

Beziehungen zwischen Lumineszenzvermögen und Gitterbau.

1. Schichtengitterkristalle.*)

Von Privatdozent Dr.-Ing. ARTUR KUTZELNIGG.

Technologisches Institut der Hochschule für Welthandel, Wien.

(Eingeg. 27. März 1936.)

Zu dem Thema „Lumineszenzvermögen und Gitterbau“ liegt schon eine Reihe von wertvollen Beiträgen vor. Besonders zu nennen sind die schönen Arbeiten von *E. Tiede* und *A. Schleede* und ihren Mitarbeitern. Die Untersuchungen von *Schleede* und *Gantzkow*(1), *Tiede* und *Schleede*(2) und *Tiede* und *Tomaschek*(3) ergaben die grundlegende Feststellung, daß das Lumineszenzvermögen bei festen anorganischen Stoffen an den kristallinen Zustand gebunden ist. *Tiede* und *Weiß*(4) fanden die interessante Beziehung, daß der Atomhalbmesser des Metalles im Grundmaterial immer größer ist als der Atomhalbmesser des aktivierenden Metalles. *Tiede*, *Pwonka* und *Lüders*(5), (6) stellten fest, daß Aluminiumoxyd, wenn es durch die isomorphen Sesquioxide des Cr, Rh, Ti, Fe, V und Ga aktiviert ist, lebhafte Fluoreszenz, aber kein Nachleuchten zeigt, während der Einbau von gitterfremden Metallen, wie Pt und Mn, Phosphoreszenzvermögen ergibt. *Deutschbein*(7) zeigte, daß als Grundmaterial für Chromphosphore nur solche Stoffe geeignet sind, in die das Chrom als Oxyd oder größeres Molekül isomorph eingebaut werden kann. Den jüngsten Fortschritt hinsichtlich des Zusammenhanges von Lumineszenzvermögen und Gitterbau brachte die Untersuchung von *Schleede* über das Zinksulfid, die zeigte, daß auch die reine Verbindung ZnS fluoreszenzfähig ist, sofern sie gleichzeitig Wurtzit- und Blendestruktur zeigt.

Der Leitgedanke der Untersuchung, über die hier berichtet werden soll, war der folgende: Es erschien auffallend, daß einige Stoffe, die eine ausgesprochene Schichtstruktur besitzen, wobei dieser Ausdruck im weitesten Sinn gebraucht werden soll, auch durch Lumineszenzvermögen ausgezeichnet sind. Lag hier ein ursächlicher Zusammenhang vor, so mußte es gelingen, durch Kombination von Verbindungen, die nur auf Grund ihrer Struktur ausgewählt wurden, neue Fluorophore herzustellen. Da diese Vorstellung sich bewährte und zur Auffindung von stark leuchtenden Präparaten führte, ist anzunehmen, daß in der Tat eine geschichtete Struktur das Auftreten von Lumineszenzerscheinungen in irgend einer, noch nicht bekannten Weise erleichtert.

Zunächst seien jene Fälle angeführt, die wohl bekannt sind, aber von einem gemeinsamen Gesichtspunkte aus noch nicht betrachtet wurden.

1. Graphit, der ja ein ausgesprochenes Schichtengitter besitzt, wenn es auch kristallographisch nicht als solches bezeichnet wird, hat bekanntlich kein Lumineszenzvermögen. Das liegt offenbar daran, daß die einzelnen C-Atom-Schichten untereinander durch metallische Bindung verknüpft sind. Stoffe mit metallischem Leitvermögen sind niemals zur Lumineszenz befähigt. Sobald aber diese Bindung gelockert wird, wie es bei der Bildung der Graphitsäure der Fall ist (8), tritt, wie *Thiele* (9) beschrieben hat, Fluoreszenzvermögen auf.

2. Molybdänsulfid, dem Graphit äußerlich so ähnlich, scheidet aus demselben Grunde aus.

3. Siloxen und seine Derivate, die interessanten, von *Kautsky*(10) untersuchten Stoffe, die geradezu als „zwei-

dimensionale Riesenmoleküle“ bezeichnet werden, gehören zu den stärksten fluoreszierenden Verbindungen. *Kautsky* faßt ihre Fluoreszenz als konstitutive Eigenschaft auf.

