren eingeschmolzen. Der Inhalt einer dieser Röhren wurde nun auf einen Porzellanteller entleert und mit demselben in den Keller gestellt. Nach 24 Stunden hatte sich das Aeussere des Schwefelstrontiums schon sehr verändert. Das in den Röhren hell-schwefelgelbe Präparat hatte eine grünlichgraue Färbung angenommen und war im Leuchtvermögen bereits etwas geschwächt. Nun wurde der Teller in ein unbewohntes Zimmer gestellt und etwa 14 Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde der Inhalt der zweiten Röhre neben den eben besprochenen auf den Teller geschüttet und ihr Leuchtvermögen unmittelbar verglichen. Es ergab sich hierbei ein ausserordentlich starker Unterschied, indem das Schwefelstrontium, welches an der Luft gestanden hatte, kaum noch halb so stark leuchtete als dasjenige, welches in der zugeschmolzenen Röhre aufbewahrt worden war. Bemerken will ich noch, dass der zersetzte Leuchtstein stark nach Schwefelwasserstoff roch.

Es scheint hieraus hervorzugehen, dass nicht alle Leuchtsteine gleich empfindlich gegen die Einwirkung des Wassers, sei es als Flüssigkeit, sei es als Dampf sind; indessen wird man jedenfalls gut thun, Leuchtsteine, welche man aufzubewahren wünscht, in der oben angegebenen Weise sofort nach ihrer Benutzung in erwärmte Glasröhren einzuschmelzen. So eingeschmolzen halten

sie sich jahrelang, ohne von ihrem Leuchtvermögen das Mindeste einzubüssen.

In Bezug auf das Aufbewahren muss ich noch vor dem Schütteln der mit künstlichen Leuchtsteinen gefüllten Röhren warnen. Die meisten Leuchtsteine erscheinen in Form grösserer oder kleinerer zusammengebackener Stückchen und leuchten als solche viel glänzender als wenn dieselben durch starkes Schütteln der Röhren in Pulver verwandelt werden. Die fertigen zugeschmolzenen Röhren bewahrt man am sichersten in einem geschlossenen Kästchen von der Länge der Röhren, in welchem man dieselben neben einander durch Einklemmen in Korkstückchen unverrückbar befestigt.

Auch mir wollte es, gleich wie einem früheren Beobachter, scheinen, dass künstliche Leuchtsteine, welche längere Zeit im Dunkeln verweilt haben, nach der Insolation ein glänzenderes Licht ausstrahlen als solche, welche längere Zeit dem Lichte ausgesetzt blieben. Es scheint mir daher zweckmässig, solche Körper in geschlossenen Kästchen aufzubewahren, damit sie nicht immer der erregenden Wirkung der Lichtstrahlen ausgesetzt sind.

Zum Beleuchten der Phosphore hat, meines Wissens, zuerst Schrötter (Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. zu Wien. 1865. Nr. XII, p. 77) das Magnesiumlicht empfohlen. In der That hat sich auch mir dasselbe als höchst einfach und zweckmässig erwiesen. Wenn auch die zu beschreibenden Leuchtsteine kein unmittelbares Sonnenlicht bedürfen, so ist man doch an ein leicht zu verdunkelndes Zimmer gebunden, was nicht immer zur Verfügung steht. Durch die Anwendung von Magnesiumlicht wird aber die ganze Sache sehr vereinfacht, indem man Abends in einem nicht erleuchteten Zimmer experimentirt.

Guten Magnesiumdraht kann man an jedem Zündhölzchen entzünden und ist so in die angenehme Lage versetzt, auch bei abendlichen Vorträgen die betreffenden Versuche zeigen zu können. Ich will nicht unterlassen, auf eine kleine Vorsichtsmassregel hier aufmerksam zu machen. Der blendende Glanz, mit welchem das Magnesium verbrennt, ermüdet die Augen so sehr, dass sie für die sanftern Farben der leuchtenden Phosphore nicht mehr gehörig empfänglich sind, und es ist daher, um die ganze Schönheit des eigenthümlichen Phosphorescenzlichtes zu empfinden, nöthig, während der Dauer des Beleuchtens die Augen fest zu schliessen und das Gesicht gleichzeitig nach einer entgegengesetzten Richtung zu wenden. Erst auf die Aufforderug des Experimentirenden hin, wenn der brennende Draht erloschen ist, öffne man die Augen, worauf man dann mit Bewunderung die prächtigen Farben der leuchtenden Phosphore bemerken wird.

In Bezug auf die Dauer der Beleuchtung empfehle ich, guten Draht vorausgesetzt, ein Stück desselben anzuwenden, welches in etwa 8—10 Sekunden verbrennt. Längere Dauer hat keinen verbessernden Einfluss auf das Leuchten. Wenn Schrötter sagt (a. a. O.): „Körper, welche durch Bestrahlung für einige Zeit selbstleuchtend werden, und hierzu einer Einwirkung des Sonnenlichtes (Insolation) von 5—10 Minuten bedürfen, erhalten, vom Magnesiumlichte bestrahlt, das Maximum ihrer Leuchtkraft in wenigen Sekunden“, so glaube ich hieraus schliessen zu müssen, dass Schrötter dem Magnesiumlichte stärkere Phosphorescenz erregende Eigenschaft zuschreibt, als dem Sonnenlichte. Habe ich Schrötter recht verstanden, so muss ich, in Bezug auf die später zu beschreibenden künstlichen Leuchtsteine, diesem Aus-

spruche widersprechen. Ich kann das Magnesiumlicht nur als ein recht gutes Ersatzmittel für fehlendes Sonnenlicht betrachten, ohne es dagegen dem Sonnenlicht auch nur für æquivalent, geschweige denn für überlegen zu halten. Sofern mir Beides zur Verfügung steht, werde ich unbedenklich Sonnenlicht vorziehen. Einer Bestrahlung von 5—10 Minuten habe ich niemals bedurft, um das Minimum der Leuchtungsfähigkeit zu erreichen, im Gegentheil halte ich ein länger als 8—10 Sekunden dauerndes Aussetzen an das unmittelbare Sonnenlicht eher für schädlich denn für nothwendig oder nützlich. Gewisse, weniger brechbare Farben scheinen mir durch Sonnenlicht schöner und glänzender erregt zu werden, wie z. B. das Gelb und Roth.

Gut Phosphorescenz erregend wirkt ferner, wie leicht vorauszusehen, das electrische Kohlenlicht während mir Drummond'sches Kalklicht nur geringe Wirkung gab. Das Letztere war ebenfalls zu erwarten, da es bekannt ist, dass dieses Licht sich auch zum Photographiren wenig eignet und Becquerel's schöne Arbeiten es als bewiesen erscheinen lassen, dass dieselben Strahlen vorzüglich eine Phosphorescenz erregende und chemische Wirksamkeit besitzen.

Böttger (polytechn. Notizblatt) hat im vorigen Jahre gezeigt, dass auch das sehr weisse Licht, mit welchem ein Gemenge von Schwefelkohlenstoffdampf und Stickstoffoxydgas verbrennt, künstliche Leuchtsteine zum kräftigen Phosphoresciren erregt. Dieses Verhalten durfte man ebenfalls der chemischen Wirksamkeit des genannten Lichtes nach erwarten. Befestigt man eine der bekannten Geissler'schen Röhren, welche eine Spur Stickstoff enthält, über einem Kästchen mit phosphorescirenden Substanzen, so genügt das verhältnissmässig immerhin

wenig intensive Licht, welches der hindurchgehende Funkenstrom eines Inductionsapparates erzeugt, um die Leuchtsteine zum Phosphoresciren zu bringen. Eben wegen der geringen Intensität des erregenden Lichtes kann man hierbei leicht erkennen, dass das Phosphoresciren schon während der erregenden Beleuchtung stattfindet, was man bei der Beleuchtung durch Sonnen- oder Magnesiumlicht nicht direkt beobachten kann.

Im Allgemeinen wird man erwarten dürfen, dass jede Lichtquelle, welche kräftige chemische Wirkungen ausübt, auch gut Phosphorescenz erregend wirkt. Nun ist aber kein derartiges künstliches Licht so äusserst leicht herzustellen als Magnesiumlicht, welches sich daher als bestes Ersatzmittel für Sonnenlicht empfiehlt.

Ich wende mich nun nach diesen allgemeinen Bemerkungen zur speciellen Beschreibung der Darstellungsmethoden. Zuerst beschreibe ich die Darstellung künstlicher Leuchtsteine aus Strontianpräparaten, dann die aus Barytpräparaten. Zuletzt folgen die Versuche zur Herstellung solcher aus Kalkpräparaten.

I. Strontian-Leuchtsteine.

1. Ausgehend von unterschwefligsaurem Strontian.

Darstellung. Man löse einerseits 49,6 grm. krystallisirtes unterschwefligsaures Natron, andererseits 31,7 grm. Chlorstrontium in möglichst wenig Wasser, vermische die Lösungen und setze etwa das doppelte Volum der vereinigten Lösungen starken Alkohol hinzu. Der unterschwefligsaure Strontian scheidet sich dann in seidenglänzenden Kryställchen aus, welche sich nach etwa 12stündigem Stehen als eine ziemlich dicke Schichte am Boden abgesetzt haben. Man filtrire ab und trockne in gelinder Wärme auf dem Filter. Auswaschen ist, wie später gezeigt werden soll, nicht nothwendig. Analog

der Zersetzungsgleichung für das entsprechende Barytsalz darf man wohl annehmen, dass sich der unterschwefligsaure Strontian beim Glühen nach der Formel:

$$4\ (Sr\,0, S_2\,0_2) = Sr\,S + 3\,(Sr\,0, S\,0_3) + 4\,S$$

zersetzt.

Aus einer Reihe von circa 25 Versuchen, welche alle gleiches Resultat ergaben, führe ich nur einige Belegversuche an.

Versuch 1. In einem kleinen Platintiegel wurden etwa 3 grm. des so erhaltenen Salzes $^1/_2$ Stunde lang über einer guten Bunsen'schen Lampe, dann 7 Minuten lang über dem Gasgebläse geglüht. Nach dem Erkalten zeigte sich die Masse weiss, vollkommen geschmolzen und leuchtete schön gelb-grün.

Versuch 2. Da die Masse bei dem vorigen Versuch sehr fest an die Tiegelwände anschmolz und nur mit grosser Vorsicht davon abgelöst werden konnte, ohne dem Tiegel zu schaden, so versuchte ich das Glühen in einem kleinen dünnwandigen Porzellantiegel. Die Masse erschien aber nach entsprechendem Glühen vollkommen ungeschmolzen, hell schwefelgelb und leuchtete schwach gelb-grün. Aus dem Umstande, dass die der Tiegelwand zunächst liegenden Stückchen viel stärker leuchteten als die entferntern, geht hervor, dass die Temperatur in dem Tiegel nicht hoch genug war, um dem Leuchtstein sein höchstes Leuchtvermögen zu ertheilen. Zur Darstellung künstlicher Leuchtsteine aus unterschwefligsaurem Strontian ist demnach für Gasflammen die Anwendung von Porzellantiegeln unzulässig.

Versuch 3. Unterschwefligsaurer Strontian in einem Platintiegel geglüht, und zwar

15 Minuten über einer guten Lampe,
4 » über dem Gebläse,

lieferte eine weisse, geschmolzene, schön gelb-grün leuchtende Masse.

Versuch 1 und 3 beweisen, dass die Dauer des Glühens nicht sehr ängstlich gezählt zu werden braucht, da eine Verlängerung des Glühens von etwa 18 Minuten ohne merklichen schädlichen Einfluss blieb. Im Allgemeinen empfiehlt sich nach meinen Versuchen ein Glühen von 15 Minuten über einer guten Lampe und dann 5 Minuten über dem Gebläse. Das Glühen über dem Gebläse muss unmittelbar nach dem Glühen über der Lampe erfolgen, so dass nicht zwischen beiden der Tiegel aus dem sichtbaren Glühen kommt. Diese Regel gilt auch für die Darstellung sämmtlicher übriger Leuchtsteine.

Ein eigenthümlich verschiedenes Verhalten beim Glühen zeigt der auf verschiedene Weise dargestellte unterschwefligsaure Strontian.

Fügt man zu einer wässerigen Lösung von 42,3 grm. salpetersaurem Strontian eine Lösung von 49,6 grm. unterschwefligsaurem Natron, dann das doppelte Volum Alkohol, so erhält man, bei gleicher weiterer Behandlung wie oben, ein Präparat, welches unter den Bedingungen, wie sie für Versuch 1 und 3 (selbstverständlich auch 2) angeführt worden sind, unschmelzbar ist. Bei Anwendung von salpetersaurem Strontian muss man mehrmals durch Decantation mit Alkohol auswaschen, um alle Salpetersäure zu entfernen, welche sehr nachtheilig wirkt.

Versuch 4. Unterschweftigsaurer Strontian, nach der soeben angeführten Methode aus salpetersaurem Strontian dargestellt, wurde in demselben Platintiegel wie 1 und 3 eine halbe Stunde über einer guten Lampe, dann 7 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die resul-

tirende Masse war weiss, ungeschmolzen, an den Rändern kaum gesintert und leuchtete schön gelb-grün.

Ich bin der Ansicht, dass dieses verschiedene Verhalten durch eine verschiedene Dichte der aus Chlorstrontium und salpetersaurem Strontian dargestellten Präparate beruhe. Diese Ansicht scheint durch folgenden Versuch bestätigt zu werden.

Versuch 5. Von demselben unterschwefligsauren Strontian, der sich in Versuch 4 als unschmelzbar erwies, wurde eine gleiche Menge wie in dem vorigen Versuche in einem Porzellanmörser sehr fein gerieben. Das Volum desselben wurde durch diese Operation um etwa $^1/_3$ vermindert. In demselben Platintiegel fest zusammengedrückt, wurde das Präparat nun unter denselben Bedingungen und ebenso lange geglüht als Nr. 4. Die resultirende Masse erschien nach dem Erkalten zwar nicht vollkommen geschmolzen, doch war sie zu einzelnen sehr festen Stücken zusammengesintert, welche, in eine Röhre eingeschmolzen, sich von den Bruchstücken einer geschmolzenen Masse nicht unterschieden. Sie leuchteten mit sehr schönem glänzend gelblich-grünem Lichte.

Die Gegenwart von unterschwefligsaurem Natron in unschmelzbarem (d. h. bei den angeführten Bedingungen) unterschwefligsaurem Strontian bewirkt ebenfalls, dass derselbe schmilzt, wie aus Versuch 6 hervorgeht.

