

Kaltes Barytwasser liefert auffallender Weise eine sehr hellbräunliche, fast weisse Fällung, aus der beim Erwärmen unter Gasentwicklung gelbes Baryumchromat hervorgeht. Chlorbaryumlösung fällt in der Eiskälte einen dunkelrothvioletten Niederschlag, der unter Sauerstoffverlust bald grün und dann gelb wird; Bleiacetat giebt ganz ähnliche Reactionserscheinungen.

Relativ beständig ist das durch Silbernitrat unter Eiskühlung entstehende Silbersalz, das in der Durchsicht blau und im reflectirten Lichte ziegelroth erscheint.

In eiskaltem, absolutem Alkohol ist das primäre Ammoniumsalz schwer löslich mit violetter Farbe; setzt man verdünnte Schwefelsäure hinzu, so erhält man unter Gasentwicklung eine rein blaue Lösung; beim Erwärmen färbt sich diese grün, und es tritt der Geruch nach Aldehyd auf.

Aehnliche Reactionen liefert auch das früher von uns beschriebene, secundäre Ammoniumsalz, wie dies nach der Identität der zu Grunde liegenden Säure zu erwarten steht.

523. K. A. Hofmann und W. Ducca: Zur Kenntniss
der phosphorescirenden Stoffe.

[Mitth. aus dem chem. Labor. der kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 12. August 1904.)

Unter den phosphorescirenden Stoffen hat neuerdings die Sidotsche Blende hervorragende Bedeutung erlangt, weil sie unter der Einwirkung von Röntgen- und Becquerel-Strahlen hell aufleuchtet. Von Letzteren sind besonders die α -Strahlen wirksam, durch deren Auftreffen eine eigenthümlich intermittirende Lichtentwicklung: »das Scintilliren«¹⁾ verursacht wird, das nach Henri Becquerel²⁾ und Th. Tommasina³⁾ auf Triboluminescenz der von den Theilchen der α -Strahlen erschütterten Krystalle beruht.

Zur Darstellung geeigneter Blende hat zuerst Sidot⁴⁾ krystallisiertes Schwefelzink verschiedener Herkunft mehrere Stunden lang im Schwefeldioxydstrome geglüht, wobei allmählich phosphorescirende Krystallchen ansulimirten. Dieses umständliche und für Arbeiten im grösseren Maassstabe wenig geeignete Verfahren hat Charles Henry⁵⁾ wesentlich vereinfacht, indem er gefälltes Schwefelzink im Tiegel bis

¹⁾ Crookes, Chem. News, April 1903. ²⁾ Compt. rend. 137, 629.

³⁾ Compt. rend. 137, 745. ⁴⁾ Compt. rend. 63, 188 [1886].

⁵⁾ Compt. rend. 115, 505 [1892].

zur Weissglut erhitzte. Als Ausgangsmaterial diente hierbei die ammoniakalische Lösung von reinem Chlorzink, aus der durch nicht überschüssigen Schwefelwasserstoff das Sulfid abgeschieden wurde.

Ausdrücklich betont Henry, dass Beimengungen an anderen Stoffen: wie Mangan, Blei, Lithium, Thallium, Strontium, Wismuth und Alkalien die Phosphorescenz verhindern, ganz im Gegensatz zu den Erfahrungen, die andere Forscher¹⁾ an den leuchtenden Erdalkalisulfiden gemacht haben. Henry kommt zu dem Schlusse, dass Schwefelzink nur dann phosphorescirend wird, wenn es vollständig rein ist. Dem aber scheint auf den ersten Blick hin die Angabe²⁾ zu widersprechen, dass andere Salze des Zinks, wie Carbonat, Nitrat, Sulfat, Oxalat, auch Oxyd, bei sonst gleicher Behandlung sehr schwach oder garnicht phosphorescirende Präparate liefern, während man doch erwarten kann, dass Zinksulfat bei seiner ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit zumeist in reinem Zustande vorliegen wird als die im Handel käuflichen Sorten von Chlorzink.

Als wir nun versuchten, aus vielfach umkristallisiertem und nach den Resultaten der qualitativen und quantitativen Analyse völlig reinem Zinkammoniumsulfat nach der Methode von Henry brauchbare Blende zu gewinnen, fanden wir seine diesbezügliche Angabe bestätigt; denn unter 15 Präparaten dieser Herkunft war nicht eines zu finden, das nach intensiver Tagesbelichtung im Dunkeln deutlich phosphorescire; selbst intensive Becquerel-Strahlen vermochten nur schwaches Leuchten hervorzurufen.

Dagegen lieferte gewöhnliches käufliches Chlorzink des Handels³⁾ bei sorgfältiger Beachtung der von Henry gegebenen Vorschrift annähernd brauchbare Sulfide, die nach Tagesbelichtung oder unter der Einwirkung von Becquerel-Strahlen wenigstens deutlich sichtbar leuchteten, immerhin aber noch weit zurückstanden hinter den Proben, die wir von Duboscq in Paris oder von Buchler in Braunschweig bezogen hatten.