4. Basische Zinkverbindungen, wie das Sulfat, das Nitrat und das Chlorid, zeigen im Gegensatz zu Zinkhydroxyd deutliche Fluoreszenz(11). Wie *Feitknecht* nachgewiesen hat, bilden diese Verbindungen ebenfalls Schichtengitter(12).

5. Ein weiteres Beispiel eines Luminophores mit Schichtengitter bildet der von *Tiede* eingehend untersuchte Borstickstoff, der nicht durch die üblichen Schwermetallzusätze, sondern einzig durch Kohlenstoff, also gleichfalls einen Stoff mit Schichtengitter aktiviert werden kann.

Wenn im vorhergehenden die Fluoreszenz den reinen Stoffen zugeschrieben wurde, so muß ein Vorbehalt gemacht werden, denn es wäre immerhin möglich, daß noch unbekannte Verunreinigungen eine Rolle spielen. Es hat aber einige Wahrscheinlichkeit für sich, daß der schichtweise verschiedene Aufbau allein schon genügt, um jene Inhomogenität zu erzeugen, die bei den *Lenard*-Phosphoren durch die Gegenwart von Fremdstoffspuren gegeben ist.

Schichtengitter im engeren Sinne besitzen bekanntlich einige Halogenide und Hydroxyde zweiwertiger Metalle sowie einige Sulfide, Selenide und Telluride. Aus präparativen Gründen empfahl es sich, von **Cadmiumjodid** auszugehen, das einen niederen Schmelzpunkt (387°) und gute Löslichkeit besitzt. Das reine *Kahlbaum*präparat erscheint unter der Quarzlampe schmutziggrau. Wird es aber mit Manganchlorid präpariert, so fluoresciert es prächtig scharlachrot, mit Bleijodid aktiviert, leuchtet es goldgelb. Quecksilberjodid führt zu, allerdings weit schwächerer, kreisfarbener Fluoreszenz. Andere als in Schichtengittern kristallisierende Salze lumineszenzfähig in Cadmiumjodid einzubauen, ist bisher nicht gelungen. Man wird sich demnach den Bildungsvorgang der neuen Fluorophore etwa wie das Mischen von 2 Kartenspielen vorstellen können.

Die **Herstellung der Cadmiumjodidfluorophore** gelang auf 3 verschiedenen Wegen: 1. Durch Zusammenschmelzen, 2. durch Eindampfen der gemischten Lösungen oder Aufschlämmungen, 3. durch kräftiges Verreiben der Bestandteile. Nach dem ersten Verfahren, das am einfachsten anzuwenden ist, wird das Cadmiumjodid mit dem Zusatz etwa in einer Proberöhre über dem Brenner bis eben zum Schmelzen erhitzt. Das durch Eindampfen von Cadmiumjodid mit Manganchlorid auf dem Wasserbade erhaltene Produkt fluoresciert zunächst nicht. Die Lumineszenz tritt erst auf, wenn man es kurz auf 150–200° erhitzt hat. Diese Tatsache ist in der Weise zu deuten, daß nur das entwässerte Manganchlorid leuchtfähig eingebaut werden kann. Daß man durch Eindampfen einer Suspension von Bleijodid in Cadmiumjodidlösung, in welcher es kaum nennenswert löslich sein kann, ebenso leuchtende Präparate erhält wie durch Zusammenschmelzen, ist überraschend. Ebenso überraschend ist die Möglichkeit, die Fluorophore durch bloßes Verreiben zu gewinnen, wenn man bedenkt, daß *Lenard*-Phosphore schon durch ziemlich schwachen Druck zerstört werden.

*) Vorgetragen in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin am 9. März 1936.

Auch das Cadmiumchlorid ist als Grundlage von Fluorophoren geeignet. Allerdings ist das Fluoreszenzvermögen entsprechender Systeme geringer.

Was die Konzentration des wirksamen Stoffes betrifft, so unterscheiden sich die neuen Fluorophore wesentlich von den *Lenard*-Phosphoren, die höchstens Hundertstel- oder Tausendstel-Prozente des aktivierenden Metalles enthalten dürfen, dadurch, daß weit höhere Mengen des aktivierenden Halogenides zugegen sein können.