Versuch 6. Von demselben unterschwefligsauren Strontian, welcher bei Versuch 4 nicht schmolz, wurde eine Menge von 2,1 grm. mit 0,5 grm. krystallisirtem unterschwefligsaurem Natron zusammengerieben, die Mischung locker in den Platintiegel geschüttet und eine halbe Stunde über einer guten Lampe, dann 7 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die Masse war vollkommen

zusammengeschmolzen und leuchtete schön gelbgrün, doch nicht so glänzend wie Nr. 5.

Aus diesem Versuch ersieht man zugleich, dass ein Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron der Leuchtkraft nicht schädlich ist, daher braucht man den gefällten unterschwefligsauren Strontian auch nicht auszuwaschen, wenn man æquivalente Mengen der bildenden Salze genommen hat.

Da nun das vollkommene Schmelzen für den Tiegel in sofern nicht von Vortheil sein dürfte, als man genöthigt ist, denselben vorübergehend zur Loslösung der geschmolzenen Masse zu verbiegen, so empfehle ich zur Darstellung von Leuchtsteinen aus unterschwefligsaurem Strontian das Befolgen des Verfahrens, wie es im Versuch 5 beschrieben wurde; die Dauer des Glühens darf dabei bis auf 15 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse reducirt werden.

Die so erhaltenen Leuchtsteine zeichnen sich durch eine eigenthümliche Nuance aus, welche keinem auf andere Weise hergestellten Leuchtsteine zukömmt; diese Nuance ist ein eigenthümliches, besonders im ersten Momente nach der Bestrahlung sehr glänzendes Gelblich-Grün.

In Bezug auf Intensität des ausgestrahlten Lichtes gehören sie, bei richtiger Darstellung, unter die bessern Leuchtsteine.

Auch der unterschwefligsaure Strontian, welchen man durch Wechselzersetzung æquivalenter Lösungen von unterschwefligsaurem Natron und essigsaurem Strontian erhält, giebt unter den oben genannten Bedingungen schöne Leuchtsteine.

2) Ausgehend von schwefligsaurem Strontian.

Darstellung. Man löst 60,8 grm. krystallisirtes schwefligsaures Natron (Na 0, SO_2 + 10 aq.) in heissem Wasser und füge zu dieser filtrirten Lösung eine filtrirte heisse Lösung von 31,7 grm. Chlorstrontium. Man verwendet für die angegebenen Quantitäten der Salze ungefähr so viel Wasser, dass die vereinigten Lösungen das Volumen von circa 500 C. C. einnehmen. Der schwefligsaure Strontian scheidet sich sofort als weisser Niederschlag aus, der ziemlich lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Nach 24stündigem Stehen hat sich der Niederschlag so weit abgesetzt, dass man den grössten Theil der Flüssigkeit abgiessen kann; man bringt dann ohne auszuwaschen auf ein Filter und lässt abtropfen. Infolge der breiigen Beschaffenheit des Niederschlages filtrirt derselbe langsam; man wartet desshalb nur so lange, bis die grösste Menge der Lösung abgetropft ist, was ungefähr nach einer halben Stunde geschehen sein wird. Da der schwefligsaure Strontian sich an der Luft ziemlich leicht in schwefelsauren Strontian verwandelt, so muss man die Zeit des Trocknens möglichst abkürzen, was man leicht auf folgende Weise erreichen kann. Den breiigen Inhalt des Filters bringt man in eine Porzellanschale und trocknet denselben auf einem kochenden Wasserbade aus. Der schwefligsaure Strontian trocknet hierbei zu einer weissen unkrystallinischen Masse zusammen, wobei sich das Volumen des Niederschlages sehr reducirt. Sobald er trocken geworden, verschliesst man ihn in ein gutschliessendes Fläschchen. Steht eine Luftpumpe zur Verfügung, so ist ihre Anwendung in folgender Weise sehr zu empfehlen. Man erwärmt die Schale mit ihrem Inhalte sehr vorsichtig über einer Lampe, indem man die Schale mit der Hand über der

Flamme rasch hin und her bewegt. Wenn sich der Inhalt etwas erwärmt hat (etwa auf 30° C.) so bringt man die Schale rasch unter den Recipienten der Pumpe über concentrirte Schwefelsäure und beginnt zu evacuiren. Sowie sich die Luft einigermassen verdünnt hat, beginnt das Wasser stürmisch zu verdampfen. Man muss nun sehr vorsichtig und langsam weiter evacuiren, damit die entweichenden Dampfblasen nicht ein starkes Spritzen des Niederschlages veranlassen. Hat man so bis auf etwa 10 mm. verdünnt und findet ein sichtbares Entweichen von Wasserdämpfen nicht mehr statt, so lässt man die Luft wieder eintreten und wiederholt die beschriebene Operativn noch einmal. Hierauf ersetzt man die Schwefelsäure, welche schon viel Wasser aufgenommen hat, durch eine neue Menge, evacuirt so weit als möglich und lässt nun ruhig stehen. Nach etwa 24 Stunden wird der schwefligsaure Strontian fast vollkommen ausgetrocknet sein. Es möchte räthlich erscheinen, denselben unmittelbar vor dem Gebrauche darzustellen.

Der erhaltene schwefligsaure Strontian zeichnet sich dadurch aus, dass er bei ziemlich niederer Temperatur gute Leuchtsteine liefert. Beim Glühen zerfällt derselbe wohl nach der Gleichung:

$$4\ (Sr\ 0,\ SO_2) = Sr\ S + 3\ (Sr\ 0,\ SO_3).$$

Bringt man in eine, an einem Ende zugeschmolzene, schwerflüssige Glasröhre etwa 0,5—1 grm. dieses Präparates, so genügt schon das Glühen über einer gewöhnlichen Gasflamme, um es nach 5—10 Minuten in einen mässig gelb leuchtenden Phosphor zu verwandeln. Das Maximum der Leuchtfähigkeit wird hiebei jedoch noch lange nicht erreicht, wie die folgenden Versuche zeigen.

Versuch 7. Etwa 5 grm. dieses schwefligsauren Strontians wurden in einem dünnwandigen kleinen Porzellantiegel $^1/_2$ Stunde lang über einer guten Lampe geglüht. Die erkaltete Masse zeigte sich zu festen kleinen Stücken zusammengesintert und leuchtete nicht sehr gut gelblich.

Versuch 8. 6 grm. wurden in einem gleichen Tiegel geglüht, und zwar 15 Minuten über einer guten Lampe, dann 5 Minuten über dem Gebläse.

Masse geschmolzen, leuchtet etwas besser als die vorige Nummer gelblich-grünlich.

Versuch 9. Etwa 6 grm. wurden in einem Platintiegel eine halbe Stunde lang über einer guten Lampe geglüht. Die Masse erschien weiss, bröcklich zusammengeschmolzen und leuchtete schön hell mit einer höchst eigenthümlichen Färbung, welche ich für Hellgelb mit einem Stich ins Grünliche und Bläuliche erklären möchte.

Versuch 10. Die gleiche Menge wie im vorhergehenden Versuch wurde in einem Platintiegel 15 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die Masse erschien weiss, vollkommen geschmolzen und leuchtete ähnlich wie im vorigen Versuch, nur trat der Stich ins Grünliche und Bläuliche entschiedener hervor. Die Lichtstärke dagegen war eher geringer als grösser.

Ich empfehle die Darstellung von Leuchtsteinen aus schwefligsaurem Strontian, weil sie bei Befolgung der beschriebenen Methode sehr sichere Resultate liefert. Die besten Leuchtsteine werden erhalten, indem man das Glühen so leitet, wie es in Versuch 9 beschrieben wurde. Für den Platintiegel ist hiebei nicht die geringste Besorgniss zu hegen, da

die geschmolzene Masse den Tiegelwänden kaum anhaftet und mit der allergrössten Leichtigkeit davon zu entfernen ist, ohne dass man genöthigt wird, den Tiegel irgendwie zu verbiegen.

Es ist nicht rathsam, den schwefligsauren Strontian aus salpetersaurem Strontian darzustellen, da man sonst genöthigt wäre, sehr vollständig auszuwaschen um jede Spur von Salpetersäure zu entfernen, welche im höchsten Grade schädlich wirkt. Da aber der schwefligsaure Strontian sehr langsam filtrirt, so ist der atmosphärischen Luft zu lange Gelegenheit geboten, die Oxydation zu schwefelsaurem Strontian zu vollziehen.

In Bezug auf Lichtintensität gehören auch die Leuchtsteine aus schwefligsaurem Strontian, bei richtiger Darstellung, zu den besseren Phosphoren. Das ausgestrahlte Licht ist von einer ganz eigenthümlichen Nuance. Verglichen mit dem Lichte, welches Leuchtsteine aus unterschwefligsaurem Strontian erhalten, ausstrahlen, erscheint ihre Färbung mehr gelblich, während die letzteren ein mehr entschieden grünes Licht zeigen.

Auch der saure schwefligsaure Strontian, welchen man erhält, wenn man in eine Lösung von Chlorstrontium in Wasser eine Lösung von saurem schwefligsaurem Natron eintröpfelt, dann ein der Flüssigkeit gleiches Volum Alcohol hinzufügt, nach etwa 12stündigem Stehen abfiltrirt, die Masse ohne auszuwaschen vom Filter in eine passende Porzellanschale bringt, diese erwärmt über conc. SO_3 in einem luftverdünnten Raum trocknet, liefert einen sehr schön grünlich leuchtenden Stein, wenn man denselben 15 Minuten über einer sehr guten Lampe und 5 Minuten über einem Gasgebläse glüht. Die vollkommen geschmolzene Masse zieht sich beim Erkalten

so stark zusammen, dass sie an den Wänden des Tiegels kaum anhaftet.

Das Trocknen des sauren schwefligsauren Strontians dauert übrigens viel länger als das des neutralen Salzes auch entweicht dabei wohl etwas schweflige Säure.

Die Darstellung nach dieser Methode kann in Betracht des schönen Leuchtsteines, welchen man erhält, auch empfohlen werden.

3) Ausgehend von schwefelsaurem Strontian.

a. Reduction durch Wasserstoffgas.

Bekanntlich bereitete Osann einen künstlichen Leuchtstein, indem er über schwefelsauren Baryt, welcher in einer Glasröhre zum Glühen erhitzt wurde, einen Strom von Wasserstoffgas leitete. Der chemische Prozess ist sehr einfach und lässt sich ausdrücken durch die Formel

$$BaO.\ So_3 + 4H = BaS + 4HO.$$

Diese Darstellungsmethode findet sich vereinzelt und nur so nebenbei angeführt, da, wie es scheint, Niemand untersucht hat, ob man mit Hülfe dieser Reaktion nicht gute Leuchtsteine aus schwefelsaurem Strontian und schwefelsaurem Kalk erhalten könne. Wenn auch die Methode Osann's in ihrer ursprünglichen Form keine guten Resultate liefert *), so kann sie doch leicht so modificirt werden, dass es mir der Mühe werth schien, die Sache etwas weiter zu verfolgen.

Jeder Chemiker und Physiker kennt die von

*) Ich habe mich durch mehrfache Versuche überzeugt, dass die so erhaltenen Leuchtsteine, im Vergleiche zu den bisher beschriebenen und noch zu beschreibenden, sehr geringe Lichtintensität zeigen.

H. Rose (Pogg. Annal. 110, p. 128) vorgeschlagene vorzügliche Methode, gewisse Schwefelmetalle der vierten und fünften Gruppe als solche, mit Schwefel gemischt, im Wasserstoffstrome zu glühen und als Sulfüre zu wiegen. Zur Ausführung dieser Methode bedient man sich kleiner Porzellantiegel mit durchbohrtem Deckel. Ein zweckmässig gebogenes Porzellanrohr ist bestimmt, durch die Durchbohrung des Deckels, Wasserstoffgas in das Innere des Tiegels einzuführen.

Mit Hülfe dieses Apparates, welcher im Handel sehr leicht zu bekommen ist, versuchte ich die Reduction von schwefelsaurem Strontian, -Baryt und Kalk im Wasserstoffstrom auszuführen, und wenn ich auch genöthigt war, den Porzellantiegel und Deckel mit einem Platintiegel und -Deckel zu vertauschen, so waren doch schon die im ersteren dargestellten Leuchtsteine von viel grösserer Intensität, als das in einer Glasröhre reducirte Schwefelbarium. Zu einem Platintiegel muss man greifen, da selbst in dem dünnwandigen Rose'schen Porzellantiegel die Hitze nicht gross genug ist, um das Maximum der Leuchtfähigkeit zu erreichen. Jeder beliebige Platintiegel kann zu diesen Versuchen benutzt werden. Man bohrt mit Hülfe irgend eines spitzen Instrumentes in einen alten Platintiegeldeckel, wie er sich vereinzelt wohl in jedem Laboratorium findet, eine Oeffnung, welche gross genug ist, um ein Rose'sches Porzellanröhrchen einführen zu können — und der Reductionstiegel ist fertig. Ehe ich mich zur Beschreibung des Reductionsverfahrens für schwefelsauren Strontian wende, muss ich noch einige allgemeine Bemerkungen über die Herstellung eines geeigneten Wasserstoffgases vorausschicken.

Als Entwickelungsgefäss verwendet man zweck-

mässig irgend einen constanten Apparat von beliebiger Construction. Will man eine Reihe von Reductionen vornehmen, so wählt man möglichst grosse Dimensionen dieses Entwickelers, da man darauf Bedacht nehmen muss, einen ziemlich raschen Strom ununterbrochen während einiger Zeit zur Verfügung zu haben. Natürlich darf während einem Versuch der Wasserstoffstrom niemals unterbrochen werden, bis das reducirte Schwefelstrontium-barium — oder calcium — vollkommen erkaltet ist.

Das Gas muss vor seiner Anwendung gehörig gereinigt werden und zwar muss hierbei vor Allem die gewöhnliche Verunreinigung durch Arsenwasserstoff berücksichtigt werden. Die käufliche englische Schwefelsäure ist so allgemein und in so hohem Grade arsenhaltig, dass man energische Mittel anwenden muss, um das Wasserstoffgas von dieser fatalen Beimengung zu befreien. Das Gas, welches aus dem Entwicklungsapparate kommt, leite ich zuerst durch eine Waschflasche mit concentrirter Quecksilberchloridlösung, dann zum Trocknen durch eine Waschflasche mit concentrirter Schwefelsäure, und endlich, ehe das Gas in den Reductionstiegel gelangt, durch eine Marsh'sche Röhre*), welche an einer oder zwei Stellen in fortwährendem

*) Da Marsh'sche Röhren sich leicht während dem Glühen verbiegen und ausserdem etwas zerbrechlich sind, so kann man einfach eine etwa 20 Cm. lange, schwer schmelzbare Glasröhre von angemessener Dicke nehmen. Um dieselbe vor dem Verbiegen zu schützen, spannt man dieselbe an beiden Enden in gerade stehende Klemmen ein und erhitzt, ohne Anwendung eines Glühringes, eine beliebige Stelle zwischen beiden Klemmen durch eine spitze Gasflamme zum Glühen.