Die qualitative Analyse des von uns verwendeten Chlorzinkes ergab als Verunreinigungen geringe Mengen Blei, Nickel, Eisen, Calcium und Silicium, aber relativ viel Kalium, Natrium und Magnesium. Darauf gestützt, versuchten wir durch absichtliche Beimengung dieser Stoffe zu reinstem Zinkammoniumsulfat gut leuchtende Blende darzustellen und gelangten so schliesslich zu sehr befriedigenden Resultaten.

¹⁾ Lenard, Wied. Ann. 38, 90 [1889].

²⁾ Henry, loc. cit. S. 506 oben.

³⁾ Völlig reines, von Kahlbaum bezogenes Chlorzink gab eine nur schwach phosphorescirende Blende.

Für eine Blende von so stark gelbgrüner Phosphorescenz, dass sie auch das nicht ausgeruhte Auge am Tage sofort nach der Belichtung hell leuchten sieht, setzt man zu einer mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Lösung von 20 g reinstem Zinkammoniumsulfat, 5 g Kochsalz und 0.2—0.5 g krystallisiertem Magnesiumchlorid in 400 ccm destillirtem Wasser 100 ccm 8-prozentigen Ammoniakwassers, röhrt um und lässt die Mischung lose bedeckt 24 Stunden lang stehen; das klare Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das Sulfid auf einem Filter gesammelt und, ohne auszuwaschen¹⁾, sammelt diesem auf porösem Tonteller und zuletzt bei 100° getrocknet. Hierauf zerreibt man die harte Masse möglichst fein und glüht sie in einem bedeckten Porzellantiegel, der in einem weiteren Gefäß aus feuerfestem Material steht, während 30 Minuten in der vollen Hitze eines Perrot- oder Rössler'schen Gasofens.

Das Präparat ist fein krystallinisch, schwach gelblich gefärbt und durch Becquerel-Strahlen, Kathodenstrahlen, Bogenlicht, Auer-Licht und Tageslicht sehr stark erregbar. Die durch Letzteres hervorgerufene Phosphorescenz übertrifft an Intensität die Balmain'scher Masse bei weitem, ist aber nicht wie diese bläulich, sondern gelbgrün und erlischt viel schneller als die des genannten Kalkphosphors.

Erregend wirken besonders die durch violettes und vielleicht etwas weniger die durch blaues oder grünes Glas dringenden Sonnenstrahlen, während gelbes oder rothes Licht²⁾ selbst die frisch erregte und darum sehr kräftige Phosphorescenz fast augenblicklich beseitigen. Davon kann man Gebrauch machen, wenn es gilt, das für feinere Versuche mit radioaktiven Stoffen sehr störende Nachleuchten rasch zu beseitigen. Es genügt, das Präparat unter rothem Signalglas 1 Secunde lang dem directen Sonnenlichte auszusetzen, um vollkommenes Entleuchten zu bewirken.

Bringt man danach eine stark α -active Substanz, wie z. B. ein mit radioaktivem Chlorblei inducirtes Silberblech³⁾, an die Blende, so leuchtet diese (unter starkem Flimmern) weithin im Dunkeln sichtbar.

Verwendet man bei der Darstellung anstatt Kochsalz und Chlor-magnesium die entsprechenden Mengen reines Magnesiumsulfat und reines Chlorkalium, so ist der Effect noch günstig, während weder reines Alkalichlorid noch reines Magnesiumsalz für sich allein als Zusatz genügen.

¹⁾ Völlig ausgewaschene Niederschläge lieferten schwach leuchtende Präparate.

²⁾ Hierüber siehe besonders: Albert Dahms, Erscheinungen der Phosphorescenz. Ann. d. Physik 13, 425 [1904].

³⁾ Hofmann und Wölfl, diese Berichte 36, 1044 [1903].

Es kann nicht auffallen, dass die kleinen, beim Abfiltriren des gefällten Schwefelzinks noch anhaftenden Mengen Alkalichlorid günstig wirken, da man weiss¹⁾, dass auch die Erdalkalisulfide, z. B. die Balmain'sche Masse, nur bei Gegenwart von etwas Alkalosalz gegen Tageslicht empfindlich werden; vielleicht wird durch solche Beimengung die Krystallisation des Sulfides in der Weissgluth befördert, weshalb wohl auch erneutes Erhitzen mit dem gleichen Gewichte Chlornatrium auf Weissgluth günstig wirkt. Die Bedeutung des Magnesiumsalzes könnte man zunächst darauf zurückführen, dass hierdurch aus der ammoniakalischen Flüssigkeit störende Beimengungen, wie arsenige Säure oder Antimonoxyd, entfernt werden; doch bekamen wir aus reinstem Zinkammoniumsulfat, das keine Spur Arsen oder Antimon oder überhaupt nachweisbare Verunreinigungen enthielt, ohne Magnesium- und Alkali-Salz keine brauchbaren Phosphore.

