

# Über die Verfärbung des Zinksulfids im Licht.

Von Dr. H. PLATZ und Dr. habil. PETER W. SCHENK.

Chemisches Institut der Universität Königsberg (Pr.)

Nach einem Vortrag in der Fachgruppe für Anorganische Chemie auf der 48. Hauptversammlung des V. D. Ch. in Königsberg am 5. Juli 1935.

(Eingeg. 3. Juli 1936.)

Schon bald nachdem man den Versuch unternommen hatte, das Zinksulfid in geglühter Form teils für sich allein, teils im Gemisch mit Bariumsulfat unter dem Namen „Lithopone“ als weiße Malerfarbe zu verwenden, machte man etwa um das Jahr 1880 die Feststellung, daß derart gewonnene Farben sich im intensiven Sonnenlicht grau färbten. Man erkannte bald, daß die Ursache dieser Verfärbung in einer Veränderung des geglühten Zinksulfids im Licht zu suchen war, und bemühte sich, diese störende Eigenschaft zu beseitigen, ohne seine wertvollen maltechnischen Eigenschaften preiszugeben. Es sei gleich vorausgeschickt, daß der praktische Erfolg der wissenschaftlichen Erkenntnis weit vorausgeht ist. Es wird heute auf Grund des D. R. P. 435840, das 1924 erteilt wurde (Erf. G. Jantsch und P. Wolski), eine Lithopone hergestellt, die allen wünschenswerten Anforderungen an Lichtechnik durchaus entspricht; das Verfahren besteht darin, daß der Zinklösung vor der Fällung mit Bariumsulfid eine gewisse sehr geringe Menge Kobaltsalz zugefügt wird; die Sachleben A. G. arbeitet bereits seit 1912 nach diesem Kobaltverfahren.

Bei der Frage nach der Verfärbung des Zinksulfids im Licht handelt es sich um zwei Probleme; das erste beschäftigt sich mit dem Vorgang der Lichtabsorption, also mit den Veränderungen, die sich bei der Aufnahme eines oder mehrerer Lichtquanten im Kristall abspielen. Dieser Vorgang ist also ein rein physikalischer, der heute wegen seiner mannigfachen Begleiterscheinungen, wie Photoleitfähigkeit, Boscquereleffekt, Phosphorescenz u. dgl. in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht großes Interesse beansprucht. Die große Mannigfaltigkeit dieser physikalischen Erscheinungen zwingt von vornherein zu einer Beschränkung des Themas auf die rein chemische Seite des ganzen Problems, also auf die Besprechung der Vorgänge, die sich als Folge des primären Aktes der Lichtabsorption abspielen. Es soll also im folgenden nur von diesen Folgereaktionen die Rede sein. Es liegt bereits eine solche Anzahl von experimentell gesicherten Tatsachen vor, daß eine zusammenfassende Darstellung unter einem einheitlichen Gesichtspunkt gerechtfertigt erscheint. Diese Darstellung soll sich nur auf das Tatsachenmaterial beschränken, ohne die bisher vorliegenden Theorien zu besprechen, da diesen i. allg. nur rein qualitative Beobachtungen zugrunde lagen. Im Anschluß an diese Untersuchungen anderer Autoren soll dann über die Ergebnisse unserer eigenen Arbeiten berichtet werden.

Die Schwarzfärbung des geglühten Zinksulfids im Licht wird seit Cawley<sup>1)</sup> auf eine Abscheidung von elementarem Zink zurückgeführt, ähnlich wie die Schwärzung der Silberhalogenide auf eine Abscheidung von feinverteiltem elementarem Silber.

Diese Anschauung ist durch alle neueren Beobachtungen bestätigt worden und darf heute als gesichert angesehen werden. Sie erklärt zwangsläufig alle Erscheinungen, die sich am belichteten Zinksulfid zeigen: So findet die Beobachtung Phipsons<sup>2)</sup>, daß sich geschwärzte Lithopone im Dunkeln an der Luft aufhellten, ihre Erklärung in einer Oxydation des Zinks durch den Luftsauerstoff. Ebenso erklärt

sie die beschleunigte Aufhellung, die Lenard<sup>3)</sup> erreichte durch Behandeln mit Säuren oder Oxydationsmitteln, wie Ozon, Hydroperoxyd, Chlor u. ä., sowie die Beobachtung Schleedes<sup>4), 5)</sup>, daß die Aufhellung durch Luftsauerstoff nur in Gegenwart von Wasser stattfindet, da Zink sich ja nur in Gegenwart von Wasser an der Luft oxydiert. Der einwandfreie Nachweis von elementarem Zink gelang schließlich Job und Emschwiller<sup>6)</sup>, die mehrere Zentigramm Zink aus einigen Gramm belichteten Zinksulfids herauspräparieren konnten. Sie identifizierten es durch seine Wasserstoffentwicklung mit Säuren und durch die Fällung von metallischem Kupfer aus Kupfersulfatlösung. Die Reduktionseigenschaften geschwärzter Lithopone sind übrigens schon von O'Brien<sup>7)</sup> und Durst<sup>8)</sup> an der Einwirkung von  $\text{Fe}(\text{FeCN}_6)$  und Blei- oder Kupfersalzlösungen festgestellt worden. Damit ist also elementares Zink als Produkt der Photolyse sichergestellt.