Glühen erhalten wird. Hier scheidet sich dann der letzte Rest von Arsen ab und das Gas ist für unsern Zweck hinlänglich rein.

Auch die Aufstellung des Apparates ist nicht gleichgültig. Hat einmal die Reduction begonnen, so darf, wie oben schon angeführt, keine Unterbrechung des Stromes erfolgen, man muss also den Apparat so aufstellen, dass er ohne Schwierigkeit das augenblickliche Ersetzen der erhitzenden Gaslampe durch das Gebläse ermöglicht. Dieses Ersetzen muss so rasch geschehen, dass der Reductionstiegel dabei nicht aus dem sichtbaren Rothglühen kommt. Um diese Bedingung zu ermöglichen, stellt man den Entwickelungs- und Reinigungsapparat am besten auf einen, dicht an den Blasetisch angerückten Tisch, das Glühgestell mit dem Tiegel aber auf den Blasetisch selbst. Die Verbindung des Porzellanrohres mit dem Reinigungsapparat muss eben durch einen, je nach Umständen grössern oder kleinern Kautschuckschlauch hergestellt werden.

Gehen wir nun zu dem Verfahren selbst über.

Die aus schwefelsaurem Strontian durch Reduction mittelst Wasserstoffgas dargestellten Leuchtsteine können alle Farben annehmen, ohne dass ich gegenwärtig im Stande wäre, den Grund anzugeben, warum das aus einem bestimmten schwefelsauren Strontian erhaltene Schwefelstrontium gerade blau, warum das aus einem andern schwefelsauren Strontian hergestellte gelb oder grünlich, warum das auf ganz gleiche Weise und unter ganz gleichen äussern Bedingungen aus einem dritten erhaltene Schwefelstrontium gar nicht leuchtet. Wir haben einfach die Thatsache zu constatiren, dass sich verschiedener schwefelsaurer Strontian in dieser Be-

ziehung verschieden verhält. Aber auch derselbe schwefelsaure Strontian kann bei längerem oder kürzerem, intensiverem oder schwächerem Glühen, mit ganz verschiedenen Farben leuchtendes Schwefelstrontium geben. Hierfür ein Beispiel:

Versuch 11. In einem, wie vorhin beschrieben, hergerichteten Platintiegel wurde ein schwefelsaurer Strontian, dessen Darstellung hier nicht angeführt werden soll und den wir vorläufig mit I bezeichnen wollen, im kräftigen Wasserstoffstrom 10 Minuten über einer guten Lampe erhitzt. Die Lampe wurde nun rasch, ehe sich der glühende Tiegel unter das sichtbare Rothglühen abkühlen konnte und ohne denselben von seinem ursprünglichen Platze zu entfernen, durch eine Bunsen'sche Blasetischlampe ersetzt und bei fortwährend starkem Wasserstoffstrom noch 5 Minuten geglüht. Hierauf entfernte man die Lampe und liess den Tiegel im Gastrome vollkommen erkalten.

Das erkaltete Schwefelstrontium war weiss, etwas zusammengebacken und leuchtete schön hellgelb.

Versuch 12. Von demselben schwefelsauren Strontian wurde, unter gleichen Bedingungen, eine anscheinend gleiche Quantität in demselben Tiegel 15 Minuten über einer guten Lampe und 6 Minuten über dem Gebläse geglüht *). Nach dem Erkalten erschien das Schwefelstrontium weiss, etwas zusammengebacken und leuchtete höchst merkwürdig hellblau und hellgelb gemischt. Die blaue Farbe war indessen vorwiegend. Diese Farbemischung ist natürlich so zu verstehen, dass neben einander liegende Stückchen die genannten verschiedenen Farben zeigten.

*) Der Gasdruck hatte sich während der Versuche 12 und 13 etwas gesteigert.

Versuch 13. Von demselben Präparat unter gleichen Bedingunten reducirt und zwar 10 Minuten über einer guten Lampe und 10 Minuten über dem Gebläse. Die erkaltete Masse war weiss, zusammengebacken und leuchtete blau mit wenigen zerstreuten gelben Punkten.

Es scheint aus diesen drei Versuchen hervorzugehen, dass der eben erwähnte schwefelsaure Strontian einen gelben Leuchtstein liefert, wenn die intensivere Hitze des Gebläses nur 5 Minuten, dagegen einen blauen wenn die höhere Temperatur längere Zeit auf ihn einwirkt. So klar als die Sache nach diesen Versuchen erscheinen könnte, ist sie aber doch nicht, wie die beiden folgenden Versuche beweisen werden.

Versuch 14. Ein anderer schwefelsaurer Strontian, den wir mit II bezeichnen wollen, wurde ebenfalls mit Wasserstoff im Platintiegel reducirt, und zwar 10 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse. Die Masse erschien nach dem Erkalten weiss, zusammengebaken und leuchtete sehr eigenthümlich rosaroth und hellblau gemischt.

Versuch 15. Eine anscheinend gleiche Quantität desselben Präparates wurde genau unter denselben äussern Verhältnissen und eben so lange erhitzt. Nach dem Erkalten erschien das Schwefelstrontium weiss, zusammengebacken und leuchtete bläulich-grün mit wenig rein blauen Punkten.

Wesshalb zeigen nun diese aus demselben schwefelsauren Strontian und unter anscheinend gleichen Verhältnissen dargestellten Präparate ein so verschiedenes Licht? Wenn es auch möglich ist, dass vielleicht der Gasdruck sich während der Versuche oder zwischen beiden Versuchen geändert hat, so kann diess doch

nicht in auffallender Weise geschehen sein, ohne dass ich diesen Umstand bemerkt hätte; die Temperatur konnte daher in beiden Fällen auch nicht um eine bedeutende Grösse verschieden sein. Ich will gerne zugeben, dass die gleiche Dauer des Glühens über demselben Gebläse kein genaues Kriterium für die Höhe der Temperatur in einem glühenden Tiegel sein kann, selbst wenn man annehmen darf, dass der Gasdruck sich nicht geändert habe, aber doch glaube ich annehmen zu dürfen, die mögliche Temperaturdifferenz sei keine sehr bedeutende gewesen. Diese Annahme scheint mir um so mehr gerechtfertigt, da in dem Farbenton des glühenden Tiegels kein Unterschied bemerkt wurde. Hier liegt der eigenthümliche Fall vor, dass das gleiche Präparat bei anscheinend gleicher Behandlung zwei ganz verschieden leuchtende Steine liefern kann.

Dass die verschiedene Dichte einen grossen Einfluss hat, scheint mir ausser Zweifel zu stehen. Differenzen in der Dichte sind nun beim schwefelsauren Strontian sehr gewöhnlich. Jeder Chemiker weiss, dass der durch Fällen einer Chlorstrontiumlösung mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene schwefelsaure Strontian viel dichter ist als der auf gleiche Weise aus einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Strontian gefällte.

Aus sehr vielen Versuchen scheint mir nun hervorzugehen, dass der schefelsaure Strontian, welcher mit Wasserstoffgas reducirt werden soll, eine mittlere Dichtigkeit besitzen müsse, welche geringer als die des natürlich vorkommenden Cœlestins und grösser ist als die des aus einer Lösung von salpetersaurem Strontian mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol gefäll-

ten schwefelsauren Strontians, wenn das resultirende Schwefelstrontium sich als guter Leuchtstein zeigen soll.

Reiner farbloser, schön krystallisirter Cœlestin (mit Schwefel von Sicilien stammend) wurde fein gerieben und im Platintiegel mit Wasserstoffgas unter verschiedenen Umständen reducirt. Das Leuchtvermögen des resultirenden Schwefelstrontiums war aber in drei verschiedenen Versuchen jedesmal ein sehr geringes. Ebenso gab schwefelsaurer Strontian, welcher aus einer Lösung von salpetersaurem Strontian durch verdünnte Schwefelsäure und Alkohol gefällt wurde, schlechte Resultate.

Der schwefelsaure Strontian, welchen man aus Fabriken erhält, gibt meist schlechte Resultate, wenigstens erhielt ich durch Reduction von Präparaten aus den bekannten Fabriken von Trommsdorff in Erfurt, Henner & Comp. in Wyl. Kant. St. Gallen, Nœllner in Darmstadt (letzterer wohl aus der Fabrik von Merk?) unbefriedigende Resultate. Nach vielen Versuchen glaube ich eine Darstellungsmethode gefunden zu haben, welche ziemlich constant gute Resultate liefert.

Vor Allem will ich bemerken, dass bei der Fällung des schwefelsauren Strontians ein Zusatz von Alkohol, wie derselbe wohl gemacht wird, um vollkommene Ausscheidung des schwefelsauren Strontians zu erlangen, durchaus unterlassen werden muss. Das durch Zusatz von Alkohol erhaltene Präparat ist zu locker, um einen guten Leuchtstein zu geben. Im Folgenden gebe ich die Methode, nach welcher ich stets gute Resultate erhalten habe.

Darstellung des schwefelsauren Strontians.

Der in Versuch 11 mit I bezeichnete schwefelsaure Strontian war auf folgende Weise erhalten worden:

50 grm. Chlorstrontium (als Stront. chlorat. pur. cryst. aus der Fabrik von Henner & Comp. in Wyl, Kant. St. Gallen, bezogen) wurden in 250 C. C. heissem Wasser gelöst. Da die Lösung nicht vollkommen klar erschien, so wurde sie filtrirt. Andererseits wurden 15,5 grmm. englische Schwefelsäure ebenfalls mit destillirtem Wasser auf 250 C. C. verdünnt und diese verdünnte Schwefelsäure zu der, in einem grösseren Glaskolben befindlichen, Chlorstrontiumlösung hinzugefügt. Es entstand ein dicker Brei, zu welchem nun 500 C. C. kaltes destillirtes Wasser hinzugesetzt wurden. Nach dem Umschütteln liess man etwa 16 Stunden stehen.

Nach dieser Zeit hatte sich der schwefelsaure Strontian als eine ziemlich dicke Schicht am Boden abgesetzt. Die darüber stehende klare Flüssigkeit wurde abgegossen, der Niederschlag mit Wasser aufgeschlemmt und abfiltrirt. Auf dem Filter wurde nur mit wenig destillirtem Wasser einmal übergossen und dann der Niederschlag auf dem Filter getrocknet. Wenn man die Flüssigkeit zuerst nicht ziemlich vollkommen von dem Niederschlag abgegossen hat, so ereignet es sich zuweilen, dass das Filter beim Trocknen durch die freie Säure, welche noch in dem Filtrate enthalten ist, gebräunt wird. In diesem Falle theilt sich die bräunliche Farbe auch der dem Filter zunächst liegenden Schichte des schwefelsauren Strontians mit. Man muss diese dann nach dem Trocknen vorsichtig mit einem Messer abschaben, was übrigens leicht ausführbar ist, da der getrocknete schwefelsaure Strontian gewöhnlich

einen ziemlich gut zusammenhaltenden Kegel von der Form des Filters bildet.

Wenn man die englische Schwefelsäure als Hydrat (SO_3, HO) berechnet, so reichen 15,5 grm. gerade hin, um 25 grm. Chlorstrontium (SrCl) zu zersetzen. Da nun die englische Schwefelsäure immer noch einige Prozente Wasser mehr enthält als der Formel SO_3, HO entspricht, so kann unter den gegebenen Verhältnissen nicht einmal ganz die Hälfte des Chlorstrontiums zersetzt werden. Auf das Einhalten dieser Verhältnisse lege ich Gewicht.

Der in Versuch 14 mit II bezeichnete schwefelsaure Strontian war mit geringer Abänderung hergestellt worden, welche indessen, wie es scheint, genügend war, um demselben ein etwas anderes Verhalten bei der Reduction mitzutheilen. Um zu zeigen, dass auch derartige kleine Unterschiede bei der Darstellungsmethode bedeutende Farbendifferenzen bedingen können, will ich auch die Darstellung dieses Präparates kurz mittheilen.

50 grm. desselben Chlorstrontiums wurden in 250 C. C. kaltem Wasser gelöst, zu der filtrirten Lösung wurden noch 250 C. C. Wasser gesetzt und hierzu 15,5 grm. reine, concentrirte, wasserhelle Schwefelsäure von Trommsdorff, welche vorher auf 250 C. C. verdünnt worden waren, hinzugefügt. Es entstand eine breiartige Ausscheidung, zu welcher noch 100 C. C. Wasser hinzugesetzt wurden. Nach dem Schütteln liess man etwa 16 Stunden stehen, nach welcher Zeit sich der schwefelsaure Strontian als ziemlich dichte Schichte am Boden abgesetzt hatte. Es wurde abgegossen, mit Wasser aufgeschwemmt, auf ein Filter gebracht, einmal ausgewaschen und getrocknet.

Hat man sich auf diese oder die andere Weise geeigneten schwefelsauren Strontian verschafft, so zerdrückt man den Kegel, zu welchem derselbe zusammengetrocknet ist, auf einem Blatte Papier leicht mit den Fingern (damit er seine Dichtigkeit nicht ändere darf er nicht in einem Mörser zerrieben werden) und schüttet hiervon zur Darstellung eines Leuchtsteines etwa 5 grm. locker in einem Platintiegel, erhitzt erst 10—15 Minuten im starken Wasserstoffstrom über einer guten Bunsen'schen Lampe, dann noch 5—7 Minuten über dem Gasgebläse und lässt endlich im Wasserstoffstrome erkalten. Es ist vor der Hand nicht möglich vorauszusagen, welche Farbe der erhaltene Leuchtstein zeigen wird, doch ist sie gewöhnlich bei so dargestellten Präparaten wie I blau, wenn die Hitze anhaltend genug war, oder hellgelb, wenn diess nicht der Fall war. Die günstigsten Zeitverhältnisse in Bezug auf die Dauer des Glühens muss man für jeden dargestellten schwefelsauren Strontian besonders bestimmen, doch dürften sie nicht ausserhalb der eben angeführten Grenzen liegen. Sehr häufig erhält man nach dieser Methode einen Leuchtstein, dessen verschiedene Theile mit verschiedenen Farben leuchten. Jedenfalls muss man den fertigen Stein sofort, unter Beobachtung der im Eingang beschriebenen Vorsichtsmassregeln, in eine Glasröhre einschmelzen.

In Anbetracht der sehr verschiedenen Farben, welche man nach dieser Darstellungsmethode erhalten kann, empfehle ich dieselbe sehr. Die Farben, welche

das so hergestellte Schwefelstrontium zeigt, sind: hellgelb, grünlich-gelb, grün (seltener), blau, violett (seltener), endlich Mischungen dieser Farben, zweimal habe ich Schwefelstrontium erhalten, welches, mit einer andern Farbe gemischt, an einzelnen Stellen ein sehr schönes Rosa zeigte.

In Bezug auf Intensität des ausgestrahlten Lichtes kommen die so dargestellten Leuchtsteine den aus unterschwefligsaurem und schwefligsaurem Strontian dargestellten im Allgemeinen nicht gleich, wenn man auch zuweilen ein hellgelb leuchtendes Schwefelstrontium erhält, welches fast eben so hell und anhaltend leuchtet, als die bisher beschriebenen Leuchtsteine. Immerhin gehören sie zu den guten Leuchtsteinen, deren Darstellung unter genauem Einhalten der beschriebenen Methode sehr lohnend ist.

b. Reduction durch Holzkohle.

Nach der Formel

$$SrO.\ SO_3 + 4\ C = Sr\ S + 4\ CO$$

kann man derartige Reductionen vornehmen und wurde in der That wohl der älteste Leuchtstein, der sogen. Bononische Stein nach diesem Schema aus Schwerspath ($Ba\ O.\ SO_3$) und Traganthschleim dargestellt. Dieses Verfahren ist allgemein bekannt. Später stellte auch John einen entsprechenden Strontian-Leuchtstein dar, indem er den Schwerspath durch Cœlestin ersetzte.

Glüht man schwefelsauren Strontian im Platintiegel mit Holzkohlenpulver innig gemengt, so erhält man nach hinreichend langem und intensivem Glühen

ein ziemlich weisses Schwefelstrontium, welches gewöhnlich mit gelblich-grüner Farbe leuchtet.

Betrachtet man die Holzkohle als reinen Kohlenstoff, was sie natürlich nicht ist, so verlangen nach unserer Formel 100 Theile schwefelsaurer Strontian 26,16 Theile Holzkohle. Man nimmt in runder Zahl auf 4 Theile schwefelsauren Strontian 1 Theil Holzkohle.

Ich habe auf diese Weise eine Reihe von Strontianleuchtsteinen hergestellt, doch kann ich ihre Darstellung nicht empfehlen, da das Leuchtvermögen derselben ein ziemlich geringes ist und ich auch nur grünliche oder gelbliche Farben erhalten konnte.

Cœlestin eignet sich nach meinen Versuchen am wenigsten zur Reduction mittelst Holzkohle im Platintiegel, denn sämmtliche angestellte Versuche ergaben ein Schwefelstrontium, welches nur schwach grünlichgelb leuchtete. Dabei darf man nur wenig Substanz (etwa 2,5 grm.) nehmen und muss mindestens 15 Minuten über einer guten Lampe und 8—10 Minuten über dem Gebläse glühen, um ein annähernd weisses Schwefelstrontium zu erhalten. Gefällter schwefelsaurer Strontian wird etwas leichter reducirt, aber die Resultate sind, wie schon angeführt, nicht der Art, um die verhältnissmässig grosse Mühe zu lohnen, welche man dabei hat.

Es mögen als Belege einige Versuche angeführt werden.

Versuch 16. 4 Theile gefällter schwefelsaurer Strontian wurden mit 1 Theil fein gepulverter Holzkohle innig gemischt und in einem kleinen Platintiegel eine halbe Stunde über einer guten Bunsen'schen Lampe mit Schornstein geglüht. Nach dem Erkalten zeigte sich die Masse in der Mitte noch grau; sie wurde daher

noch 5 Minuten über dem Gebläse geglüht. Nach dieser Zeit erschien das Schwefelstrontium ziemlich weiss und leuchtete unbedeutend hellgelb.

Versuch 18. Gleiche Mischung wie im Versuch 16, der schwefelsaure Strontian aus salpetersaurem Strontian erhalten; ziemlich viel Substanz. Wurde geglüht und zwar 25 Minuten über einer guten Lampe und 10 Minuten über dem Gebläse.

Nach dem Erkalten zeigte sich in der Mitte noch eine graue Stelle. Die weissen Theile leuchteten schwach hell mit einzelnen stärker leuchtenden grünlichen Punkten. Ein kleiner Theil der Masse wurde nun mit noch einer kleinen Menge Kohlenpulver gemischt und über einer guten Lampe 15 Minuten geglüht. Das Leuchtvermögen war sehr wenig verbessert. Farbe grünlich.

Ich will nicht ermüden durch Anführen weiterer Versuche, da dieselben alle mit den angeführten übereinstimmen. Es geht aus denselben hervor, dass es zwar möglich ist, aus schwefelsaurem Strontian durch Reduction mit Holzkohle im Platintiegel Leuchtsteine darzustellen, dass dieselben aber lichtschwach und von keiner schönen Farbe sind. Diess die Gründe, wesshalb ich diese Darstellungsmethode nicht empfehlen kann. Es soll damit natürlich nicht gesagt sein, dass es überhaupt unmöglich sei, durch Reduction mit Kohle gute Leuchtsteine, von schwefelsaurem Strontian ausgehend, darzustellen, doch lag eine weitere Verfolgung der Sache durch Anwendung von Thontiegeln und Windöfen ausser den Grenzen meiner Aufgabe.

4. Ausgehend von kohlensaurem Strontian.

Glüht man kohlensauren Strontian in einem Platintiegel mit Schwefel, so erhält man ein Produkt, welches beim Uebergiessen mit Salzsäure reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff entbindet. Man kann sich den chemischen Vorgang durch die Gleichung

$$4\ SrO.\ CO_2 + 4\ S = 3\ SrS + SrO.\ SO_3 + 4\ CO_2$$

ausgedrückt denken.

Der Rückstand im Tiegel ist nun ein sehr guter Leuchtstein, den wir uns, nach obiger Glühung, als ein Gemenge von 3 Aeq. Schwefelstrontium mit 1 Aeq. schwefelsaurem Strontian zu denken haben. Wenn ich auch nicht glaube, dass die Formel quantitativ genau die Zusammensetzung des Rückstandes angibt, indem wohl in allen Fällen mehr oder weniger kohlensaurer Strontian unzersetzt bleibt, so dürfte sie doch mindestens approximativ richtig sein.

Zur Herstellung künstlicher Leuchtsteine durch Glühen von kohlensaurem Strontian mit Schwefel kann man ein beliebiges käufliches Präparat anwenden, ja ein solches gibt oft viel bessere Resultate als chemisch reiner kohlensaurer Strontian. Aus einem selbst gefällten Präparate erhielt ich oft sehr mittelmässige Leuchtsteine, während ein käufliches Salz aus einem kleinen Materialladen in Wiesbaden, welches so unrein war, dass es sich nicht einmal in Salzsäure vollkommen löste, sondern 0,81 % unlöslichen Rückstand hinterliess, einen glänzend grün leuchtenden Stein gab.

Nach dieser Methode habe ich stets nur grüne Leuchtsteine erhalten, mit Ausnahme von einigen blauen, die ich aus einem kleinen Reste kohlensauren Strontians erhielt, dessen Darstellungsweise ich

nicht ermitteln konnte. Es ist mir später niemals mehr gelungen, blaue Leuchtsteine aus kohlensaurem Strontian zu erhalten, trotzdem ich genau dieselben Umstände herzustellen bemüht war, unter welchen ich die wenigen blauen erhalten hatte. In runder Summe mag sich die Anzahl der Versuche, welche ich zu diesem Zwecke mit den verschiedensten Präparaten anstellte, auf etwa 70 belaufen, und immer erhielt ich wieder grüne Leuchtsteine.

Gehen wir nun zur Darstellungsmethode über.

Nicht jeder kohlensaure Strontian gibt gleich gute Resultate, wenn auch im Allgemeinen die meisten im Handel vorkommenden Sorten hierzu geeignet sind. Man muss eben verschiedene derartige Präparate versuchen, um das für unseren Zweck beste herauszufinden. Die Darstellung im Kleinen nach irgend einer Fällungsmethode mit kohlensaurem Ammon, — Kali, — oder Natron kann ich nicht empfehlen, da sie mir stets ungenügende Resultate ergeben hat.

Die besten Leuchtsteine erhielt ich aus dem oben angeführten kohlensauren Strontian aus der Materialhandlung von Glaser in Wiesbaden, und aus einem Salze aus der chemischen Fabrik von Henner & Comp. in Wyl.

Nachdem ich die günstigsten Zeitverhältnisse des Glühens ermittelt hatte, untersuchte ich, ob die Anwendung von gepulvertem Stangenschwefel, Schwefelblumen, oder gefälltem Schwefel einen Einfluss übe, und fand nach übereinstimmenden Resultaten, dass sich die Anwendung von gefälltem Schwefel am meisten empfehle. Steht solcher nicht zur Verfügung, so pulvere man in einer Porzellanreibschale käuflichen Stangenschwefel; erst in dritter Linie, wenn die beiden

ersten Präparate nicht vorhanden sein sollten (ein kaum denkbarer Fall!), wende man Schwefelblumen an.

Aus der grössern Reihe von Versuchen führe ich folgende Belege an:

Versuch 19. Ein Theil kohlensaurer Strontian von Henner wurde mit einem Theil gefälltem Schwefel in einer Porzellanreibschale innig vermischt und von diesem Gemenge 7,5 grm. in einem Platintiegel 15 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die erkaltete Masse erschien gelblich-weiss und leuchtete sehr schön grün.

Versuch 20. Gleiche Theile desselben kohlensauren Strontians und Schwefelblumen wurden eben so innig vermischt. Eine annähernd gleiche Menge hiervon wie in Versuch 19 wurden eben so lange und unter gleichen Umständen geglüht. Das Aussehen der erkalteten Masse war wie in Versuch 19, doch leuchtete sie viel weniger schön.

Versuch 21. An Stelle der Schwefelblumen wurde gepulverter Stangenschwefel verwendet. Im Uebrigen wurde genau so verfahren wie in Versuch 19. Die Masse zeigte das gleiche Aussehen und leuchtete beinahe eben so schön wie die in Versuch 19.

Vergleicht man die drei Röhren neben einander, so folgen sie, in Beziehung auf Intensität, in der Reihenfolge 19, 21, 20. Der Unterschied zwischen 19 und 21 war übrigens sehr gering, in einigen andern Fällen kaum zu bemerken.

Was nun die Art des Glühens betrifft, so ist es rathsam, die Flamme nicht sofort in ihrer grössten Wirkung anzuwenden, sondern zuerst kurze Zeit sehr gelinde, d. h. zum nicht sichtbaren Glühen des Tiegel-

bodens, zu erhitzen, dann erst die Flamme zu ihrer grössten Höhe zu steigern und schliesslich noch kurze Zeit das Gebläse anzuwenden.

Ich habe mich durch wiederholte Versuche überzeugt, dass man auch ohne Anwendung des Gebläses Leuchtsteine erhält, welche noch gut zu nennen sind, dass aber die kurze Anwendung des Gebläses ihnen einen Glanz und ein Feuer ertheilt, welches ohne dasselbe nicht erreicht wird.

Um die Dauer und Art des Glühens zu finden, welche die besten Leuchtsteine liefert, stellte ich eine grosse Reihe von Versuchen an, welche ergaben, dass man das Glühen am zweckmässigsten folgendermassen leitet: zuerst befestigt man den Tiegel so hoch über einer kleinen Flamme, dass der Tiegelboden noch nicht ins sichtbare Rothglühen kömmt. Bei dieser Temperatur verflüchtigt sich schon der grösste Theil des überflüssigen Schwefels. Hat dieses Erhitzen 5 Minuten gedauert, so lässt man 25 Minuten die Flamme in ihrer höchsten Heizungsfähigkeit auf den Tiegel einwirken und lässt schliesslich noch ein 5—6 Minuten langes Glühen über dem Gebläse folgen. Es darf wohl kaum bemerkt werden, dass die verschiedenen Erhitzungen unmittelbar auf einander folgen müssen, ohne dass der Tiegel inzwischen Zeit gewinnt, sich abzukühlen.

Um eine Uebersicht zu geben, müsste ich hier die ganze lange Versuchsreihe, welche zu dieser Regel geführt hat, anführen; ich unterlasse diess jedoch, um nicht zu sehr zu ermüden.

Es blieb noch übrig, das beste Mengeverhältniss des Schwefels zum kohlensauren Strontian festzustellen.

Die Formel

$$4\,SrO,\ CO_2 + 4S = 3SrS + SrO,\ SO_3 + 4\,CO_2$$

verlangt auf 1 Aeq. kohlensauren Strontian 1 Aeq. Schwefel oder auf 73,75 Theile kohlensauren Strontian 16 Theile Schwefel, d. i. in abgerundeter Zahl das Verhältnis 5 : 1.

Da man aber annehmen muss, dass viel Schwefel verdampft ohne gewirkt zu haben, so wird man natürlich einen Ueberschuss von Schwefel anwenden.

Ich habe nun folgende Verhältnisse geprüft:

Kohlensaurer Strontian	:	Schwefel		
1	:	0,5	. . . .	I,
1	:	1	. . . .	II,
1	:	2	. . . .	III,

und gefunden, dass die Grösse des Schwefelüberschusses, so lange sie nicht unter Verhältniss I sinkt, von keinem Belang ist. Hiermit wären alle Verhältnisse gegeben und ich fasse sie zusammen in die Vorschrift:

Man mische in einer Porzellanreibschale einen Theil käuflichen kohlensauren Strontian mit 0,75 Theilen gefälltem oder gepulvertem Schwefel. Von der innigen Mischung glühe man 6—7 grm. in einem Platintiegel zuerst 5 Minuten sehr gelinde (siehe oben), dann 25 Minuten über einer guten Lampe, endlich 5 Minuten über dem Gebläse.

Der erkaltete Tiegelrückstand gehört zu den besten Leuchtsteinen, welche man darstellen kann; er strahlt in prächtig grünem Lichte, welches sich von dem Grün des aus unterschwefligsaurem Strontian erhaltenen Leuchtsteine durch die gesättigte Farbe unterscheidet. Vergleicht man ihn mit jenen, so erscheint er sma-

ragdgrün*), während jene eine mehr hellgrüne Farbe zeigen.

Ich empfehle seine Darstellung besonders an, weil sie kaum missglücken kann und die dazu nöthigen Materialien sehr leicht beschafft werden können.

Die Darstellung in dünnwandigen Porzellantiegeln gibt auch Leuchtsteine, welche aber in Bezug auf Lichtstärke mit den in Platintiegeln dargestellten gar nicht verglichen werden können. Nimmt man einen Windofen zu Hülfe, so kann man auch in Porzellantiegeln gute derartige Leuchtsteine darstellen, indessen fallen sie doch nicht so schön aus wie diejenigen, welche man bei Anwendung der vorhin beschriebenen Methode erhält.

Aus reinem, weissem Strontianit kann man nach dieser Methode auch Leuchtsteine darstellen, jedoch empfehle ich dieselbe nicht, da die erhaltenen Steine nur sehr geringe Lichtintensität besitzen, wie die beiden folgenden Versuche zeigen.

Versuch 22. Sehr reiner, weisser, krystallisirter Strontianit wurde in einem Achatmörser zu Pulver zerrieben und dasselbe mit einem gleichen Gewichte pulverisirtem Stangenschwefel gemischt.

10 grm. dieser Mischung wurden in einem Platintiegel 5 Minuten gelinde, dann 20 Minuten über einer guten Lampe, endlich 5 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die erkaltete Masse erschien weiss, feinpulverig und leuchtete ziemlich unbedeutend grün.

Versuch 23. 6 grm. derselben Mischung wurden in einem kleinen Platintiegel 25 Minuten über einer

*) Dass es möglich ist, auch blaue Leuchtsteine nach dieser Methode zu erhalten, habe ich oben schon angeführt.

guten Lampe geglüht. Nach dem Erkalten zeigte sich die Masse weiss, feinpulverig und leuchtete sehr schlecht grün.

5. Ausgehend von kaustischem Strontian.

$$4\,SrO + 4S = 3\,SrS + SrO, SO_3.$$

Die Erlangung von geeignetem kaustischem Strontian hat nicht unbedeutende Schwierigkeiten, so dass ich von dieser Methode künstliche Leuchtsteine darzustellen ganz absehen möchte; der Vollständigkeit halber theile ich jedoch meine Erfahrungen hierüber mit.

Was die Beschaffung von kaustischem Strontian betrifft, so habe ich denselben zuerst aus dem kohlensauren Salze, durch Glühen in einem Windofen, darzustellen versucht. Es ist mir auf diesem Wege niemals gelungen, ein von Kohlensäure freies Präparat zu erhalten.

Versuch 24. Etwa 30 grm. reiner kohlensaurer Strontian wurden in einem kleinen Porzellantiegel in einem gut ziehenden Windofen eine halbe Stunde lang heftig geglüht. Nach dem Erkalten erschien der Glührückstand zu grösseren und kleineren kugelförmigen Stückchen, von schwach bläulicher Farbe, zusammengesintert. Mit Salzsäure übergossen, entwickelte derselbe noch ziemlich viel Kohlensäure. Er wurde mit der ungefähr gleichen Menge gefällten Schwefels gemischt und von dieser Mischung etwa 10 grm. in einem Platintiegel 25 Minuten über einer guten Lampe, dann 8 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die erkaltete Masse war zusammengesintert, hellgrau und leuchtete mässig gut bläulich und grün.

Versuch 25. In einem Windofen, dessen Wirkung durch die Anwendung eines Gebläses noch bedeutend gesteigert wurde, glühte ich reinen kohlensauren Strontian in einem mittleren Porzellantiegel. Die Hitze steigerte sich so hoch, dass ein Dreieck von halbzöllig dicken Eisenstäben, in welchem der Tiegel ruhte, abschmolz. In Folge dessen fiel der Tiegel auf den Boden des Ofens, wo er zerbrach. Eine sehr kleine Menge des gebrannten Strontians konnte noch gerettet werden; diese war fest an den Tiegelboden angeschmolzen und hatte so wahrscheinlich das vollkommene Zerfallen des untern Theiles des Tiegels verhindert. Mit Schwefel gemischt wurde sie in einem Platintiegel 30 Minuten über einer guten Lampe und 3 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die erkaltete Masse war geschmolzen grauweiss und leuchtete ziemlich gut hellblau.

Da die Beschaffung von Aetzstrontian aus kohlensaurem Strontian zu viel Schwierigkeiten verursachte, so ging ich von krystallisirtem Strontianhydrat aus, welches leicht von jeder chemischen Fabrik bezogen werden kann.

Versuch 26. Strontiana hydr. cryst. von Henner & Comp. wurde zur Entwässerung in einem hohen, bedeckten Porzellantiegel über einer sehr starken Gasflamme geglüht. Unter heftigem Entweichen von Wasserdampf schmolz die Substanz zu einer harten, grauweissen Masse zusammen, welche so fest an der Tiegelwand haftete, dass zu ihrer Gewinnung der Tiegel zerschlagen werden musste.

Das Gewicht der geschmolzenen Substanz betrug 25 grm.; sie wurde fein gepulvert und mit 20 grm. gefälltem Schwefel gemischt.

12 grm. dieser Mischung wurden in einem Platintiegel 10 Minuten gelinde, 20 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse geglüht. Nach dem Erkalten fand sich eine grauweisse, sehr harte, bröcklich zusammengesinterte Masse, welche ziemlich fest an der Tiegelwand haftete und ein bläuliches, mit einigen grünlichen Stellen gemischtes Leuchten von mässiger Intensität zeigte.

Versuch 27. Circa 15 grm. derselben Mischung wurden in einem Platintiegel 5 Minuten gelinde, dann 30 Minuten über einer guten Lampe geglüht. Nach dieser Zeit erschien die erkaltete Masse weiss pulverig; in der Mitte hatte sich ein etwas fester, zusamhängender Kuchen gebildet, welcher ein schönes blau und grün gemischtes Leuchten zeigte.

Einige fernere Versuche ergaben ähnliche Resultate; das Leuchten war gewöhnlich ein bläulichgrünes von mässig guter Intensität.

Wäre nicht die Beschaffung des kaustischen Strontians etwas umständlich, so würde ich nicht anstehen, die Herstellung von Leuchtsteinen durch Glühen von kaustischem Strontian und Schwefel zu empfehlen.

6. Ausgehend von oxalsaurem Strontian.

Auch durch Glühen von reinem oxalsauren Strontian mit Schwefel kann man gute Leuchtsteine darstellen, wie folgende Versuche beweisen werden.

Versuch 28. Reiner oxalsaurer Strontian wurde mit dem gleichen Gewichte gefällten Schwefels gemischt und 12 grm. dieser Mischung in einem Platintiegel 6 Minuten gelinde, 15 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse geglüht. Nach dem Erkalten erschien das Produkt ziemlich weiss und

leuchtete schön grün mit einem kleinen Stich ins Gelbliche.

Versuch 29. Wie 28. Resultat ebenso.

Die Resultate dieser Methode, künstliche Leuchtsteine darzustellen, lassen dieselbe zwar empfehlenswerth erscheinen, doch sind die grünen Phosphore, welche man durch Glühen eines geeigneten kohlensauren Strontians mit Schwefel erhält, sowohl in Bezug auf gesättigte Farbe als auf Lichtintensität, entschieden schöner.

II. Baryt-Leuchtsteine.

1. Ausgehend von unterschwefligsaurem Baryt.

Darstellung. Man löse 24,8 grm. krystallisirtes unterschwefligsaures Natron, $NaO. S_2O_2 + 5$ aq., in circa 100 C. C. heissem Wasser, filtrire wenn nöthig; andererseits bereite man eine heisse, klare Lösung von 24,4 grm. krystallisirtem Chlorbaryum *), $BaCl + 2$ aq., in etwa 200 C. C. Wasser und vermische beide Lösungen. Nach einigen Augenblicken beginnt in der Flüssigkeit das Auskrystallisiren des schwer löslichen unterschwefligsauren Barytes. Hat die Flüssigkeit sich bei ruhigem Stehen abgekühlt, so ist bereits der grösste Theil des unterschwefligsauren Barytes ausgeschieden. Wir bezeichnen ihn mit I. Will man den Rest des noch in der Lösung befindlichen Salzes gewinnen, so giesst man die klare oder schwachtrübe Flüssigkeit, welche über den Krystallen steht, in das gleiche Volumen starken Alkohol. Sofort scheidet sich der gelöst

*) Statt des Chlorbaryums kann man auch eine æquivalente Menge essigsauren Baryt anwenden. Man sorge aber dafür, dass eher eine Spur unterschwefligsaures Natron als Barytsalz im Ueberschusse sei.

gebliebene Antheil in seidenglänzenden feinen Krystallen ab. Man lässt 12 Stunden stehen, giesst die über der feinen Krystallschichte stehende Flüssigkeit ab und ersetzt sie einmal durch Alkohol. Nun filtrirt man ab und trocknet entweder im Wasserbade oder nach gewöhnlicher Methode auf dem Filter. Wir bezeichnen die so zuletzt gewonnenen Kryställchen mit II.

Die Krystalle I, von denen man die darüberstehende Flüssigkeit abgegossen hat, spült man rasch mit wenig kaltem Wasser ab und trocknet sie, nachdem man dieselben auf ein Filter gebracht, nach beliebiger Methode.

Die Herstellung von Leuchtsteinen aus unterschwefligsaurem Baryt verlangt eine anhaltendere Hitze als die Herstellung solcher aus dem entsprechenden Strontiansalze. Es ist dabei ein verschiedenes Verhalten des Salzes I und II bemerklich. Während die Leuchtsteine aus I ein entschieden grünliches Licht zeigen, leuchten die aus Salz II dargestellten gelb; ausserdem bedarf das Salz I einer weniger anhaltenden Hitze als Salz II.

Erhitzt man unterschwefligsauren Baryt, so zersetzt sich derselbe nach Rammelsberg (Pogg. An. 56, p. 300) in folgender Weise:

$$6\,(BaO,\ S_2O_2) = BaS + 3\,(BaO,\ SO_3) + 2\,(BaO,\ SO_2) + 6\,S$$

wird die Temperatur dann noch gesteigert, so zersetzt sich auch der schwefligsaure Baryt nach der Formel:

$$4\,(Bao,\ SO_2) = 3\,(BaO,\ SO_3) + Ba\,S.$$

Betrachten wir daher ohne diese Zwischenphase die Zersetzung des unterschwefligsauren Baryts bei der Temperatur, wie sie zur Erlangung von Leuchtsteinen erforderlich ist, so müssen wir, um keine Brüche in

der Gleichung zu erhalten, diese verdoppeln. Sie gestaltet sich dann

$$12\,(BaO,\ S_2O_2) = 3\,(BaS) + 9\,(BaO,\ SO_3) + 12\,S.$$

Dividirt man die ganze Gleichung durch 3, so erhält man als Schlussgleichung

$$4\,(BaO,\ S_2O_2) = BaS + 3\,(BaO,\ SO_3) + 4\,S.$$

Der Schwefel verbrennt an der Luft zu schwefliger Säure und wir behalten als Leuchtstein im Rückstande ein Gemenge von einem Aequivalent Schwefelbarium mit 3 Aequivalenten schwefelsaurem Baryt.

Versuch 30. In einem kleinen Platintiegel wurden 3 grm. $BaO.\ S_2O_2$ I. 20 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die erkaltete Masse war zusammengesintert und leuchtete mässig hell grünlich; dabei erschienen einzelne Stellen mehr gelblich, andere dunkel. Das Leuchten ist jedoch zu schwach, als dass ich die Darstellung dieser Leuchtsteine als lohnend empfehlen könnte.

Versuch 31. Eine etwa gleich grosse Menge unterschwefligsaurer Baryt nach der Methode II (durch Fällung mit Alkohol) aus Lösungen æquivalenter Mengen unterschwegligsauren Natrons und essigsauren Baryts erhalten, wurden in einem Platintiegel 20 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse geglüht. Das erkaltete Gemenge erschien in Form gelblich-grau-weisslicher Schuppen und leuchtete mässig gut gelb-grünlich. Unangenehm hierbei ist eine im Innern des Tiegels eintretende Schwärzung.

Versuch 32. Von demselben Präparate wurde unter ähnlichen Verhältnissen eine gleiche Menge 40 Minuten über einer guten Lampe, dann $7^1/_2$ Minuten über dem Gebläse geglüht. Die erkaltete Masse erschien in Schuppen zusammengesintert gelblich-weiss und leuchtete

stark gelb. Sie wurde wieder in den Tiegel gegeben und noch 15 Minuten über dem Gebläse geglüht. Sie erschien nun viel weisser als vorhin und leuchtete hellgelb, jedoch mit einer nicht bedeutenderen Intensität als in Versuch 31.

Ein eigenthümlicher Umstand machte sich bei diesem Leuchtsteine in auffallender Weise geltend, den ich erwähnen will, da er mir auch bei andern Leuchtsteinen schon vorgekommen ist.

Wird der, nach gewöhnlicher Weise, in eine Glasröhre eingeschmolzene Leuchtstein mit diffusem Tageslicht beleuchtet und hierauf sehr schnell im Dunkeln betrachtet, so leuchten einzelne Punkte entschieden grün. Diese Farbe ist jedoch sehr wandelbar, denn nach einer bis zwei Sekunden ist das Grün vollkommen in Gelb übergegangen, so dass die ganze Röhre rein hellgelb leuchtet.

Man darf diese Farbenwandlung nicht verwechseln mit den gemischten Phosphoren, wie ich solche in Versuch 12 und 14 beschrieben habe. Die verschiedenfarbig leuchtenden Stellen behalten bei jenen die zu Anfang angenommene Farbe im Wesentlichen unverändert bei; ein Uebergehen einer Farbe in die andere wird nicht bemerkt. Eine Erklärung dieser Farbenwandlung kann ich vorläufig nicht versuchen und will ich mich nur darauf beschränken, die eigenthümliche Thatsache zu constatiren. Wie schon vorhin bemerkt, ist sie keine vereinzelte, sondern eine an mehreren Leuchtsteinen beobachtete Erscheinung.