In dem System CdJ_2 — MnCl_2 ist die Konzentrationsabhängigkeit wenig ausgeprägt. Präparate mit 50, 25, 10, 5% MnCl_2 leuchten nahezu gleich hell, solche mit 0,1 und 0,05% nur wenig schwächer. Präparate mit noch geringerem Mangan Gehalt lassen sich durch Schmelzen nicht mehr sicher erhalten. Nach dem 2. Verfahren wurde aber noch bei rund 0,003% Mn deutliche Fluoreszenz festgestellt.

Mit Cadmiumchlorid als Grundmaterial besteht ein Optimum für die lumineszenzfähige Einlagerung des Manganchlorides bei 5—10%.

Auch für Bleijodid in Cadmiumjodid ist ein Optimum vorhanden, das hier bei 2,5—5% liegt. Präparate mit

diesem Gehalt leuchten rein gelb, mit steigendem Bleijodidgehalt wird die Fluoreszenz rötlicher.

Phosphoreszenzvermögen wurde an keinem der untersuchten Präparate¹⁾ festgestellt. [A. 36.]

Schrifttum:

- (1) A. Schleede u. H. Gantzkow, Z. Physik **15**, 184 [1923]. — (2) E. Tiede u. A. Schleede, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **29**, 304 [1923]. — (3) E. Tiede u. H. Tomaschek, Z. anorg. allg. Chem. **147**, 111 [1925]. — (4) E. Tiede u. E. Weiß, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 364 [1932]. — (5) E. Tiede u. R. Piwonka, ebenda **64**, 2252 [1931]. — (6) E. Tiede u. H. Lüders, ebenda **66**, 1681 [1933]. — (7) O. Deutschbein, Ann. Physik [5] **14**, 712 [1932]. — (8) U. Hofmann u. A. Frenzel, Kolloid-Z. **58**, 8 [1932]. — (9) H. Thiele, Z. anorg. allg. Chem. **190**, 158 [1930]. — (10) H. Kautsky, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **32**, 349 [1926]; H. Kautsky u. H. Zocher, Z. Physik **9**, 267 [1922]. — (11) A. Kutzelnigg, Z. anorg. allg. Chem. **201**, 323 [1931]. — (12) W. Feitknecht, Helv. chim. Acta **16**, 427 [1933].

¹⁾ Die beschriebenen Gemische und Verfahren wurden zum Patent angemeldet.

Thermodynamische Gleichgewichte von Kohlenwasserstoffreaktionen in Anwendung auf den Spaltprozeß. II.

Von Dr. habil. Georg R. SCHULTZE.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 11. Februar 1936.)

In einer an anderer Stelle¹⁾ erschienenen Arbeit sind auf Grund neuerer Daten, vor allem im Anschluß an die ausgezeichnete Monographie von *Parks* und *Huffman*²⁾, Gleichgewichtskonstanten für die Elementarsynthesen einer großen Anzahl von Kohlenwasserstoffen berechnet und auf den Spaltprozeß angewandt worden. Zugleich wurden Grenzen und Mängel einer derartigen Betrachtungsweise ausführlich besprochen. Im folgenden soll gezeigt werden, wie man durch Erweiterung thermodynamischer Vorstellungen zu recht speziellen Aussagen über einige Reaktionen kommen kann, die bei der Spaltung und Hydrierung eine Rolle spielen. Auf die naheliegenden Beziehungen zur Verkokung bzw. Hoch- und Tieftemperatur-Verteerung kann aus Raumangel nicht eingegangen werden; doch wurden die Berechnungen so weit ausgedehnt, daß ihre Anwendung auf die oben genannten Prozesse ohne weiteres möglich ist. Wir benutzen als Grundlage unserer Berechnungen die Energiewerte des oben zitierten Buches von *Parks* und *Huffman* sowie die dort gebrauchte thermodynamische Zeichensprache, die — soweit hier angewandt — dem bekannten Werke von *Lewis-Randall*³⁾ entspricht.

Thermische Spaltung von Paraffinen⁴⁾.

Bei der Spaltung von Methan-Kohlenwasserstoffen sind bis in die jüngste Zeit hinein zwei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten diskutiert worden. Für die freien Energien F ergeben sich mit praktisch hinreichender Genauigkeit die folgenden allgemeinen Gleichungen

$$\begin{aligned} (1) \quad C_n H_{2n+2} &= C_n H_{2n} + H_2 \dots F = 33400 - 500n - 27,9T - 1,0 nT \\ (2) \quad C_{m+n} H_{2(m+n)+2} &= C_m H_{2m+2} + C_n H_{2n} \dots F = \\ &18700 - 500n - 26,9T - 1,0 nT. \end{aligned}$$

¹⁾ Öl und Kohle, vereinigt mit Erdöl und Teer **12**, 267 [1936].

²⁾ Free Energies of some organic compounds. Chemical Catalog Co., New York 1932.

³⁾ Thermodynamik, übersetzt von *Redlich*, bei Springer, Wien 1927. — Bei der Berechnung von Gleichgewichtskonstanten werden die „faktischen Partialdrucke“ gleich 1 gesetzt, so daß also $-F = RT \ln K_p$. F ist die freie Energie unter Einheitsbedingungen (1 at). K_p ist so definiert, daß die rechte Seite der chemischen Brutto-gleichungen im Zähler des Massenwirkungsquotienten erscheint.

⁴⁾ Vgl. allgemeine Diskussionen: *Lawrence*, J. Instn. Petrol. Technologists **21**, 143, 790 [1935]; *Frey*, Ind. Engng. Chem. **26**, 198 [1934]; *Sachsse*, Z. physik. Chem. B **31**, 79—124 [1935]; *Egloff* u. Mitarbeiter, J. physik. Chem. **34**, 1617 [1930].

Thermodynamisch ist Fall (2) offensichtlich wahrscheinlicher. Um bei 400° C den Zerfall nach Gleichung (1) wesentlich erscheinen zu lassen, sind Moleküle von der Größe des Dodekans oder Tridekans ($n = 12$) nötig. Für das Heptan ergibt sich erst oberhalb von 600° C, also oberhalb der höchsten technischen Spalttemperaturen, eine gewisse Zerfallswahrscheinlichkeit nach Gleichung (1). Nun sind aber für lange Ketten und hohe Temperaturen tiefer greifende Veränderungen viel wahrscheinlicher als die bloße Abspaltung von Wasserstoff, wie schon *Francis*⁵⁾ hervorhebt. Daß unter Laboratoriumsbedingungen, d. h. bei genügend hohen Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten⁶⁾ oder bei Anwesenheit von Katalysatoren⁷⁾ der Zerfall nach Gleichung (1) als Hauptreaktion auftreten kann, zeigen neuere und ältere Arbeiten. Wenn der Gleichung (1) für das Spaltgebiet eine geringere Wahrscheinlichkeit als der Gleichung (2) zugesprochen wird, so ändert dies nichts an der Gültigkeit der von *O. Schmidt*⁸⁾ aufgestellten Doppelbindungsregel, die das Vorhandensein von Doppelbindungen voraussetzt, nicht aber erklärt.

Die Eigenart des Zerfalls nach Gleichung (2) besteht darin, daß nur die Größe des entstehenden Olefins neben der Temperatur für die freie Energie entscheidend ist. Selbst der unwahrscheinlichste Fall der Entstehung eines großen Paraffins neben kleinem Olefin ist thermodynamisch begünstigter als die Abspaltung von H_2 nach Gleichung (1). Unter den insgesamt $(m + n - 2)$ verschiedenen Zerfallsmöglichkeiten, die der Gleichung (2) genügen, ist die am wahrscheinlichsten, für die das entstehende Olefin so groß wie möglich ist (d. h. $n = m + n - 1$). Das erklärt die Bildung von Methan als überwiegendem Bestandteil des Spaltgases. Wichtiger ist, daß mit obiger Feststellung wohl zum erstenmal der *Haberschen Spaltregel*⁹⁾ eine thermodynamische Fundierung gegeben worden ist; nach ihr wird einerseits bei der Spaltung von Paraffinen primär eine

⁵⁾ Ind. Engng. Chem. **20**, 277 [1928].

⁶⁾ Z. B. *Belchitz* u. *Rideal*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2466 [1935].

⁷⁾ Ind. Engng. Chem. **25**, 54 [1933].

⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1026 [1935]. Dasselbst die ältere Literatur.

⁹⁾ Ebenda **29**, 2694 [1896]. — Vgl. *Burrell*, Ind. Engng. Chem. **20**, 602 [1928].