Schon in den ersten Untersuchungen zeigte es sich, daß die Schwärzung an zwei Faktoren gebunden ist: Einmal ist die Anwesenheit von Wasser nötig, und zwar, wie Schleede zeigte, in erheblichen Mengen. Zweitens tritt die Schwärzung nur im Ultravioletten ein. Hinter Glas konnte Phipson<sup>2)</sup> keine Schwärzung erhalten. Lenard<sup>3)</sup> legte dann die Grenzwellenlänge, bei der noch Schwärzung eintritt, zu 3340 Å fest. Nach Stobbe<sup>9)</sup> sollen langwellige Strahlen bis 4830 Å herab den kurzweligen entgegenwirken, also aufhellend wirken. Was nun die weiteren Produkte der Belichtung angeht, so fand Schleede<sup>4)</sup> Zinkionen im Waschwasser von belichtetem Zinksulfid. Job und Emschwiller<sup>6)</sup> glauben als zugehöriges Anion Pentathionat gefunden zu haben. Diese beiden Autoren wiesen durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff im Belichtungsprodukt elementaren Schwefel nach, und schließlich machten sie noch die wichtige Beobachtung, daß bei der Belichtung von feuchtem geblühtem Zinksulfid Wasserstoff entwickelt wird. Kurz zusammengefaßt ergeben sich also an Reaktionsprodukten aus Zinksulfid und Wasser bei der Einwirkung von Licht, Zink, Schwefel, Zinkionen, Wasserstoff und nach Job und Emschwiller Pentathionationen. Über die Mengenverhältnisse, in denen diese Produkte entstehen, ist jedoch noch nichts bekannt, da die meisten Untersuchungen sich mit der Frage der Beeinflussung des Schwärzungsgrades befaßt haben.

Alle Umstände, die die Lichtempfindlichkeit des Zinksulfids bestimmen, lassen sich in 2 Gruppen ordnen: Die einen beeinflussen den Grad der Primär- und Sekundärreaktionen. Dazu gehören alle Einzelheiten des Glühens (Temperatur, Gasatmosphäre, Erhitzungsdauer, Abkühlungsgeschwindigkeit usw.), ferner Reinheit der Präparate bzw. ihr Gehalt an Zusatzstoffen, wie Fremdmetalle, Schmelzmittel, Zusatz von Silicaten, Zinkoxyd, Oxydationsmitteln aller Art und ein anscheinend beliebiger Gehalt des anhaftenden Wassers an verschiedenen Elektrolyten (Säuren, Basen, Salze). Wesentlicher erscheint dagegen die

<sup>1)</sup> I. Cawley, Chem. News **44**, 51, 167 [1881]; **63**, 88 [1891]; Ber. dtsch. chem. Ges. **15**, 1351 [1882].

<sup>2)</sup> T. L. Phipson, ebenda **43**, 238; **44**, 73, 138, 191 [1881]; Chem. Ztschr. 1881, 677; C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **93**, 387 [1881].

<sup>3)</sup> A. Schleede, Z. physik. Chem. **106**, 390 [1923].

<sup>4)</sup> Herter, Diss. Berlin 1923.

<sup>5)</sup> A. Job u. G. Emschwiller, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **177**, 313 [1923].

<sup>6)</sup> W. O'Brien, J. physik. Chem. **19**, 113 [1915].

<sup>7)</sup> G. Durst, diese Ztschr. **35**, 709 [1922].

<sup>8)</sup> H. Stobbe, Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. **29**, 209 [1930].

zweite Gruppe, durch die die Schwärzung überhaupt erst ermöglicht wird, nämlich die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes, die Gegenwart von Wasser und die Kristallform des belichteten Zinksulfids.

Die beiden ersten Umstände wurden bereits besprochen. Auf die Bedeutung der Kristallform soll im folgenden eingegangen werden. Klar erkannt hat sie zuerst Schleede<sup>4)</sup> und durch seine Untersuchungen einen der wesentlichsten Beiträge zu dem ganzen Problem überhaupt geliefert. Er stellte fest, daß bezüglich der Lichtempfindlichkeit zwischen 3 Formen zu unterscheiden ist, erstens dem rasch gefällten, ungeglühten Zinksulfid, der regulär kristallisierten Blende und dem hexagonalen Würtzit. Das bei Zimmertemperatur rasch gefällte Zinksulfid ist mikrokristalline Blende. Durch langsames Fällen in der Wärme erhält man es größer kristallisiert, und durch Glühen bei Dunkelrotglut wird es auch noch frei von okkludiertem Wasser, Schwefelwasserstoff u. dgl. Blende und Würtzit sind enantiotrope Modifikationen, deren Umwandlungspunkt bei 1020° liegt. Um reinen Würtzit zu erhalten, muß man aber mindestens bei 1100° glühen. Weiterhin wies Schleede röntgenographisch nach, daß schon bei 900° beide Formen nebeneinander gebildet werden. Wenn man beim Glühen Schmelzmittel zusetzt, genügt schon ein Erhitzen auf 750°, um auf den Diagrammen die Linien des Würtzits angedeutet zu erhalten. Zu seinen Belichtungsversuchen benutzte Schleede entweder die Formalinkammer von Lenard<sup>10)</sup> oder er arbeitete in sauerstofffreier Stickstoffatmosphäre. Er fand, daß sich nur der Würtzit schwärzte. Dagegen zeigte die Blende keine Verfärbung und die Mischkristalle beider Formen nur, soweit sie Würtzit enthielten. Schmelzmittel waren auf Blende ohne Einfluß, ebenso war gefälltes ungeglühtes Zinksulfid vollkommen lichteht, auch im Gemisch mit 0,5% Zinkchlorid. Das steht in einem gewissen Widerspruch zu Befunden von Lenard<sup>10)</sup>, nach denen ungeglühtes Zinksulfid nach langer intensiver Belichtung in reduzierender Atmosphäre (SO<sub>2</sub>) eine schwache Verfärbung zeigte. Schwermetalle, die Zinksulfid phosphorescenzfähig machen, verstärken auch die Schwärzungsfähigkeit, aber erst nach dem Glühen von Schmelzmitteln. Dabei trat eine eigentümliche Art von Sensibilisierung ein. Das so vorbehandelte Zinksulfid wurde auch durch Glasultraviolett noch geschwärzt. Bei einem Kupfergehalt von 1:20000 hatten Schwärzung- und Phosphorescenzfähigkeit ein Maximum. Durch Auswaschen des Schmelzmittels verschwand die Empfindlichkeit gegen Glasultraviolett, aber nicht die Phosphorescenzfähigkeit. Als Schmelzmittel erwiesen sich nur Alkalibromide und Chloride und in geringem Maße auch Natriumjodid wirksam. Dagegen scheinen die Metalle, die die Photoleitfähigkeit und die Phosphorescenz des Zinksulfids vergiften, auch die Lichtempfindlichkeit zu vermindern. Wenigstens gilt das für Kobalt<sup>11)</sup>, dessen Eigenschaften für diesen Zweck, wie schon eingangs bemerkt, auch technisch ausgenutzt werden.