Versuch 33. In einem kleinen Platintiegel wurde von demselben Präparate 5 Minuten über einer guten Lampe und 16 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die erkaltete Masse erschien schön weiss und leuchtete

mit gleicher Farbe und Intensität wie die aus Versuch 32. Die Erscheinung der Farbenwandlung zeigte sich auch an diesem Leuchtsteine, jedoch nur an einer geringeren Anzahl von Punkten.

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, dass man aus unterschwefligsaurem Baryt durch hinlänglich intensives und andauerndes Glühen Leuchtsteine darstellen kann, welche mit grünlicher, gelbgrünlicher oder gelber Farbe leuchten. Ihr Leuchtvermögen ist indessen nicht stark genug, um sie unter die guten Leuchtsteine rechnen zu dürfen und kann ich daher ihre Darstellung nur bedingungsweise empfehlen, wenn es sich um die Darstellung von Leuchtsteinen handelt, welche die Erscheinung der Farbenwandlung zeigen.

Für diesen Fall empfehle ich die Darstellung des unterschwefligsauren Baryts aus æquivalenten Mengen essigsauren Baryts und unterschwefligsauren Natrons. Man löse in so viel kaltem Wasser, dass durch die Vermischung beider Lösungen allein noch kein, oder doch ein sehr unbedeutender Niederschlag entsteht und füge dann ein gleiches Volum starken Alkohols zu. Nachdem der Niederschlag mehrmals durch Decantation mit Alkohol ausgewaschen worden ist, trockne man denselben und glühe ihn in einem Platintiegel 30 Minuten über einer guten Lampe und 10 Minuten über dem Gebläse. Sollte derselbe dann noch stark grau erscheinen, so bringt man ihn wieder in den Tiegel und setzt das Glühen über dem Gebläse noch 5 Minuten fort.

2. Ausgehend von schwefligsaurem Baryt.

Darstellung. Man löse 24,4 grm. krystallisirtes Chlorbaryum ($BaCl. + 2 aq.$) in circa 150 C. C. heis-

sem Wasser, filtrire wenn nöthig, und füge hierzu eine Lösung von 30,6 grm. krystallisirtem schwefligsaurem Natron ($NaO. SO_2 + 10$ aq.) in etwa 150 C. C. heissem Wasser. Es entsteht sofort ein dicker Niederschlag. Man rührt mit einem Glasstabe um und lässt 18—24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit hat sich der Niederschlag ziemlich dicht am Boden abgesetzt. Man giesst die über demselben stehende Flüssigkeit ab, filtrirt und lässt abtropfen. Ist diess ziemlich vollkommen geschehen, so bringt man den Niederschlag in eine Porzellanschale und stellt diese auf ein kochendes Wasserbad. Steht eine Luftpumpe zur Verfügung, so gebraucht man sie in der Weise, wie es für die Darstellung des schwefligsauren Strontian's empfohlen worden ist — wo nicht, so trocknet einfach im Wasserbade aus. Ist die Masse vollkommen trocken geworden, so zerreibt man sie in einem reinen Porzellan- oder Achatmörser und bewahrt sie in einem gut schliessenden Glase zum Gebrauche auf. Wie beim schwefligsauren Strontian empfehle ich die Darstellung erst unmittelbar vor dem Gebrauche vorzunehmen. Erhitzt man den schwefligsauren Baryt, so zerfällt er nach der Gleichung

$$4(BaO, SO_2) = BaS + 3(BaO. SO_3).$$

Man sieht, dass das Endresultat das gleiche ist, welches man bei der Anwendung von unterschwefligsaurem Baryt erhält.

Was das Leuchtvermögen der durch Glühen von schwefligsaurem Baryt erhaltenen Leuchtsteine betrifft, so ist dasselbe besser als dasjenige der aus unterschwefligsaurem Baryt erhaltenen, und ich würde nicht anstehen ihre Darstellung zu empfehlen, wenn nicht ein unangenehmer Uebelstand damit verbunden wäre. Beim

Glühen im Platintiegel schmilzt die Masse ziemlich fest an die Tiegelwände an und man muss beim Ablösen sehr vorsichtig verfahren um den Tiegel nicht zu verbiegen.

Zwei Belegversuche sollen die günstigsten Umstände darthun.

Versuch 34. Etwa 5 grm. schwefligsauren Baryt's wurden in einem Platintiegel 30 Minuten über einer guten Lampe geglüht. Nach dem Erkalten erschien die Masse weiss zusammengesintert, ziemlich schwer vom Tiegel ablösbar und leuchtete recht gut hellgelb.

Versuch 35. Circa 4 grm. schwefligsauren Baryt's wurden in einen kleinen Platintiegel 15 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die Masse war ziemlich fest an die Tiegelwand angesintert und leuchtete mässig grünlich. Einige Stellen erschienen viel stärker leuchtend als andere, im Ganzen war die Lichtintensität viel geringer als im Versuche 34.

Aus diesen beiden Versuchen erkennt man leicht, dass um das Maximum der Leuchtkraft zu erlangen, ein Glühen über dem Gebläse nicht zweckmässig ist; sollte daher Jemand Leuchtsteine, von schwefligsaurem Baryt ausgehend, herstellen wollen, so empfehle ich das Verfahren wie es im Versuch 34 beschrieben worden ist.

3. Ausgehend von schwefelsaurem Baryt.

a. Reduction durch Wasserstoffgas.

Wie oben schon angeführt, war es Osann welcher vorschlug, schwefelsauren Baryt durch Glühen in einer Glasröhre im Wasserstoffstrom zu reduciren. Von der Möglichkeit, nach dieser Methode Leuchtsteine zu erhalten,

habe ich mich durch Versuche überzeugt, doch habe ich mich hierbei ebenso überzeugen müssen, dass die Darstellung guter Leuchtsteine auf diesem Wege nicht gelingt. Schwefelsaurer Baryt wird zwar ziemlich leicht bei der verhältnissmässig niedrigen Temperatur, welche man in einer Glasröhre erlangen kann, zu Schwefelbarium reducirt, aber die Hitze ist durchaus nicht hoch genug um dem Product jene Dichtigkeit zu verleihen durch welche, nach meiner Ansicht, ein gutes Leuchtvermögen desselben bedingt ist. Immerhin ist es ein Verdienst, zuerst auf die Möglichkeit der Darstellung künstlicher Leuchtsteine auf diesem Wege aufmerksam gemacht zu haben.

Wendet man, statt einer Glasröhre, zur Reduction des schwefelsauren Baryt's, einen nach Art der Roseschen Tiegel eingerichteten Platintiegel an, so kann man in der That Leuchtsteine erhalten, welche in Bezug auf Lichtintensität, zu den besten gerechnet werden dürfen. Eine sehr wichtige Rolle spielt hierbei die Beschaffenheit des zu reducirenden schwefelsauren Baryt's. Man kann demselben vor dem Versuche schon ansehen, mit welcher Farbe das reducirte Schwefelbarium leuchten wird. Die schönsten, prächtig goldgelb leuchtenden Steine erhält man aus einem, zu kleinen Klümpchen zusammenballenden, beinahe grobkörnig ansehenden Präparate von ganz schwachgelblichem Schimmer, wie man dasselbe aus manchen Fabriken erhält. Es ist mir nicht gelungen im Kleinen die Verhältnisse und Umstände zu treffen, welche ein Präparat von dieser Beschaffenheit entstehen lassen. Unter der Bezeichnung „baryta sulfurica praec. pura“ erhielt ich aus der Fabrik von Henner und Comp. in Wyl ein Präparat von der oben beschriebenen Beschaf-

fenheit, welches die schönen goldgelben Leuchtsteine liefert.

Ein vollkommen weisser, feinpulveriger, zu grösseren Klumpen zusammenbackender schwefelsaurer Baryt, wie man denselben am häufigsten erhält, liefert dagegen gewöhnlich viel weniger intensiv leuchtende Steine von gelblicher, orangegelber oder rother Farbe. Häufig erhält man auch gemischte Leuchtsteine, welche mit rother Farbe, in welcher mehr oder weniger viele grüne Punkte erscheinen, leuchten. Das Roth ist dabei sehr selten rein, sondern nähert sich entschieden dem Orange. Folgende Belegversuche werden die günstigsten Verhältnisse zeigen.

Versuch 36. 5 grm. eines feinpulverigen, zu grossen Klumpen zusammenbackenden, sehr weissen schwefelsaurem Baryt's aus der Fabrik von Trommsdorff in Erfurt wurden unter Beobachtung aller bei der Reduction von schwefelsaurem Strontian durch Wasserstoffgas angeführten Bedingungen, 10 Minuten über einer guten Lampe, dann 5 Minuten über dem Gebläse im Wasserstoffstrom, in einem Platintiegel, geglüht.

Nach dem Erkalten im Gasstrome erschien das Schwefelbarium grauweiss zu kleineren Stückchen zusammengesintert und leuchtet eigenthümlich an einzelnen Punkten dunkel orangeroth an andern grün. Die Lichtintensität war sehr unbedeutend.

Versuch 37. 2,5 grm. desselben schwefelsauren Baryt's wurden auf gleiche Weise 10 Minuten über einer guten Lampe, dann 10 Minuten über dem Gebläse im Wasserstoffstrom geglüht. Die erkaltete Masse war der aus Versuch 36 ganz ähnlich und leuchtete ebenso, nur waren mehr leuchtende rothe und grüne Theile sichtbar.

Andere Präparate gaben Leuchtsteine welche mit hellgelber, orangegelber, grünlicher Farbe leuchteten, jedoch war die Lichtintensität sehr unbedeutend.

Die Dauer des Glühens im Wasserstoffstrom, welche die besten Resultate liefert, habe ich zu 15 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse gefunden.

Versuch 38. 10 grm. eines körnigen, schwefelsauren Baryts (aus der Fabrik von Henner & Comp. in Wyl) wurden, im Platintiegel, 15 Minuten über einer guten Lampe, 5 Minuten über dem Gebläse, im Wasserstoffstrom geglüht.

Das erkaltete Schwefelbarium erschien gelblich körnig und leuchtete schön goldgelb.

Versuch 39. 15 grm. körniger, etwas gelblich aussehender, schwefelsaurer Baryt*) wurden im Platintiegel 15 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse im Wasserstoffstrom geglüht. Das erkaltete Schwefelbarium erschien gelblich, körnig zusammengesintert und leuchtete prächtig goldgelb.

Viele ähnliche Versuche gaben ganz übereinstimmende Resultate. Um zu untersuchen, ob man auch im Porzellantiegel derartige Leuchtsteine mit Erfolg darstellen könne, unternahm ich mehrere Versuch, von denen ich einen Belegversuch hier anführen will.

Versuch 40. 7 gr. desselben schwefelsauren Baryts werden in einem gewöhnlichen Rose'schen Porzellantiegel unter denselben Umständen und eben so lange wie diess in Versuch 39 angeführt worden ist, im Wasserstoffstrom geglüht.

Das resultirende Schwefelbarium hatte ein ähnliches Ansehen wie im vorigen Versuch und leuchtete

*) Darstellungsmethode: unbekannt.

auch recht gut gelb, jedoch stand es in Bezug auf Lichtintensität sehr hinter dem eben genannten zurück.

Es geht hieraus hervor, dass man zwar auch im Porzellantiegel gute Leuchtsteine, durch Reduction von schwefelsaurem Baryt durch Wasserstoffgas, herstellen kann, dass aber die Anwendung eines Platintiegels, im Interesse der Leuchtkraft des zu erhaltenden Schwefelbariums, weit vorzuziehen ist.

Ich empfehle die Darstellung von Leuchtsteinen aus einem, zu kleinen Klümpchen zusammenbackenden, schwefelsauren Baryt, von weisser in's Gelbliche spielender Farbe, nach der in Versuch 39 beschriebenen Methode, angelegentlich. Die Leuchtsteine, welche man erhält, gehören in Bezug auf Lichtstärke zu den besten Phosphoren. Aus einem feinpulverigen, zu grossen Klumpen zusammengebackenen sehr weissen schwefelsauren Baryt wird man dagegen, durch Reduction nach der eben angeführten Methode, keine günstigen Resultate erzielen.

b. Reduction durch Holzkohle.

Der bononische Leuchtstein wurde bekanntlich dargestellt indem man einen aus eisenfreiem Schwerspathpulver und Traganthschleim in platte Kuchen geformten und getrockneten Teig, in einem Windofen geschichtet, eine Stunde lang heftig glühte.

Ich habe versucht, diese nicht sehr bequeme Methode, welche die Anwendung eines Windofens und ausserdem ziemlich bedeutende Uebung und Erfahrung des Arbeitenden verlangt, im Kleinen anzuwenden und zu vereinfachen. In der That kann es, und wird es sich oft ereignen, dass die Darstellung des bononischen

Steines nicht glückt, weil entweder die Temperatur nicht hoch und andauernd genug war (in diesem Falle sind die Kuchen grau und leuchten nicht), oder weil der umgekehrte Fall eintrat, d. h. die Temperatur zu hoch und zu andauernd war, wodurch die erhaltenen Leuchtsteine ein nur schwaches Licht zeigen. Da ferner die relativen Quantitäten von Schwerspath und Traganth nicht angegeben sind, so kann man auch bei der Mischung leicht grosse Fehler begehen; lauter Umstände, welche ein gutes Resultat zweifelhaft machen.

Der chemische Prozess, welcher bei der Reduction von schwefelsaurem Baryt durch Kohle erfolgt, ist sehr einfach und lässt sich durch die Formel

$$BaO, SO_3 + 4\,C = BaS + 4\,CO$$

ausdrücken.

Nach dieser Formel würden 116,5 Theile schwefelsaurer Baryt 24 Theile Kohlenstoff verlangen. Bedenkt man, dass die Holzkohle kein reiner Kohlenstoff ist, so kann man das Verhältniss beider Körper wohl auf 5 : 1 vereinfachen. Praktische Erfahrungen haben mir jedoch gezeigt, dass das Verhältniss 6 Theile schwefelsaurer Baryt zu 1 Theil Holzkohlenpulver bessere Resultate gibt.

Die Holzkohle muss zu diesen Versuchen fein gepulvert werden, was sich aber in einer grösseren Porzellanreibschale rasch und leicht erreichen lässt.

Es ist nun ein eigenthümlicher Umstand, dass diejenigen Sorten von schwefelsaurem Baryt, welche ich für die Reduction mit Wasserstoffgas empfohlen habe, bei der Reduction mit Holzkohle schlechte Resultate ergeben, während sich feinpulverige, zu grossen Klumpen zusammenbackende, sehr weisse Präparate hierbei

ganz besonders empfehlen. Der schwefelsaure Baryt, welcher in Versuch 36 und 37 einen mit nur geringer Intensität roth und grün leuchtenden Stein lieferte, gibt bei der Reduction durch Holzkohle einen mit prachtvoller orangerother Farbe von grosser Intensität leuchtenden Phosphor. Auf der andern Seite erhält man durch Reduction mit Holzkohle, aus den zwei Sorten schwefelsauren Baryts, welche in Versuch 39 die schönen gelben Leuchtsteine gaben, sehr schlechte Resultate. Diese Thatsache habe ich stets bewährt gefunden.

Liesse sich nun auch für die Thatsache, dass ein fein pulveriger, daher wohl auch dichterer, schwefelsaurer Baryt beim Reduciren mit Wasserstoffgas schlechte Resultate liefert, die Erklärung abgeben, dass das reducirende Wasserstoffgas nicht weit durch die Oberfläche ins Innere des Präparates dringe und so die Reduction weniger vollständig sei als bei Anwendung eines mehr lockeren, körnigen schwefelsauren Baryts, so erklärt diese (übrigens nicht bewiesene) Annahme doch nicht die Ursache, warum der mehr körnige schwefelsaure Baryt, mit Kohle reducirt, einen so schlechten Leuchtstein entstehen lässt, wie diess der Fall ist.

Die Methode, welche ich nun empfehle, ist kurz die folgende:

In einer Porzellanreibschale vermische man, so innig als möglich, 6 Theile eines feinpulverigen, zu grossen Klumpen zusammenhaltenden schwefelsauren Baryts mit 1 Theil feingepulverter Holzkohle. Von dieser Mischung schütte man 5—6 grm. in einen Platintiegel, drücke die Mischung mit dem Finger

etwas zusammen und glühe 30 Minuten über einer guten Lampe, dann 8—10 Minuten über dem Gebläse.

Ich will noch anführen, dass nicht jeder schwefelsaure Baryt, auch wenn er die äussern Eigenschaften, welche vorhin beschrieben wurden, besitzt einen guten Leuchtstein liefert. Man muss sich daher bequemen mehrere Arten nach dieser Methode zu untersuchen und so die passendste Sorte herauszufinden. Aus der Fabrik von Trommsdorff in Erfurt habe ich unter der Bezeichnung „baryta sulfuric. præc. pur." ein Präparat erhalten, welches, nach der oben beschriebenen Methode, einen prachtvollen Leuchtstein von einer gesättigt orangerothen Farbe liefert.

Nachstehend einige Versuche:

Versuch 41. 5 grm. einer Mischung, welche auf 5 Theile schwefelsauren Baryt einen Theil Holzkohlenpulver enthielt, wurden 30 Minuten in einem Platintiegel über einer guten Lampe und 10 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die erkaltete Masse war in der Mitte rothgrau; die dem Boden zunächst liegenden Theile waren gelblich-weiss und leuchteten sehr schön orangeroth.

Versuch 42. 5,5 grm. einer Mischung, welche auf 6 Theile schwefelsauren Baryt einen Teil Holzkohlenpulver enthielt, wurden unter denselben Verhältnissen und eben so lange geglüht, wie in Versuch 41. Die erkaltete Masse war zu einem gelbweissen Kuchen zusammengesintert, zeigte keine grauen Stellen mehr und leuchtete in der ganzen Masse prächtig orangeroth.

Hieraus geht hervor, dass das Verhältniss 6 : 1 günstiger ist als das Verhältniss 5 : 1.

Versuch 43. 5 grm. einer Mischung von schwefelsaurem Baryt (derselbe aus Versuch 38 von Henner & Comp.) und Holzkohlenpulver im Verhältniss 6 : 1, wurden im Platintiegel ebenfalls 30 Minuten über einer guten Lampe und 10 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die erkaltete Masse erschien weisslich mit bräunlichen Stellen und leuchtete sehr schlecht gelblich.

4. Ausgehend von kohlensaurem Baryt.

Drückte die Formel

$$4\,BaO,\,CO_2 + 4\,S = 3\,BaS = BaO,\,SO_3 + 4\,CO_2$$

quantitativ genau den Prozess aus, welcher beim Glühen von kohlensaurem Baryt mit Schwefel vor sich geht, so bedürfte man für 98,5 Theile kohlensauren Baryt 16 Theile Schwefel.

Dieselben Gründe, welche ich schon bei Gelegenheit der Herstellung von Leuchtsteinen aus kohlensaurem Strontian und Schwefel entwickelt habe, bewogen mich aber auch hier einen bedeutenden Ueberschuss von Schwefel anzuwenden.

Gleiche Theile reiner kohlensaurer Baryt und gefällter Schwefel wurden innig vermischt.

Versuch 44. In einem dünnwandigen Porzellantiegel wurden 8 grm. dieser Mischung 5 Minuten sehr gelinde, 25 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gasgebläse geglüht. Die erkaltete Masse erschien sehr locker, gelb und röthlich gelb und leuchtete schlecht gelblich. Mit Salzsäure übergossen entwickelte sie Schwefelwasserstoffgas und Kohlensäure.

Versuch 45. 4 grm. derselben Mischung wurden in einem kleinen Platintiegel 5 Minuten gelinde,

20 Minuten über einer sehr guten Lampe und 6 Minuten über dem Gasgebläse geglüht. Die erkaltete Masse war sehr locker, von röthlich-weisser Farbe und leuchtete schlecht gelblich.

Mehrere andere Versuche ergaben eben so ungünstige, zum Theil noch ungünstigere Resultate; es scheint demnach die Darstellung künstlicher Leuchtsteine nach dieser Methode nicht empfehlenswerth.

Wahrscheinlich müsste man, um günstigere Resultate zu erzielen, eine intensivere Hitze (etwa durch Anwendung eines Windofens) auf das Gemisch von kohlensaurem Baryt und Schwefel wirken lassen.

5. Ausgehend von kaustischem Baryt.

$$4\,BaO + 4\,S = 3\,BaS + BaO,\,SO_3.$$

So oft ich das Glühen von Aetzbaryt mit Schwefel auch versucht habe — eben so oft erhielt ich eine geschmolzene braune Masse, welche mehr oder weniger dunkel gefärbt, meist gar nicht, zuweilen ein sehr unbedeutendes gelbes Leuchten zeigte. Ich kann daher diese Methode durchaus nicht empfehlen.

III. Kalkleuchtsteine.

Im Allgemeinen habe ich von Kalkpräparaten ungünstige Resultate erhalten, es scheint daher, dass die von mir befolgte Darstellungsweise zur Herstellung guter Kalkleuchtsteine nicht geeignet sei. Im Folgenden will ich kurz diese Erfahrungen beschreiben.

1. Ausgehend von unterschwefligsaurem Kalk.

Darstellung. Die meisten Darstellungsmethoden beginnen mit der Herstellung einer Lösung von Schwefelcalcium durch Kochen von Kalkmilch mit

Schwefel. In diese sehr dunkelgefärbte Lösung leitet man dann Schwefligsäuregas bis sie farblos geworden ist. Es scheidet sch hierbei Schwefel aus, welchen man abfiltrirt, um darauf die Lösung des unterschwefligsauren Kalkes langsam, bei einer 60° C. nicht übersteigenden Temperatur, zur Krystallisation zu verdampfen. Laneau empfiehlt 4 Theile Kalk, 10 Theile Schwefel und 40 Theile Wasser; er erhielt hieraus 7 Theile krystallisirtes Salz. Polli nimmt 5 Theile Kalk, 10 Theile Schwefel und 60 Theile Wasser.

Bei'm Aufbewahren werden die Anfangs klaren Krystalle trübe, indem sie sich oberflächlich unter Schwefelabscheidung zersetzen.

$$CaO, S_2O_2 + O = CaO, SO_3 + S.$$

Gehen wir nun zur Darstellung der Leuchtsteine aus dem krystallisirten Salze über.

Versuch 46. Circa 6 grm. krysallisirter unterschwefligsaurer Kalk aus der Fabrik von Trommsdorff wurden gröblich gepulvert und in einem kleineren Platintiegel 30 Minuten über einer guten Lampe geglüht.

Die erkaltete Masse erschien vollkommen geschmolzen und leuchtete mit einer hübsch orangerothen Farbe, leider mit sehr geringer Lichtstärke.

Versuch 47. Circa 5 grm. der zerriebenen Krystalle wurden in demselben Tiegel 20 Minuten über einer guten Lampe, dann 5 Minuten über dem Gebläse geglüht.

Die Masse war vollkommen geschmolzen und leuchtete ebenso wie im vorigen Versuche; vielleicht ein wenig lichtstärker.

Wiederholte Versuche mit theils längerem, theils kürzerem Glühen ergaben kein besseres Resultat.

Nach Wach soll die Beimengung von 3—4 Prozent Magnesia das Leuchtvermögen der Kalkleuchtsteine bedeutend verbessern. Ich vermischte daher gepulverten unterschwefligsauren Kalk mit 4 Prozent Magnesia usta und stellte mit dieser Mischung einige Versuche an.

Versuch 48. 6 grm. der Mischung wurden in einem kleinen Platintiegel 20 Minuten über einer guten Lampe geglüht. Die Masse war sehr fest an den Tiegel angeschmolzen, so dass sie nur mit Vorsicht von demselben abgelöst werden konnte, und leuchtete mit sehr geringer Intensität dunkelgelb.

Versuch 49. 9 grm. derselben Mischung in einem Platintiegel 15 Minuten über einer guten Lampe, dann 5 Minuten über dem Gebläse geglüht, ergaben eine sehr fest an denTiegelwänden anhaftende Schmelze, die ein sehr geringes Leuchtvermögen mit dunkelgelber Farbe zeigte.

Ich kann daher die Darstellung künstlicher Leuchtsteine aus unterschwefligsaurem Kalk nicht empfehlen. Es ist möglich, dass man durch Anwendung eines Windofens bessere Resultate erzielen kann, doch vermeide ich grundsätzlich Apparate, deren Gebrauch mit Unbequemlichkeiten verknüpft ist.

2. Ausgehend von schwefligsaurem Kalk.

Darstellung. Man löse 61,2 grm. krystallisirtes schwefligsaures Natron in 100 C. C. heissem Wasser, ebenso 43,8 grm. krystallisirtes Chlorcalcium in 150 C. C. heissem Wasser, filtrire und vermische die klaren Lösungen. Der schwefligsaure Kalk wird sich sofort als dicker Niederschlag ausscheiden. Man setze nun circa 100 C. C. kaltes Wasser hinzu und lasse etwa eine Viertelstunde ruhig stehen. Nach dieser Zeit wird der

Niederschlag, der nunmehr einen krystallinischen habitus zeigt, als dichte Schicht am Boden sich abgesetzt haben. Man giesse dann die klare Flüssigkeit ab, ersetze einmal durch 50 C. C. Wasser und filtrire sofort. Den Filterinhalt trockne man rasch auf dem Wasserbade.

Glüht man diesen schwefligsauren Kalk, so hinterlässt er, ohne Zweifel, analog dem schwefligsauren Baryt, ein Gemenge von Schwefelcalcium und schwefelsaurem Kalk.

$$4\,(CaO, SO_2) = Ca\,S + 3\,(CaO, SO_3).$$

Versuch 50. 6 grm. dieses schwefligsauren Kalkes wurden in einem Platintiegel 20 Minuten über einer guten Lampe geglüht. Nach dem Erkalten erschien der Glührückstand zu einem bröcklichen, zerrissenen Kuchen von weisser Farbe zusammengesickert und leuchtete grünlich-blau, mit geringer Licststärke.

Versuch 51. 3 grm. desselben Salzes wurden in einem kleinen Platintiegel 15 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse geglüht. Der Rückstand war fest an die Tiegelwände angeschmolzen, schwierig abzulösen und leuchtete sehr eigenthümlich. Einige Stellen leuchteten nämlich mit schwachem, dunkelblauem Lichte, andere zeigten ein stärkeres gelbes Licht von eigenthümlicher Nuance.

Andere Leuchtsteine, aus schwefligsaurem Kalke von Trommsdorff, nach dieser Methode dargestellt, ergaben keine günstigern Resultate, daher kann ich auch diese Darstellungsmethode nicht empfehlen.

3. Ausgehend von schwefelsaurem Kalk.

a. Reduction durch Wasserstoffgas.

Fällt man Chlorcalciumlösung mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich wasserhaltiger schwefelsaurer

Kalk von der Zusammensetzung $CaO, SO_3 + 2aq.$ als voluminöser Niederschlag aus. Dieses Präparat erhält man aus chemischem Fabrikat unter der Bezeichnung „Calcar. sulf. praec. pur.“

Versuch 52. 4 grm. dieses schwefelsauren Kalkes wurden in einem Platintiegel, im kräftigen Wasserstoffgasstrom 20 Minuten lang über einer guten Lampe geglüht. Das resultirende Schwefelcalcium erschien als bröckliche, lockere Masse von weisslicher ins Röthliche spielender Farbe; es leuchtete an den Rändern schwach blau.

Versuch 53. 4 grm. desselben Präparates wurden, wie im vorigen Versuch, 20 Minuten über einer guten Lampe, dann noch 5 Minuten über dem Gebläse, im Wasserstoffstrome geglüht. Das Aussehen des Schwefelcalciums war wie vorhin, nur war die Masse etwas härter und fester; sie leuchtete nicht besser als Nr. 52 und nur an einzelnen Stellen schwach blau.

Versuch 54. Circa 4 grm. geglühter Gyps wurden 25 Minuten über einer guten Lampe im Wasserstoffstrome geglüht. Das Schwefelcalcium leuchtete an ziemlich vielen zerstreuten Punkten mässig gelb.

Versuch 55. 6 grm. Marienglas, welches in sehr kleine Stückchen zerbrochen worden war, wurden 20 Minuten über einer guten Lampe im Wasserstoffgasstrome geglüht. Nach dem Erkalten erschienen die, in Schwefelcalcium verwandelten, Stückchen undurchsichtig, weiss, mit einem Stich ins Röthliche. Einzelne Theile leuchteten mit schwachem, hellblauem Lichte.

Versuch 56. 6 grm. desselben Marienglases wurden 15 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse im Wasserstoffstrome geglüht. Das

Schwefelcalcium erschien wie im vorigen Versuch und leuchtete eher schlechter denn besser.

Vielfache weitere Versuche ergaben stets ungünstige Resultate; ich kann desshalb auch diese Darstellungsweise künstlicher Leuchtsteine nicht empfehlen.

b. Reduction durch Holzkohle.

Die Formel

$$CaO\,SO_3 + 4\,C = Ca\,S + 4\,CO$$

verlangt für 1 Acq. wasserfreien schwefelsauren Kalk 4 Acq. Kohlenstoff, d. h. für 68 Theile CaO,SO_3 24 Theile C.

Zur Darstellung des wasserfreien schwefelsauren Kalkes wurde Calcar. sulf. præc. in einer Platinschale anhaltend geglüht.

Versuch 57. 3 Theile dieses schwefelsauren Kalkes wurden mit 1 Theil Holzkohlenpulver gemischt. Von dieser Mischung wurden 5 grm. in einen kleinen Platintiegel fest eingedrückt und derselbe 30 Minuten über einer guten Lampe geglüht. Das erhaltene Schwefelcalcium leuchtete mit einer mässig hellen, gelben Farbe.

Andere Versuche ergaben keine bessern Resultate; wird nicht empfohlen.

Becquerel hat im Jahre 1847 vorgeschlagen durch Glühen von Marienglas mit Holzkohle in einem Windofen künstliche Leuchtsteine herzustellen. Leider ist die von ihm vorgeschlagene Methode sehr umständlich.*) Ich habe daher versucht, seine Methode durch Anwendung eines Platintiegels zu vereinfachen, dabei aber keine befriedigenden Resultate erhalten.

---

*) Vergleiche Becquerel: Note sur la phosphorescence produite par insolation. An. de Chim. et de Phys. 1847.

Kleine Stückchen von Marienglas wurden in einem Platintiegel abwechselnd mit dünnen Schichten von Holzkohlenpulver oder Kienruss im ungefähren Verhältniss 4 : 1 geglüht. Das Glühen dauerte in den meisten Fällen 15 Minuten über einer guten Lampe und 10 Minuten über dem Gebläse. Meist ist nach dieser Zeit noch eine ziemliche Menge Kohle unverbraucht und ist man genöthigt die weissen Stückchen Schwefelcalcium, welche ihre ursprüngliche Form bewahren, mit einer Pincette auszulesen. Dieselben zeigen gewöhnlich ein sehr schwaches bläuliches bis grünlich-blaues Licht, welches aber so unbedeutend ist, dass ich diese Leuchtsteine gar nicht erwähnen würde, wenn sie nicht durch ein eigenthümliches Verhalten ausgezeichnet wären. Schmilzt man nämlich derartige Stückchen so in eine Glasröhre ein, dass sie dieselbe höchstens zu $^1/_4$ füllen, erhitzt man darauf den leeren Theil der zugeschmolzenen Röhre in einer Flamme bis zum Weichwerden des Glases und lässt man dann, im Dunkeln, durch Umkehren der Röhre die schon einmal dem Lichte ausgesetzten Stückchen in den heissen Theil der Röhre fallen, so strahlen sie ein ganz prächtig dunkelblaues Licht von bedeutender Lichtstärke aus. Es ist diess ein sehr schöner Vorlesungsversuch. Dabei ist es nicht erforderlich, dass die Röhre unmittelbar vor dem Versuche beleuchtet werde, sondern einmal dem Sonnen- oder Magnesiumlichte ausgesetzt, behält das so hergestellte Schwefelcalcium längere Zeit die Eigenschaft durch Erhitzen selbstleuchtend zu werden. Ich muss dabei bemerken, dass man nicht bei jedem Versuche ein gleich geeignetes Präparat erhält, ohne dass ich im Stande wäre, die Bedingungen genau anzugeben, welche ein günstiges Resultat sichern.

Auch das durch Wasserstoffgas aus Marienglas reducirte Schwefelcalcium zeigt diese Eigenschaft, wenn auch in geringerem Grade.

Wir haben hier eine merkwürdige Uebereinstimmung mit den durch Erhitzen leuchtend werdenden Flussspathen. Die alleinige Einwirkung des Lichtes ist bei den meisten nicht genügend, sie zum Phosphoresciren zu bringen; erst durch die nachfolgende Erwärmung werden sie leuchtend. Das aus Marienglas hergestellte Schwefelcalcium ist also ein Körper, den wir in die Klasse „der durch Erwärmung leuchtend werdenden Substanzen“ zu bringen hätten. Ist das Schwefelcalcium einmal erhitzt worden, so bedarf es einer nochmaligen Beleuchtung in kaltem Zustande, um durch Erhitzen dann wieder leuchtend zu werden. Dieser Umstand erinnert lebhaft an das „Ueberhitzen“ des Chlorophanes. In der That hat sich bei einer Untersuchung, welche Herr Prof. Wild und ich gemeinsam unternommen haben, herausgestellt, dass überhitzter Flussspath nach tagelangem Liegen am Lichte wieder die Fähigkeit erlangt, beim Erhitzen zu leuchten, wenn gleich die wieder erlangte Leuchtfähigkeit in den bisher angestellten Versuchen lange nicht so intensiv war, als das ursprüngliche Leuchtvermögen. Dass man überhitztem Flussspath das verlorene Leuchtvermögen wieder ertheilen kann, wenn man den Entladungsschlag einer kräftigen Leydener Flasche hindurchgehen lässt, hat schon Pearsall*) gezeigt.

Wir behalten uns vor, in einer spätern Abhandlung auf diese Verhältnisse, welche die Identität der „Phosphorescenz durch Insolation“ und „Phosphorescenz durch

*) Pogg. An. XXII, pag. 566 ff.

Erwärmung als sehr wahrscheinlich erscheinen lassen, zurückzukommen.

Auf Leuchtsteine, welche durch einfache Insolation leuchtend werden, wirkt das Erhitzen, wie schon Becquerel gezeigt hat, ähnlich indem erloschene Phosphore wieder zum Leuchten gebracht werden, wenn man sie im Dunkeln auf eine erhitzte Kupferplatte schüttet. Wie lange solche künstliche Leuchtsteine, welche nach der Insolation ins Dunkle gebracht werden, das Vermögen beim Erhitzen wieder zu leuchten, bewahren, haben Becquerels Versuche nicht dargethan.

Ich habe zur Entscheidung dieser Frage folgende Versuche angestellt:

Am 29. Mai 1866 wurden bei regnerischem, trübem Wetter drei Glasröhren, welche hellgrün leuchtende Strontianphosphore enthielten*), dem diffusen Tageslichte exponirt und darauf sehr sorgfältig in dichte Lagen schwarzen Tuches verpackt. Zwei Röhren wurden in ein Kästchen verschlossen und dasselbe einstweilen an einem dunkeln Orte aufbewahrt. Die dritte ebenfalls sehr sorgfältig verpackte Röhre wurde in einem besondern Kästchen bis zum Abend des 31. Mai aufbewahrt und dann bei vollkommener Dunkelheit geöffnet. Der Leuchtstein erschien selbst dem ausgeruhten Auge völlig erloschen. Nun wurde die Röhre in ein bereit gehaltenes Gefäss mit heissem Wasser gelegt. Nach wenigen Augenblicken begann die Röhre wieder mit dem ihr eigenthümlichen schön grünen Lichte zu leuchten. Das Leuchten dauerte über eine Viertelstunde;

---

*) Dargestellt nach der pag. 96 beschriebenen Methode durch Glühen von kohlensaurem Strontian mit Schwefel in einem Platintiegel.

nach dieser Zeit wurde die, immer noch leuchtende, Röhre nicht weiter beobachtet.

Am 29. Mai 1867 wurde eine der beiden aufbewahrten Röhren ebenfalls in völliger Dunkelheit geöffnet und in siedendes Wasser geworfen. Nach etwa einer bis zwei Minuten liess sich ein sehr schwacher Lichtschimmer bemerken, der eben hinreichte, die Röhre sichtbar zu machen. Dieses Leuchten war ausnehmend schwächer nach einjährigem Liegen der Röhre in absoluter Dunkelheit, als nach einem bloss zweitägigen Liegen derselben. Während mein Notizbuch vom Jahre 1866 entschieden von einem schön grünen Lichte spricht, welches die im Dunkeln erhitzte Röhre zeigte, war nach einem Jahr das Leuchtvermögen zu einem unbestimmten matten Scheine herabgesunken, bei dem man durchaus von keiner Farbe mehr sprechen konnte.

Nach diesem Versuche dürfte es scheinen, dass ein insolirter Leuchtstein, welcher darauf im Dunkeln aufbewahrt wird, die Fähigkeit durch Erwärmen leuchtend zu werden, nicht in ungeschwächtem Grade beliebig lange behält.

Dass der in der Röhre enthaltene Leuchtstein innerhalb des verflossenen Jahres sich nicht merklich verändert hatte, bewies mir der Umstand, dass er nach kurzer Insolation durch Magnesiumlicht wiederum schön grün leuchtete. Nachdem das Leuchten beinahe verschwunden war, erschien es beim Einlegen der Röhre in ein Gefäss mit heissem Wasser sehr rasch wieder.

Die dritte am 29. Mai 1866 insolirte Röhre soll einstweilen noch im Dunkeln aufbewahrt werden, um nach längerer Zeit an ihr den eben beschriebenen Ver-

such wiederholen zu können, über dessen Ergebniss dann weiter berichtet werden soll.

4. Ausgehend von kohlensaurem Kalk.

$$4\,CaO, CO_2 + 4\,S = 3\,Ca\,S + CaO, SO_3 + 4\,CO_2.$$

Versuch 58. 11 grm. einer Mischung aus gleichen Theilen reinem gefälltem kohlensaurem Kalk und gefälltem Schwefel wurden in einem Platintiegel 5 Minuten gelinde und 30 Minuten über einer guten Lampe geglüht. Das erhaltene Product war locker von weisser Farbe und leuchtete schwach grünlich-blau.

Versuch 59. 5 grm. derselben Mischung wurden in einem kleinen Platintiegel 5 Minuten gelinde, 20 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse geglüht. Das Aussehen der Masse war wie im Versuch 58, doch leuchtete sie noch weniger gut grünlich-blau.

Nach Wach*) sollen Austernschalen, infolge ihres Gehaltes an Magnesia, einen bessern Leuchtschein geben als reiner kohlensaurer Kalk. Ich stellte daher die folgenden Versuche an.

Versuch 60. 10 grm. eines Gemenges aus gleichen Theilen gepulvertem Schwefel und päparirten Austernschalen (conch. präparat. aus einer Apotheke) wurden in einem Platintiegel 5 Minnten gelinde, 20 Minuten über einer guten Lampe und 3 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die resultirende weisse, lockere Masse leuchtete kaum sichtbar.

Versuch 61. 5 grm. desselben Gemenges in einem kleinen Platintiegel 5 Minuten gelinde, 15 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse

*) Gmelin, Handbuch der anorgan. Chem. 5. Aufl. Bd. I, p. 180.

geglüht, gaben eine lockere, weisse (mit einem Stich ins Röthliche) sehr schwach gelblich leuchtende Masse.

Mehrfache andere Versuche mit gefälltem kohlensaurem Kalk, erhalten durch Lösen von Doppelspath in Salpetersäure, fällen mit Ammon und kohlensaurem Ammon etc., ergaben kaum bessere Resultate, wesshalb ich die Darstellung künstlicher Leuchtsteine nach dieser Methode nicht empfehlen kann.

5. Ausgehend von kaustischem Kalk.

$$4\,CaO + 3\,S = 3\,CaS + CaO\,SO_3.$$

Auch beim Glühen von kaustischem Kalk mit Schwefel erhielt ich stets ungünstige Resultate. Einige Belegversuche mögen diess zeigen.

Versuch 62. Kaustischer Kalk, erhalten durch Glühen von Marmor, wurde mit dem gleichen Gewichte gefällten Schwefels gemischt; von dieser Mischung wurden 10 grm. in einem Platintiegel 5 Minuten gelinde und 30 Minuten über einer guten Lampe geglüht. Die pulverige, weisse Masse leuchtete sehr schwach gelb. Mit Salzsäure übergossen entwickelte sie viel Schwefelwasserstoffgas.

Versuch 63. 5 grm. derselben Mischung in einem kleinen Platintiegel 5 Minuten gelinde, 20 Minuten über einer guten Lampe und 5 Minuten über dem Gebläse geglüht, lieferten eine weisse, pulverige, kaum bemerkbar leuchtende Masse.

Versuch 64. Reiner Doppelspath wurde in Salpetersäure gelöst, die filtrirte Lösung mit Ammon und kohlensaurem Ammon gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Der erhaltene kohlensaure Kalk wurde in sehr kleinen Quantitäten

über dem Gebläse in einem Platintiegel kaustisch gebrannt. Der erhaltene Aetzkalk wurde mit Schwefel gemischt, in einem Platintiegel 30 Minuten über einer sehr guten Lampe im Wasserstoffstrom geglüht. Das resultirende Schwefelcalcium leuchtete jedoch nur schwach gelblich.

Das Glühen im Wasserstoffstrom habe ich angewendet um reines Schwefelcalcium zu erhalten, indem der nebenbei entstehende schwefelsaure Kalk durch das Glühen im Wasserstoffstrom auch noch reducirt wird.

$$4\,CaO + 4\,S = 3\,Ca\,S + CaO, SO_3 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1$$

$$3\,Ca\,S + CaO, SO_3 + 4\,H = 4Ca\,S + 4\,HO \quad \ldots\ldots \quad 2$$

Nach diesen Erfahrungen kann ich die Darstellung künstlicher Leuchtsteine durch Glühen von Kalk mit Schwefel in einem Platintiegel nicht empfehlen.

Während die früheren Darsteller fast nur Kalkleuchtsteine und einige Barytleuchtsteine herstellten, zeigten sich mir gerade die Strontianverbindungen als die geeignetsten Ausgangspunkte zur Darstellung künstlicher Leuchtsteine und empfehle ich daher dieselben in erster Linie. Ich habe aus Strontianpräparaten Leuchtsteine von allen Farben erhalten, mit alleiniger Ausnahme schön rother Phosphore; diese, sowie auch solche von goldgelber Farbe, erhält man besser aus Barytpräparaten.

Ich schliesse diese Abhandlung mit der Hoffnung in kurzer Zeit über die Darstellung einiger neuer künstlicher Leuchtsteine referiren zu können. Es berechtigen mich zu dieser Hoffnung die gelungenen Resultate einiger vorläufigen Versuche, welche jedoch dermalen noch nicht zur Veröffentlichung geeignet sind.

Bern, 30. Mai 1867.