Demnach müsste der Leuchteffekt durch den Magnesiumgehalt direct oder mittels einer im Magnesiumsalz enthaltenen Beimengung bewirkt werden. Falls Letzteres zutrifft, sollte das Filtrat von der mit Schwefelwasserstoff gefällten ammoniakalischen Mischung frei oder doch ärmer an der wirksamen Beimengung sein, da ja diese mit dem Schwefelzink ausgefallen wäre. Wir erhielten aber mit solchem Filtrat unter Verwendung von reinstem Zinkammoniumsulfat und Ammoniak in der vorhin beschriebenen Weise ein ebenso wirksames Präparat wie bei Zusatz von noch nicht gebrauchtem Magnesiumsalz.

Wir nehmen daher an, dass die geringe, in dem ausgesetzten Schwefelzink beim blosen Abfiltriren zurückbleibende Menge Magnesiumsalz neben dem Gehalt an Alkalichlorid für unsere stark phosphorescirende Blende obiger Darstellungsweise nöthig ist. Ob dies auch unter sonst abgeänderten Versuchsbedingungen gilt, müssen wir dahingestellt sein lassen. Dass aber, wie man bisher mit Henry glaubte, alle Beimengungen (in geringer Menge) die Leuchtkraft schwächen oder aufheben, trifft nicht zu. Eisen, Nickel, Kobalt, Wismuth, Chrom, Kupfer bei $1/100$ wirkten allerdings nachtheilig, aber Zinn, Selen, Mangan, Cadmium gaben in solcher Verdünnung sogar positive Effecte. Insonderheit wirkte ein Zusatz $1/1000$ Manganchlorür zu dem aus 1 Th. Zinkammoniumsulfat, $1/5$ Chlornatrium und $1/100$ Magnesiumsulfat bereiteten ammoniakalischen Filtrat unter Einhaltung der übrigen, vorhin gegebenen Versuchsbedingungen sehr günstig; denn dieses Präparat phosphoresciret nach Tagesbelichtung prächtig goldgelb. Cadmiumsulfat in derselben Concentration dem Zinksalz-, Chlornatrium-, Magnesiumsulfat-Gemisch beigefügt, veränderte die Nuance

¹⁾ Lenard, loc. cit.

des Phosphoreszenzlichtes von gelbgrün nach gelb, schien aber die Intensität etwas zu vermindern.

Durch die Angaben von Niewenglowski¹⁾, W. Arnold²⁾ und Anderen wurden wir veranlasst, zu prüfen, ob die phosphorescirenden Blenden Becquerel-Strahlen aussenden. Aber auch nach intensiver Tagesbelichtung oder nach 5 Minuten langem Bestrahlen mit durch eine Quarzlinse concentrirtem Bogenlicht (20 Ampère) liessen alle unsere Proben weder am Elster-Geitel-Elektroskop noch auf der photographischen Platte mit zwischengelegtem, schwarzem, lichtdichtem Papier auch nur den geringsten Effect beobachten. Selbst wenn die Blenden durch intensive Kathodenstrahlen zu sehr starker grüner Phosphorescenz gebracht waren, zeigten sie gleich danach dennoch keine Spur von radioactiven Wirkungen. Ebenso wenig erhielten wir solche mit stark geglühtem Calciumwolframat, das namentlich bei Gegenwart von Spuren Wismuth oder Kupfer gegen Becquerel- und Kathoden-Strahlen empfindlich ist. Im Kathodenraum leuchteten solche Präparate so hell blau, dass man dabei kleine Druckschrift bequem lesen konnte; aber auch unmittelbar danach war weder α - noch β -Aktivität vorhanden.

Nur mit Balmain'scher Masse (Spuren von Wismuth und Alkalisalz enthaltendem Schwefelcalcium) erhielten wir bisweilen Andeutungen von einer schwarzen Papier oder dünne Aluminiumfolie durchdringenden Wirkung; da aber aus diesem Phosphor an der Luft fortwährend etwas Schwefelwasserstoff entweicht, so müssen wir Letzterem diese scheinbaren Effecte zuschreiben.

524. H. Euler: Zur Kenntniss der Assimilationsvorgänge. I.

(Eingegangen am 13. August 1904.)

Nach einer von Baeyer³⁾ ausgesprochenen Hypothese wird allgemein angenommen, dass der Formaldehyd das erste Assimilationsproduct der Kohlensäure in den grünen Pflanzenteilen bildet. Die Reaction wird am einfachsten durch die Gleichung $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}.\text{CHO} + \text{O}_2$ formulirt⁴⁾.

¹⁾ Compt. rend. 122, 384 [1896].

²⁾ Wiedemann's Ann. 61, 316 [1897]. ³⁾ Diese Berichte 3, 68 [1870].

⁴⁾ Nimmt man an, dass bei der Bildung von Formaldehyd als Zwischenproduct Ameisensäure auftritt (Erlenmeyer, diese Berichte 10, 634 [1877]), so kann die obige Formel in zwei getheilt werden:

