

Einige neue Fluorophore vom Schichtengittertypus und ihre Eigenschaften*)

Von Privatdozent Dr.-Ing. ARTUR KUTZELNIGG

Technologisches Institut der Hochschule für Welthandel, Wien

Eingeg. 19. April 1937

Vor einiger Zeit wurde in dieser Zeitschrift über neue Fluorophore berichtet¹⁾, die dadurch gekennzeichnet sind, daß ihre Bestandteile im Schichtengittertypus kristallisieren. Im folgenden soll über weitere Ergebnisse auf diesem Gebiete berichtet werden.

1.

Die bisher untersuchten Gemische aus zwei Halogeniden sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

	MnCl ₂ , MnBr ₂ , MnJ ₂	PbJ ₂	HgJ ₂
CdJ ₂	lebhaft rot	hellgelb	schwach kreß
CdBr ₂	rot	---	schwach kreß
CdCl ₂	schwach rot	---	---
ZnJ ₂	hellgrün	---	---
ZnCl ₂	grün	---	---
CaJ ₂	hellkreß	---	---

Als neu hervorzuheben sind vor allem die grüne Fluoreszenz des Manganchlorids in Zinkjodid und seine kresse Fluoreszenz in Calciumjodid; Manganchlorid kann ferner durch das Bromid und Jodid ersetzt werden, Bleijodid kann nur in Cadmiumjodid, Quecksilberjodid nur in Cadmiumjodid und Cadmiumbromid leuchtfähig eingebaut werden.

Mit einigen weiteren, in der Tabelle nicht angeführten Salzen, wie Nickel- und Kobaltbromid, Antimon- und Wismutjodid, konnten leuchtfähige Systeme überhaupt nicht erhalten werden. Hier besteht noch die Möglichkeit, daß andere als die vom Schwarzglasfilter durchgelassenen Wellenlängen erregend wirken könnten, wie das bei *Lenard-Phosphoren* vielfach der Fall ist²⁾. In der Wahl der Welle 366 mμ liegt ja eine gewisse Willkür, ebenso wie in der Beobachtung bei Zimmertemperatur.

2.

Bei der Erregung mit Röntgenstrahlen ergaben sich bemerkenswerte Unterschiede gegenüber der UV-Erregung insofern, als das bleijodidhaltige Cadmiumjodid verhältnismäßig hell fluoresciert, das Manganchlorid enthaltende dagegen kaum merklich.

3.

Tabelle 2 enthält das Ergebnis der von Frau Dr. *Karlik* im Radiuminstitut der Wiener Akademie der Wissenschaften in dankenswerter Weise durchgeführten spektrographischen Untersuchung.

Tabelle 2.

Nr.	Grundsubstanz	Aktivator	Menge des Aktivators	Wellenlängen in Å
1	CdJ ₂	PbJ ₂	2,5 %	6350—5100
2	CdJ ₂	PbJ ₂	5 %	6350—5250
3	CdJ ₂	PbJ ₂	10 %	6370—5750
4	CdJ ₂	MnCl ₂	5 %	6300—6200 (Max.), schwächer bis 6000
5	ZnJ ₂	MnCl ₂	5 %	5700—5270

*) Vorgetragen in der Fachgruppe für anorganische Chemie auf der 49. Hauptversammlung des VDCh. in München am 10. Juli 1936. (Etwas erweitert.)

¹⁾ A. Kutznigg, diese Ztschr. 49, 267 [1936].

²⁾ Vgl. z. B. W. Schröder, Diss. Berlin 1928.

4.

Bezüglich der Art des Einbaues der aktivierenden Salze liegt es nahe, an Mischkristallbildung zu denken. Das Zustandsschaubild liegt für die Systeme Cadmiumchlorid—Manganchlorid³⁾ und Cadmiumjodid—Quecksilberjodid⁴⁾ vor. Für beide Systeme ist tatsächlich eine lückenlose Reihe von Mischkristallen nachgewiesen. Für die anderen Systeme steht die Untersuchung noch aus.

Cadmiumchlorid und Manganchlorid gehören dem Strukturtyp C₁₀ (Cadmiumchloridtyp) an und bilden ein rhomboedrisches Schichtengitter. — Cadmiumjodid kristallisiert im hexagonalen Schichtengitter des C₃- (Cadmiumjodid-) Typs, das rote Quecksilber-2-jodid besitzt dagegen ein tetragonales Schichtengitter (C₁₃-Typ)⁵⁾. Die vollständige Mischbarkeit dieser Salze, wie sie von *Sandonnini* festgestellt wurde, ist daher bemerkenswert.

5.

Da eine Verbindung Cd₂PbJ₆ bekannt ist⁶⁾, die von *Mosnier*⁷⁾ auf dem Lösungswege hergestellt wurde⁸⁾, war zu untersuchen, ob das Lumineszenzvermögen des Systems CdJ₂—PbJ₂ etwa auf der Bildung einer solchen Komplexverbindung beruht. *Mosnier* beschreibt das Cd₂PbJ₆ als in weißen Blättchen kristallisierend, die gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich sind. Schmilzt man die stöchiometrischen Mengen der Jodide (die Verbindung enthält 38,6% PbJ₂) zusammen, so erhält man ein gelbes Produkt, das nur schwach fluoresciert, während man mit nur 2,5—5% PbJ₂ sehr hell leuchtende Präparate erhält. Da diese außerdem gegen Feuchtigkeit nicht empfindlich sind, kann ihr Lumineszenzvermögen nicht auf einem Gehalt an der genannten Komplexverbindung beruhen.

6.

Die Fluoreszenzintensität der Schichtengitterfluorophore ist von der Temperatur stark abhängig. Die rote Mangan-, nicht aber die gelbe Bleifluoreszenz verschwindet, wenn man die Präparate mit flüssiger Luft kühlt. Umgekehrt ist die rote Fluoreszenz noch bei 200° deutlich, während die gelbe bei dieser Temperatur kaum mehr wahrnehmbar ist. Wenn man Cadmiumjodid zugleich mit Bleijodid und mit Manganchlorid aktiviert, so kann man durch Erwärmen des Präparates die rote und durch Kühlen die gelbe Fluoreszenz hervortreten lassen.

Kühlt man das nur mit Manganchlorid aktivierte Cadmiumjodid mit flüssiger Luft, so tritt an Stelle der roten eine hell grünlich-gelbe Fluoreszenz auf. Das gleiche Verhalten zeigt aber auch das zusatzfreie Cadmiumjodid. In diesem Falle beobachtet man überdies beim langsamen Anwärmen auf Zimmertemperatur einen interessanten Farbwandel. Violettrosa, weiß und kreß treten nacheinander an

³⁾ C. Sandonnini u. G. Scarpa, Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [5] 20 II, 62 [1911].

⁴⁾ C. Sandonnini, ebenda [5] 21 I, 210 [1912]. — L. Losana, Gazz. chim. ital. 56, 321 [1926].

⁵⁾ Eine Übersicht über die Kristallstruktur der Halogenide enthält *Gmelins Handbuch*, 8. Aufl., Syst.-Nr. 6, S. 192 (Chloride), Syst.-Nr. 7, S. 256 (Bromide), Syst.-Nr. 8, S. 373 (Jodide).

⁶⁾ Den Hinweis darauf verdanke ich Herrn Prof. E. Tiede, Berlin.

⁷⁾ A. Mosnier, Ann. Chim. Phys. [7] 12, 404 [1897].

⁸⁾ Die von mir früher geäußerte Vermutung, die Löslichkeit des Bleijodids betreffend, trifft demnach nicht zu.

ein und demselben Kristall, an verschiedenen Kristallen sogar nebeneinander, auf. Bei Zimmertemperatur ist die Fluoreszenz des Cadmiumjodides sehr schwach; man kann aber immerhin noch kreß neben grau erscheinenden Kristallen unterscheiden. Man könnte geneigt sein, diese Erscheinung auf Verunreinigungen zurückzuführen. Aber auch wiederholt umkristallisiertes Cadmiumjodid zeigt dasselbe Verhalten. Ferner hat *Kunau*⁹⁾ nachgewiesen, daß sorgfältig gereinigtes Cadmiumjodid durch Röntgen- und Kathodenstrahlen zur Fluoreszenz angeregt werden kann¹⁰⁾. (Kathodofluoreszenz des Cadmiumjodides sowie des Cadmiumbromides und des Bleijodides beobachteten übrigens auch schon *Wiedemann* und *Schmidt*¹¹⁾.) Schließlich sei darauf hingewiesen, daß die Cadmium- und Zinkhalogenide auch in Dampfform fluorescieren¹²⁾.

Tieftemperaturfluoreszenz konnte ich ferner bei wasserfreiem Cadmiumbromid, Cadmiumchlorid, bei Bleijodid, Manganchlorid und Quecksilber-2-jodid beobachten. Das zuletzt genannte Salz leuchtet lebhaft scharlachrot, auch das Manganchlorid rot, das Bleijodid kreß, das Cadmiumbromid und -chlorid verhalten sich ähnlich wie das Jodid. Namentlich die Tieftemperaturfluoreszenz des Quecksilberjodides verdient weiteres Studium, zumal man sich von dem Elementarvorgang bei der Lichtabsorption bestimmte Vorstellungen machen kann¹³⁾.

7.

Da das Manganchlorid in Cadmiumjodid rote, in Zinkjodid aber grüne Fluoreszenz hervorruft, war es nahelegend, sein Verhalten in Mischungen der beiden Jodide zu untersuchen. Dabei ergab sich, daß der Einfluß des Zinkjodides stark überwiegt. Mischungen mit 0—4% Zinkjodid fluorescieren rein rot, in solchen mit 4—10% erscheinen,

⁹⁾ E. Kunau, Diss. Greifswald 1930.

¹⁰⁾ Den Hinweis auf diese Arbeit verdanke ich Herrn Prof. *Schleede*, Berlin.

¹¹⁾ E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Ann. Physik u. Chemie **56**, 201 [1895].

¹²⁾ E. Öser, Z. Physik **95**, 699 [1935].

¹³⁾ E. Lederle, Z. physik. Chem. Abt. B. **10**, 121 [1930].

wenn die Präparate langsam auskühlten, rote neben grün fluorescierenden Kristalliten; wurden sie aber abgeschreckt, so können sie rein grünlich-gelb fluorescieren, wie dies mit Mischungen, die mehr als 10% Zinkjodid enthalten, stets der Fall ist. Das Zustandsschaubild des Systems Cadmiumjodid—Zinkjodid lag noch nicht vor. Seine Ausarbeitung wurde daher in Angriff genommen. Die thermische Analyse ergab, daß die Verhältnisse verwickelter sind als sonst bei binären Salzgemischen. Es treten mehrere Arten von Mischkristallen auf. Die rote Fluoreszenz scheint an eine bestimmte Art der Mischkristalle gebunden zu sein.

Der Manganzusatz betrug bei den beschriebenen Versuchen nur 0,05%, war also so gering, daß das Manganchlorid in diesem Falle nur die Rolle eines Indicators spielt.

8.

Daß auch Hydroxydsysteme lumineszenzfähig sein können, zeigt das Verhalten des Minerals *Brucit*. Manganhaltiger *Brucit* fluoresciert hellblau. Durch Glühen wird sein Fluoreszenzvermögen zerstört. Sowohl Magnesium- als Manganhydroxyd, als solches liegt das Mangan im *Brucit* offenbar vor, wobei es durch den isomorphen Einbau vor Oxydation geschützt ist, kristallisieren in Schichtengittern des Cadmiumjodidtyps, die Oxyde dagegen andersartig.

9.

Die Frage, warum gerade die Schichtengitterstruktur das Auftreten der Fluoreszenz erleichtert, kann vielleicht mit dem Hinweis darauf beantwortet werden, daß wir es hier in gewissem Sinne mit einer energetischen Isolierung zu tun haben, die unter anderem auch von *Kautsky* bei seinen fluorescierenden Farbstoffadsorbaten (z. B. Trypaflavin an Silicagel¹⁴⁾) als wesentlich angesehen wird. Der blättchenförmige Habitus und die leichte Spaltbarkeit besagen ja nichts anderes, als daß zwischen den einzelnen Schichten nur eine geringe Wechselwirkung besteht. [A. 54.]

¹⁴⁾ H. Kautsky, K. Hirsch u. Baumeister, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2053 [1931].

Mikropräparative Methoden in der organischen Chemie

Von Prof. Dr. A. DADIEU und Dr.-Ing. H. KOPPER

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der T. H. Graz

Eingeg. 3. Mai 1937

I. Einleitung.

Seit etwa zwei Jahren werden im hiesigen Institut die Eigenschaften von Verbindungen des schweren Wasserstoffes studiert. Die Kostbarkeit des Ausgangsproduktes (schweres Wasser) bringt es mit sich, daß zur Herstellung, Trennung und Reinigung dieser Substanzen die üblichen Makromethoden kaum verwendet werden können. Es war daher nötig, eine Arbeitsweise zu benutzen bzw. zu entwickeln, die mit Mengen von der Größenordnung 0,5—1 cm³ für das Rohprodukt und etwa 0,05—0,2 cm³ für den reinen Stoff operiert.

Obwohl es nun eine hochentwickelte mikroanalytische Technik und auch einige Angaben in der Literatur¹⁾ über „Besondere Reaktionen und präparative Versuche“ in der organischen Chemie gibt, so ist doch über das präparative Arbeiten mit Mengen der obengenannten Größenordnung nur sehr wenig im Schrifttum zu finden. Die bisherigen mikropräparativen Versuche wurden meist von der analytischen Seite her unternommen; es handelte sich darum, die

¹⁾ Vgl. *Emich*: Mikrochem. Praktikum, II. Aufl., S. 108—122.

Bildung eines Stoffes nachzuweisen und ihn durch einige Reaktionen zu identifizieren. Was wir benötigten, war jedoch eine Arbeitstechnik, die es uns ermöglichte, schließlich einige Zehntelgramm der reinen Substanz zu irgendwelchen weiteren Untersuchungen zu gewinnen. Die Kenntnis einer solchen mikropräparativen Technik ist sicherlich auch von allgemeinem Interesse (man denke etwa an das Arbeiten mit extrem giftigen oder hochexplosiven Stoffen), und wir wollen daher im nachstehenden Referat über den derzeitigen Stand dieser Technik — wie er sich unter Berücksichtigung der wesentlichsten in der Literatur behandelten Methoden und nach unseren eigenen Erfahrungen darstellt — berichten.

II. Grundsätzliche Voraussetzungen.

Es ist klar, daß es sich in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle nicht um die Auffindung grundsätzlich neuer Methoden handeln wird, sondern fast ausschließlich um die Durchführung geläufiger Verfahren in entsprechend verkleinertem Maßstabe. Auch sind die Übergänge zur Makrotechnik begreiflicherweise fließend, und je nach den besonderen Umständen wird es nötig sein, den Maßstab mehr oder