Auf eine Besprechung der gesamten, recht umfangreichen Patentliteratur kann hier verzichtet werden. Die vorgeschlagenen Verfahren bedienen sich i. allg. eines oder mehrerer der oben genannten Umstände in geeigneter Weise, um lichteht Farben zu erzeugen. Z. B. setzte man Phosphate oder Cyanide zu und erzeugte damit vermutlich Schutzhüllen um die kleinen Kristallchen, die Wasser oder Ultraviolett fernhielten. Man beachtete die richtigen Glühbedingungen und die Fernhaltung von Chloriden usw. Auf diesen letzteren Umstand sei noch näher eingegangen, da er den Einfluß von Elektrolyten auf die Schwärzung betrifft. Säuren und Alkalien wirken natürlich i. allg. auf-

<sup>10)</sup> P. Lenard, Ann. Physik (4) **31**, 652 [1910].

<sup>11)</sup> M. Curie u. I. Soddy, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **194**, 2040 [1932].

hellend, da sie das abgeschiedene Zink auflösen. Salze scheinen die Schwärzung zu vertiefen. Nach den Angaben Steinaus<sup>12)</sup> genügen schon ganz geringe Mengen Zinkchlorid, um echte Lithopone wieder unecht zu machen. O'Brien<sup>7)</sup> findet diesen Einfluß bei allen Salzen, die keine Zinkniederschläge geben. Untersucht hat er aber wohl nur Natrium und Zinkchlorid sowie Zink- und Cadmiumsulfat. Weiser und Garrison<sup>13)</sup> konnten sogar langsam gefälltes kristallines Zinksulfid, also Blende, durch Belichten in Zinkchlorid oder Sulfatlösung grau färben, wos nach auch die Blende lichtempfindlich wäre. An weiteren Untersuchungen sei noch auf die von I. B. Orr<sup>14)</sup>, W. Ostwald<sup>15)</sup>, Tomaschek<sup>16)</sup>, Loeb u. Schmiedeskamp<sup>17)</sup> und Maß u. Kempf<sup>18)</sup> hingewiesen. Das ist im wesentlichen der Stand der Forschung, soweit er der Literatur zu entnehmen ist. Darüber hinaus teilten uns die Herren Dr. Haager, Leverkusen, und Dr. Lins, Sachtleben A. G., mit, daß auch Blende und frisch gefälltes Zinksulfid in reinem Wasser in gewisser Hinsicht lichtempfindlich seien. Dies können wir, wie gleich vorausgeschickt sei, bestätigen und noch erweitern, nachdem wir unsere Versuche entsprechend ausgedehnt haben. Da alle diese Angaben, wie aus dem Dargelegten hervorgeht, hauptsächlich qualitativer Natur sind, setzen wir uns als Ziel, in möglichst quantitativer Weise das Verhältnis der einzelnen Reaktionsprodukte zu ermitteln, um so einen Einblick in die einzelnen Schritte der auf den ersten Vorgang folgenden Reaktionen zu bekommen. Die ersten Versuche ermöglichen uns die Aufstellung einer Arbeitshypothese, mit deren Hilfe wir in großen Zügen die sich abspielenden Vorgänge zu beschreiben vermochten. Durch weitere Versuche bemühten wir uns dann, diese Hypothese soweit als möglich zu erhärten. Die Besprechung unserer Versuche, die nun folgt, soll zeigen, inwieweit uns das gelungen ist.

### Versuchsteil.

Im vorangegangenen wurde gezeigt, daß schon geringe Beimengungen die Eigenschaften des Zinksulfids erheblich verändern. Die Präparate müssen also in bezug auf Reinheit und Kristallstruktur wohldefiniert sein. Es seien deshalb einige Angaben über ihre Darstellung den eigentlichen Versuchen vorangestellt. Zinksulfat (Kahlbaum p. a.) wurde in mehrfach destilliertem Wasser gelöst und nach der Vorschrift von I. Einig<sup>19)</sup> mit Natriumhypochlorit und Natriumsulfid (Kahlbaum p. a.) durch Vorfällen von Schwermetallen befreit. Dann wurde Schwefelwasserstoff (aus Natriumsulfid und Salzsäure, beides Kahlbaum p. a.) bis zur Sättigung bei Zimmertemperatur eingeleitet und im verschlossenen Gefäß 10 h auf 60° bis 70° erwärmt. Der nun leicht filtrierbare Niederschlag wurde sorgfältig gewaschen und rasch im Vakuum getrocknet. Das Glühen wurde in einem Rohr aus Pythagorasmasse vorgenommen, durch das ein sauerstofffreier Stickstoffstrom geleitet wurde. Das Rohr wurde in einem Silitofen 1 h auf 1150° bei der Herstellung von Würtzit oder zur Gewinnung reiner Blende 8 h auf 600° bis 650° erhitzt. Die Abkühlungsgeschwindigkeit war die des Silitofens. Die so erhaltenen Präparate waren rein weiß und enthielten weder Oxyd noch Sulfat. Die Ergebnisse mit diesen Präparaten waren gut reproduzierbar, obwohl die einzelnen Präparate in bezug auf Phosphorescenz nicht untereinander gleich waren.

Die Belichtung der Präparate wurde in der nachstehend (S. 824) gezeichneten Apparatur vorgenommen. Das Präparat (meist 400 mg) wurde mit 20 cm<sup>3</sup> reinstem Wasser in der Schüttelente A von unten mit einer Quarz-Quecksilber-Lampe belichtet, die mit 40 V und 3,5 A brannte. Die Quarz-Glasverbindungsschliffe waren nur von außen mit Picein gedichtet. Alle Gummiverbindungen

<sup>12)</sup> R. Steinau, Chemiker-Ztg. **45**, 741 [1921].

<sup>13)</sup> H. B. Weiser u. A. D. Garrison, J. physik. Chem. **31**, 1237 [1927].

<sup>14)</sup> I. B. Orr, Chem. News **44**, 12 [1881].

<sup>15)</sup> W. Ostwald, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **11**, 949 [1905].

<sup>16)</sup> Tomaschek, Ann. Physik (4) **65**, 195 [1921].

<sup>17)</sup> Loeb u. Schmiedeskamp, Proc. Nat. Akad. Sci. U. S. A. **7**, 202 [1921]; (Chem. Ztrbl. **1922**, 847).

<sup>18)</sup> E. Maß u. R. Kempf, diese Ztschr. **35**, 609 [1922]; **36**, 295 [1923].

<sup>19)</sup> I. Einig, Chemiker-Ztg. **56**, 186 [1922].

waren dadurch vermieden, daß die Schwingungen der Ente durch eine Glasfeder F aufgenommen wurden, die die Ente mit der Gasbürette B verband. Der Kühler K erwies sich als nötig, um zu verhindern, daß bei den langen Belichtungszeiten Wasser nach F destillierte. Vor Beginn eines Versuches wurde durch  $H_1$  sauerstofffreier Wasserstoff und bei gewissen Versuchen reiner Sauerstoff eingeleitet, wobei die in dem Wasser der Ente gelöste Luft durch Kochen ausgetrieben wurde. Dann wurde bei S abgeschmolzen, das Anfangsvolumen des in der Bürette abgesperrten Gases gemessen und mit der Belichtung begonnen, nachdem die Lampe in eine bestimmte Entfernung (4 mm) von der Ente gebracht worden war. Die Belichtungsdauer betrug meistens 8 h. Die Schwingungen der Ente waren nur so groß, daß gerade eine gute Durchmischung gewährleistet war. Für Konstanz der Schwingungen war gesorgt. Durch die Strahlung der Lampe stieg die Temperatur der Ente auf etwa 60°, bei welcher Temperatur alle Versuche ausgeführt wurden. Nur zur Ablesung des Gasvolumens wurde auf eine genau definierte Temperatur gekühlt, um die notwendigen Korrekturen anbringen zu können. Zu den qualitativen Versuchen wurden auch

andere Quarzgefäß, wie sie gerade vorhanden waren, verwendet. Die Analysenmethoden, nach denen das Belichtungsprodukt untersucht wurde, werden im Anschluß an die Ergebnisse beschrieben.

### I. Würzit.

#### Qualitative Versuche.

Würzit mit Wasser in Wasserstoffatmosphäre. Nach der Belichtung wurde gefunden:  $Zn^{++}$ ,  $SO_4^{--}$ , Zn, S,  $H_2$ . Die Lösung war neutral und das  $ZnS$  schwarz. In Sauerstoffatmosphäre wurde unter sonst gleichen Bedingungen gefunden:  $Zn^{++}$ ,  $SO_4^{--}$ , starker  $O_2$ -Verbrauch.  $ZnS$  war weiß geblieben.

Polythionat, Sulfit u. dgl. konnte in keinem Falle nachgewiesen werden, und das ist im Hinblick auf die Lichtempfindlichkeit dieser Verbindungen auch nicht verwunderlich. Der Nachweis von Schwefel geschah durch Extraktion mit  $CS_2$  oder Sublimation im Hochvakuum, der der übrigen Produkte nach den üblichen Methoden. Bei Belichtung in Cadmiumsalzlösungen färbte sich der Würzit durch Abscheidung von Cadmiumsulfid gelbgrau, was ohne Belichtung unter gleichen Bedingungen auch nicht bei längerem Kochen eintritt. Schon diese Beobachtungen lassen gewisse Schlüsse auf den Reaktionsverlauf zu, die aber erst im Anschluß an die quantitativen Versuche besprochen werden sollen.

#### Qualitative Versuche.

Nr.	Würzit	t	Reaktionsprodukte					
			Lösung		Rückstand		Wasserstoff	
			Zn <sup>++</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	Zn	SO <sub>4</sub>	S	gef. ber. I gef. ber. II gef. ber.
1	4,12 . . . . .	27	0,26	0,23	0,29	0,04	0,26	— — — — —
2	4,12 . . . . .	12	0,22	0,22	0,21	0,03	0,13 0,86	1,00 0,11 0,18
3	4,12 . . . . .	8	0,13	0,13	0,19	0,01	— —	0,58 0,56 0,17 0,18
4	1,75 . . . . .	111	0,44	0,42	0,45	0,10	— —	2,53 2,61
5	0,77 . . . . .	72	0,20	0,21	0,22	0,05	— —	1,14 1,21 — —
6	4,12 + 2,93 ZnCl <sub>2</sub> . . . . .	8	—	0,10	0,32	0,04	— —	0,43 0,56 0,26 0,28
7	7,72 + 20 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> CO 40% . . . . .	8	0,05	0,02	0,00	0,00	— —	0,47 0,08 — —
8	7,72 . . . . .	8	0,08	0,07	0,17	0,00	— —	0,48 0,28 — —
9	7,72 . . . . .	8	0,10	0,12	0,18	0,00	— —	0,52 0,48 — —
10	7,72 + O <sub>2</sub> . . . . .	8	1,06	1,09	0,01	0,00	0,00	— — — — —
11	7,72 + O <sub>2</sub> . . . . .	8	1,08	1,09	0,00	0,00	0,00	— — — — —
12	7,72 + 2,93 ZnCl <sub>2</sub> . . . . .	8	0,10	0,09	0,35	0,01	0,18 0,53	0,40 — —
13	7,72 + 2,93 ZnCl <sub>2</sub> . . . . .	8	0,10	0,07	0,33	0,01	0,31 0,47	0,32 — —
14	7,72 + 5,13 NaCl . . . . .	8	0,10	0,09	0,25	0,02	— —	0,39 0,44 — —
15	600 mg Lithop. unecht . . . . .	8	0,07	0,05	0,15	0,02	0,10 0,39	0,28 — —
16	600 mg Lithop. echt . . . . .	8	0,06	0,05	0,05	0,00	0,00 0,27	0,20 — —

Bei allen Versuchen herrschten gleiche Belichtungs-, aber verschiedene chemische Bedingungen. Die Zahlen der einzelnen Spalten beziehen sich jeweils auf Millimole. Sie wurden auf folgende Weise gewonnen: Nach Beendigung eines Versuches wird zuerst der Wasserstoff gemessen (Wasserstoff I gef.), dann das Reaktionsprodukt filtriert. Der Rückstand wird mit Essigsäure (4%) ausgekocht, wobei sich nur das abgeschiedene Zink, nicht aber das Sulfid löst. Der dabei frei werdende Wasserstoff (Wasserstoff II gef.) wurde nicht in allen Fällen ermittelt. Er ist, wie die Tabelle zeigt, äquivalent dem abgeschiedenen Zink abzüglich dem im Rückstand befindlichen Sulfat (Wasserstoff II ber.). In beiden Filtraten werden Zink und Sulfat für sich bestimmt. Die gefundenen Werte sind in der 4. bis 7. Spalte aufgeführt. Die Bestimmung des Zinks erfolgte nach der bekannten „Oxin“-Methode von R. Berg durch Titration mit  $n/10$  Bromat. Die Bestimmung des Sulfats wurde nach der üblichen Methode vorgenommen. Der mit Essigsäure ausgekochte Rückstand wurde mit Brom-Salzsäure aufgeschlossen und Zink und Schwefel für sich bestimmt. Die Differenz beider Werte gibt den freien Schwefel, der unter S aufgeführt ist. Einmal wurde der Schwefel auch durch Sublimation im Vakuum zu bestimmen versucht (Versuch 12). Wir erhielten aber wegen unvermeidlicher Verluste zu kleine Werte.

Die Versuche 1—5, 8 und 9 zeigen die Ergebnisse der Photolyse in reinem Wasser und inerter Atmosphäre. In Lösung befinden sich Zink und Sulfat in stöchiometrischem Verhältnis, wie es auch die neutrale Reaktion der Lösung verlangt. Im Rückstand befindet sich neben elementarem Zink die entsprechende Menge Schwefel und etwas Sulfat wohl als basisches Salz. Wasserstoff wird i. allg. etwas mehr als 4 Mol auf 1 Mol Zinksulfat gefunden, wie die 9. und 10. Spalte zeigen. Die berechneten Werte sind der Einfachheit halber alle auf das gesamte Sulfat bezogen. Besonders deutlich wird dieses Mehr an Wasserstoff in den langdauernden Versuchen 4 und 5. Es dürfte seinen Grund in der Auflösung des feinverteilten Zinks in Wasser haben. Aus diesem Grunde ist eine Korrektur bei diesen beiden Versuchen angebracht worden, die diese Auflösung berücksichtigt. (0,35 bei Versuch 4 und 0,17 bei Versuch 5.) Wir hatten bei diesen Versuchen durch Erwärmen bzw. 5wöchiges Stehenlassen unter Luftabschluß in der Tat eine völlige Aufhellung erreicht. Das unter Zn angegebene Zink liegt deshalb hier nicht als Metall vor. Die Versuche 6, 12, 13, 14 zeigen, daß der Zusatz von Zink bzw. Natriumchlorid nur eine verstärkte Abscheidung von Zink und Schwefel zur Folge hat, wohingegen die Zinksulfatmenge ungeändert bleibt. Umgekehrt wirkt das Kobalt in der echten Lithopone. Zinksulfat wird auch hier in gleicher Menge gebildet wie in der unechten, aber die Zinkabscheidung geht auf den dritten Teil zurück und damit der Gesamtumsatz auf die Hälfte. Formalin verringert die Empfindlichkeit vielleicht wegen seiner eigenen Zersetzung, die eine erhebliche Gasentwicklung zur Folge hat, die wir auch beobachtet haben. Zusatz von Wasserstoff wirkt anders. Hier wird überhaupt praktisch nur Zinksulfat gebildet, und der Gesamtumsatz vervielfacht sich. Die Präparate 1—6 waren nur unmerklich phosphorescent, wohingegen die Präparate 7 bis 14 stark phosphorescieren, wohl wegen eines geringen Kupfergehaltes. Ein Einfluß dieses Metalls ist nicht zu erkennen. Wohl aber zeigt sich bei den beiden technischen Lithoponepräparaten 15 und 16 die außerordentliche Wirkung des kleinen Kobaltzusatzes in der echten Lithopone, die die Zinkabscheidung auf einen so geringen Betrag herabsetzt, daß sie sich praktisch nicht mehr als Verfärbung äußern kann, da sie durch die Aufhellungsreaktionen überholt wird.

## II. Blende.

## Qualitative Versuche.

Belichtete Stoffe	Reaktionsprodukte
Bl. + $H_2O (N_2)$	$Zn^{++}, SO_4^{--}, H_2$
Bl. + $H_2O (O_2)$	$Zn^{++}, SO_4^{--}, O_2$ -Verbrauch
Bl. + 2n $ZnCl_2$	Zn Graufärbung
Bl. + 2n $ZnSO_4$	Zn Graufärbung
Bl. + 2n $CdSO_4$	Schwarzfärbung, die nach einigen Tagen in Gelb übergeht (ohne Bel. kein $CdS$ ).
Bl. + 2n $NaCl$	Graufärbung.

## Quantitative Versuche.

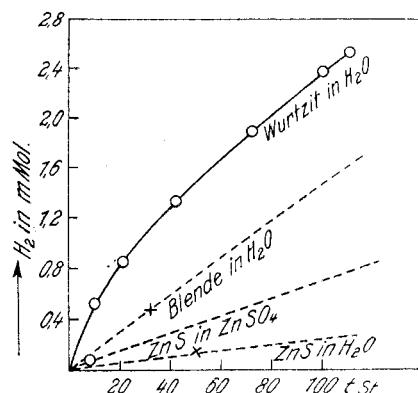
Nr.	Blende	t	Reaktionsprodukte					$O_2$ -Verbrauch	gef.	ber.
			$Zn^{++}$ in Lösung	$SO_4^{--}$	Zn im Rückstand	$SO_4^{--}$	$H_2$			
1	2,06	26,5	0,05	0,07	0,02	0,0	0,24	0,28		
2	2,06	34	0,11	0,13	0,02	0,0	0,48	0,52		
3	2,06	8	0,017	0,018	0,013	0,0	0,06	0,07		
4	2,06+									
5	2,75 $ZnCl_2$	8	—	0,008	0,06	0,0	0,0	0,03		
6	2,06+ $O_2$	8	0,026	0,024	0,023	0,0	0,07	0,10		
7	2,06+ $O_2$	8	0,21	0,23	0,0	0,0			0,47	0,46
			0,22	0,23	0,0	0,0				

Die Werte dieser Tabelle wurden in gleicher Weise wie die der ersten gewonnen. In Versuch 7 haben wir einmal den Sauerstoffverbrauch in gleicher Weise wie sonst die Wasserstoffentwicklung gemessen. Er beträgt gerade das Doppelte des gebildeten Zinksulfats.

Diese qualitativen und quantitativen Versuche mit Blende und die weiter unten zu besprechenden qualitativen Versuche mit gefälltem ungeglühtem ZnS bestätigen vollauf die Angaben von Haager einerseits und Lins andererseits, daß sowohl Blende wie ungeglühtes ZnS, wenn auch wesentlich geringer, so doch immerhin deutlich lichtempfindlich sind. Sie bilden allerdings nur Zinksulfat, und die berechnete Menge Wasserstoff und bleiben fast rein weiß bei der Belichtung. Die manchmal beobachtbaren Verfärbungen waren kaum merkbar, wie ja auch die geringen Zn-Mengen, die sich fanden, deutlich machen. Schwefel wurde nicht gefunden, er wurde wohl zu  $SO_4^{--}$  oxydiert, wie der etwas zu hohe Wert gegenüber  $Zn^{++}$  zeigt. Die Lösungen reagierten schwach sauer. Die Wirkung zugesetzter Elektrolyte ist etwas anders als bei Würzit. Sie bewirkten eine Erhöhung der Lichtempfindlichkeit außer beim  $ZnCl_2$ , wo nur Zn-Abscheidung, aber keine oder nur sehr geringe  $SO_4^{--}$ -Bildung eintrat.

## III. Ungeglühtes ZnS.

Hier wurden nur qualitative Versuche angestellt. Das Sulfid wurde durch Fällung von  $ZnSO_4$  mit  $Na_2S$  und oft wiederholtes Dekantieren mit Wasser gewonnen. Bei der Belichtung in Zinksulfatlösung konnte keine Verfärbung, aber eine deut-



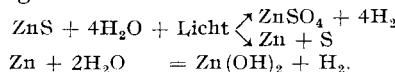
liche Wasserstoffentwicklung beobachtet werden ( $1,5 \text{ cm}^3$  in 8 h). In reinem Wasser gab es 2,06 Mol nach 50 h erst 0,16 Mol  $H_2$  und geringe Mengen  $SO_4^{--}$  und Zn, die aber größer waren, als daß sie durch Okklusion von Schwefel hätten erklären können. Unter Einwirkung von Sauerstoff und Licht löste sich das ZnS nach längerer Zeit ganz auf. Ungeglühtes ZnS ist also ebenso wie Blende, wenn auch noch geringer, lichtempfindlich.

Zur Wasserstoffentwicklung ist noch folgendes zu bemerken. Wir haben sie bei einigen Versuchen in Abhängigkeit von der Zeit beim Würzit verfolgt. Bei Blende und gefälltem Zinksulfid können nur Anfangs- und Endwert wegen des absolut kleinen Betrages angegeben werden. Die Ergebnisse sind in der untenstehenden Abbildung wiedergegeben, um die verschiedene Empfindlichkeit von Blende, Würzit und gefälltem ZnS vor Augen zu führen.

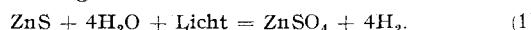
## Diskussion der Versuchsergebnisse.

Das photochemische Verhalten des Zinksulfids läßt sich also folgendermaßen beschreiben:

Die hexagonale Form des Würzits reagiert nach der Bruttogleichung

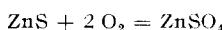


Die reguläre Blende ist um eine Größenordnung unempfindlicher als der Würzit und setzt sich im wesentlichen um nach der Gleichung



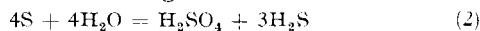
Das ungeglühte gefällte ZnS reagiert ebenso, aber noch etwa 4 mal langsamer.

Bei Anwesenheit von genügend Sauerstoff geben alle Formen nur Zinksulfat nach der Bruttogleichung



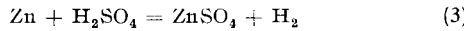
(Vers. 7, Tabelle II), und zwar wird dann der Würzit 4 mal, die Blende etwa 7 mal so rasch umgesetzt. Elektrolyte ( $NaCl$ ,  $ZnCl_2$ ,  $ZnSO_4$ ,  $CdSO_4$ ) erhöhen die Lichtempfindlichkeit. Beim Würzit drückt sich das nur in einer vermehrten Abscheidung von Zn und S aus, die  $ZnSO_4$ -Menge bleibt ungeändert. Auch Blende verhält sich außer in Gegenwart von  $NaCl$  ähnlich. Ungeglühtes ZnS wird durch Zinksulfat nicht schwärzungsfähig wohl deshalb, weil die Lichtempfindlichkeit überhaupt zu gering ist und die Aufhellung zu rasch vor sich geht. Wirkung von Cu-Spuren ist nicht zu beobachten, dagegen wirkt das Kobalt in der echten Lithopone so, daß zwar die Bildung von  $ZnSO_4$  ungeändert bleibt, dagegen die Abscheidung von Zn auf  $\frac{1}{3}$  zurückgeht.

Mit diesen Erkenntnissen läßt sich das Verhalten des Zinksulfids im Licht in hemischer Hinsicht beschreiben. Es ist festgestellt, welche Bruttoreaktionen ablaufen und wie sich die einzelnen Formen des Zinksulfids in ihrem Verhalten unter variierenden Bedingungen unterscheiden. Offen steht noch, wie schon eingangs ausgeführt, die Frage des photochemischen Primärprozesses und die Ursache des unterschiedlichen Verhaltens der verschiedenen Modifikationen des Zinksulfids. Wir hatten uns vor längerer Zeit als Arbeitshypothese eine Vorstellung gebildet, die nur die Sekundärreaktionen umfassen sollte und über den Primärprozeß nur so viel aussagte, als bei ihm eine Dissoziation in Zink und Schwefel auftreten soll, wie sie schon von Lenard und anderen angenommen wurde. Erst im Anschluß an diesen Vorgang setzt die Rolle des Wassers mit einer Reaktion des Schwefels im statu nascendi ein, die im Endeffekt nach der Gleichung



eine Hydrolyse des Schwefels ergibt. Selbstverständlich ist diese Gleichung das Ergebnis einer Reihe von Teilprozessen, von denen einige vielleicht auch noch photochemisch beeinflußt sind. Die Teilprozesse hier einzeln zu besprechen, würde den Rahmen dieser Abhandlung weit überschreiten. Realisieren läßt sich diese Gleichung aber durchaus, und ihre Annahme hat somit nichts Gezwungenes.

Damit aber ergibt sich nunmehr als nächster Vorgang die Reaktion zwischen der so gebildeten Schwefelsäure und dem Zink nach



und die Bildung von einem Mol Wasserstoff findet seine

Deutung. Das so gebildete  $ZnSO_4$  wird aber sofort von dem anwesenden  $H_2S$  weggefangen nach



Dieser Vorgang wiederholt sich mehrmals, bis alle  $3H_2S$  verschwunden sind. Somit werden dann tatsächlich auf 1  $ZnSO_4$  4  $H_2$  gebildet, wie es auch das Experiment in allen Fällen ergibt. Das so gebildete  $ZnS$  ist aber nun nicht der sehr empfindliche Würtzit, sondern frisch gefälltes Zinksulfid bzw. Blende, die, wie unsere Versuche zeigen, um eine Größenordnung weniger empfindlich ist. Wäre die Blende ganz unempfindlich, so ließe sich durch eine erschöpfende Belichtung, die zum Verbrauch allen Würtzits führt, die Richtigkeit der Hypothese einfach dadurch prüfen, daß am Schluß auf 1 angewendetes Mol Würtzit 1  $H_2$  gebildet werden müßte und sich 3 Mol  $ZnS$  im Rückstand als Blende wiederfinden müßten. Da nun aber das frisch gefällte Sulfid seinerseits besonders in  $ZnSO_4$  etwas lichtempfindlich ist, wird dieser Wert, wie die Versuche 4 und 5 zeigen, überschritten. Der Nachweis der Blende auf röntgenographischem Wege, der unsere Anschauung stützen würde, ist gleichfalls nicht möglich, da wohl eine kleine Menge Würtzit in viel Blende nachweisbar ist, nicht aber umgekehrt. Eine Abschätzung der Mengenverhältnisse, die nach unserer Hypothese vorliegen, zeigt, daß ein negativer Ausfall des röntgenographischen Nachweises unsere Hypothese nicht widerlegt. Eine Untersuchung unserer Präparate, für die wir Herrn Prof. Hertel, Bonn, zu großem Dank verpflichtet sind, ließ demgemäß keine Blende in den belichteten Präparaten erkennen. Nun erhält man zwar bei der Belichtung von Würtzit in Gegenwart von Cd-Salzen eine Fällung von  $CdS$ , die natürlich nach unserer Hypothese durch ein Herausfangen von  $H_2S$  zu deuten ist. Wir möchten diese Reaktion aber nicht als zwingenden Beweis ansehen,

da es ja nicht undenkbar ist, daß sie auch durch eine direkte Umsetzung unter dem Einfluß des Lichts zustande gekommen sein könnte.

Die Schwärzung kommt dann durch einen unvollständigen Verlauf von Gleichung 2 zustande, und das fordert das Auftreten der gleichen Menge Schwefel wie Zink, wie es die Versuche zeigen. Die Aufhellung in inerter Atmosphäre wird durch die schon geschilderte Lösung von Zink in Wasser bewirkt. In Sauerstoffatmosphäre kommen noch Oxydationsreaktionen des Zinks und des Schwefels hinzu, die einen vergrößerten Umsatz zur Folge haben unter ausschließlicher Bildung von Zinksulfat.

Damit können wir in großen Zügen die Vorgänge bei der Photolyse des Zinksulfids beschreiben. Wir möchten keineswegs unsere Arbeitshypothese mit dem Anspruch auf eine endgültige Klärung des Vorganges wiedergeben, zumal ja auch das verschiedene Verhalten von Blende und Würtzit durch sie nicht wiedergegeben wird. Wir glauben aber denjenigen Teil des Problems, der dem Chemiker und seinen Methoden zugänglich ist, durch die quantitative Untersuchung der Reaktion einigermaßen erhellt zu haben. Das letzte Wort in dieser Angelegenheit zu sprechen, wird aber wohl dem Physiker vorbehalten bleiben müssen.

Wir möchten an dieser Stelle nicht versäumen, allen denen, die unsere Untersuchung förderten, unseren wärmsten Dank auszusprechen: Herrn Direktor Dr. Kühne, Leverkusen, der die Anregung dazu gab und uns einige technische Lithoponeproben zur Verfügung stellte, sowie Herrn Prof. R. Schwarz, der sie durch sein ständiges lebhaftes Interesse förderte, endlich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die uns durch Gewährung von Mitteln unterstützte.

[A. 102.]

## Nebelbildung durch Intaktverschweilen organischer Stoffe.

Von Dr. H. STOLTZENBERG,

Chem. Fabrik Dr. H. Stoltzenberg, Hamburg.

(Eingeg. 6. Juni 1936.)

Unter „Intaktverschweilen“ versteht man das Vergasen oder Verdampfen von Stoffen aus einem Gemisch, in dem sich die Heizquelle in unmittelbarer Berührung mit dem zu verdampfenden Stoff befindet. Meist werden die Stoffe in Form feinstes Pulver gemischt, in mehr oder weniger gepreßte Form gebracht und entzündet. Hierbei verbrennen die leicht oxydierbaren Stoffe mit einem Oxydationsmittel zuerst und verjagen die in ihrer Nähe lagenden schwerer oxydierbaren Teilchen der zu verschwelenden Stoffe durch die aus ihnen bei der Verbrennung entstehenden heißen Gase.

Versuche von britischen und amerikanischen Erfindern sind in dem Aufsatz von Arthur B. Ray „Production of coloured smoke signals“<sup>1)</sup> beschrieben.

Die Versuche des Verfassers zur Verbesserung der bestehenden Methoden zielten auf größere Schonung der zu vergasenden Stoffe, Vergrößerung des Volumens der entstehenden Nebelwolke und Abdämpfen der Verbrennungsgefahr, sowie Aufstellung einer Theorie des Verschwelungsvorgangs. Diese Untersuchungen ermöglichen die Ausbildung von Einheitsgeräten für die Erzeugung der Nebel sowie vereinfachte Handhabung.

Geprüft wurden zunächst die verschiedenen Oxydationsmittel (Oxydatoren), die den sauerstoffabgebenden Teil des Heizbettes bilden können. Als geeignet hierfür erwiesen sich in erster Linie Kaliumchlorat, Kaliumbichromat und Mangansuperoxyd. Es wurden auch andere Oxydationsmittel geprüft, wie z. B. Kaliumperchlorat, das sich

aber i. allg. als etwas zu träge erwies, und Kaliumpermanganat, das andererseits zu labil war und in manchen Fällen bereits beim Aufbewahren im Kontakt mit oxydablen Körpern reduziert wurde.

Als verbrennbare Stoffe (Oxydanden) kommen in Frage Metallpulver, Stärke- und Zuckerarten, Holzschliffpulver (evtl. geröstet), Harze und Wachse. Für die Praxis genügen meist Milchzucker und Kopal.

Die Mischung von Oxydator und Oxydand ergibt das Schwelbett, dem nunmehr zum Zwecke der Auflockerung, d. h. um den Gasen einen freien Abzug zu gewähren und die Verbrennungstemperatur herabzusetzen, inerte, lockere Pulver, wie Kieselgur, Bimspulver usw. zugemischt werden. (Distanzierungsmittel.)

Wird diesem Heizbett der zu vergasende Stoff (Farbstoff, Reizstoffe usw.) zugesetzt, so wird er zwar bisweilen in brauchbarer Weise verdampft. Aber es kommt häufig vor, daß er am glimmenden Rand entzündet wird. Deshalb benötigen die Sätze noch des Dämpfungsmittels. Hierfür erwiesen sich als geeignet Ammoniumoxalat, Oxalsäure, Harnstoff, Harnstoffoxalat und Ammoniumcarbonat, also Stoffe, die durch Hitze leicht zersetzt werden und dabei Kohlendioxyd, Stickstoff und Wasserdampf in großer Menge ausstoßen. Erst mit Hilfe dieser inerten Gasströme können empfindliche Stoffe aus dem Schwellbett herausgeblasen werden, ohne Schaden zu leiden. Durch die Erhöhung der Gasmenge wird das Volumen des heiß auszublasenden Stoffes vergrößert und ein völliges Herausblasen gewährleistet.

<sup>1)</sup> Ind. Engng. Chem. 18, 10 [1926]; s. auch Franz. Pat. 551708.