

Die Tabelle enthält die wesentlichsten Beobachtungen zur Übersicht.

Präparate Azide von	Temperaturen der	
	beginnenden Zersetzung	gleichmäßigen N-Entwicklung
	etwa bei	etwa bei
Na	330°	280°
K	320° (schmilzt 350°)	360°
Rb	260° (» 300°)	310°
Cs	290° (» 320°)	350°
Ca	110°	100°
Sr	140°	110°
Ba	160°	120°

Wie bereits erwähnt, findet nach einmal eingeleiteter Zersetzung der weitere Zerfall bei viel geringerer Temperatur statt, doch habe ich die Minimumwerte dafür nicht angegeben, da sie nicht immer reproduzierbar waren, und ich habe in der Tabelle nur die Temperaturen der gleichmäßigen Stickstoffentwicklung neben den Anfangstemperaturen vermerkt. Einzelne Präparate entwickelten, nachdem sie erst einmal bis zur Anfangstemperatur, die in allen Fällen oberhalb 100° lag, erhitzt worden waren, bereits von 50° an Stickstoff.

Der entwickelte Stickstoff ist in allen Fällen außerordentlich rein, und es muß dem Einzelfall überlassen bleiben, welches Azid man benutzen will. Die Natrium- und Kaliumsalze haben den Vorzug, im Handel erhältlich zu sein, den Nachteil, daß sie erst bei vergleichsweise hoher Temperatur zerfallen. In anderen Fällen wird wieder die verschiedene Flüchtigkeit der zurückbleibenden Metalle entscheidend sein.

191. Erich Tiede: Reindarstellung von Magnesiumsulfid und seine Phosphorescenz. I.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. Juli 1916.)

Gelegentlich der Wiederaufnahme einer durch den Krieg unterbrochenen Arbeit über den Zusammenhang zwischen phosphorescierenden Zinksulfid und durch Belichtung sich schwärzender Lithopone habe ich mich auch mit Magnesiumsulfid beschäftigt und seine Phosphoreszenzfähigkeit feststellen können.

Von den Sulfiden der zweiten Gruppe des periodischem Systems sind außer Zinksulfid die Sulfide der Erdalkalien unter bestimmten

Bedingungen nach vorhergegangener Belichtung befähigt, im Dunkeln nachzuleuchten. Vanino, der eine große Anzahl von Rezepten zur Herstellung solcher sogenannten Leuchtsteine, die hauptsächlich durch Lenards grundlegende Arbeiten so große Bedeutung gewonnen haben, veröffentlicht hat, hat ohne Erfolg ¹⁾ versucht, ein leuchtendes Magnesiumsulfid darzustellen. Er brachte dies mit der an sich erschwerten Bildung des Körpers in Zusammenhang.

Von den in der Literatur angegebenen Methoden zur Darstellung von Magnesiumsulfid führen offenbar nur die direkten Synthesen aus Magnesium und Schwefel zu einigermaßen hochprozentigen Produkten. Mourlot ²⁾ will zwar durch Reduktion von Magnesiumsulfat und -oxyd im Wasserstoff- und Schwefelwasserstoffstrom reines Sulfid erhalten haben, doch stehen seine Angaben mit Versuchen von Reichel ³⁾, der auf demselben Wege nur geringfügige Sulfidbildung beobachtet hatte, im Widerspruch.

Zur Nachprüfung wurden, den Mourlotschen Angaben entsprechend, ungefähr 2 g entwässertes Magnesiumsulfat, das sich in einem Porzellanrohr im Heraeus-Ofen befand, 1 Stde. bei 1200° in einem Strom von sorgfältig getrocknetem Schwefelwasserstoff gehalten. Von 450° an wurde Abscheidung von Wasser und Schwefel beobachtet. Der Rückstand im Schiffchen enthielt kein Sulfat mehr. Die Analyse ergab nur 8 % Schwefel gegen berechnete 56.86 % Schwefel für reines Magnesiumsulfid. Mehrfache Wiederholungen dieses Versuches führten auch unter geänderten Bedingungen nicht zu besseren Resultaten, die Anwendung von Wasserstoff verschlechterte die Ausbeute noch mehr. Somit stehen meine Versuche in bester Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Reichel.

Unter den in der Literatur angegebenen Synthesen schien das Reichelsche Verfahren ⁴⁾ die besten Aussichten zu haben. Danach wurden 2 g grobkörniges Magnesium in einem Porzellanschiffchen im Hartglasrohr im Verbrennungsofen unter Durchleiten von gut getrocknetem Wasserstoff zur Rotglut erhitzt und nunmehr mit dem Wasserstoff Schwefeldämpfe darübergelitet. Unter häufig glänzender Lichterscheinung und prasselndem Geräusch fand die Vereinigung statt. Das rötlich-gelbe Reaktionsprodukt war teilweise geschmolzen und roch an der Luft stark nach Schwefelwasserstoff. Da bei der Reaktion starke Verkrustung eintrat, konnte es nie frei von metallischem Magnesium erhalten werden. Die Anwendung von Schwefelwasserstoff an Stelle von Schwefel, die Mourlot bevorzugt hatte, und vor-

¹⁾ J. pr. [2] **82**, 193 [1910].

²⁾ C. r. **127**, 180 [1898].

³⁾ J. pr. [2] **12**, 55 [1875].

⁴⁾ l. c.

herige Mischung des Magnesiums mit Schwefel führte zu weniger guten Resultaten, da die Hauptmenge des Schwefels abdestillierte, bevor das Magnesium in Glut kam. Die analytischen Ergebnisse entsprachen denen von Reichel. Die Zusammensetzung der Produkte schwankte je nach den, nur schwer in vollkommen gleicher Weise reproduzierbaren Versuchsbedingungen, zwischen 30—50 % Schwefel (ber. 56.86 %). Die Magnesiumwerte fielen entsprechend zu hoch aus. Auch auf diesem Wege war also reines Magnesiumsulfid direkt nicht zu gewinnen. Aus den immerhin recht hochprozentigen Rohprodukten, die nur durch überschüssiges, nicht in Reaktion getretenes, metallisches Magnesium verunreinigt waren, gelang es auf zwei Wegen, das überschüssige Magnesium quantitativ zu entfernen und reines Produkt zu erhalten.

Der erste ergab sich aus der relativ leichten Sublimierbarkeit des Magnesiums im Hochvakuum. Zwischen 600° und 700° gelingt es einigermaßen schnell, ohne Veränderung des Magnesiumsulfids das überschüssige Metall im Vakuum der Gaede-Quersilberpumpe zu entfernen, wie aus folgenden Versuchsdaten hervorgeht. 0.5 g Rohsulfid wurden in einem mit dem Hochvakuum verbundenen Quarzröhrchen im Heraeus-Tiegelofen bei genauer Temperaturkontrolle 2 Stunden erhitzt. Bei 600° sublimierte das überschüssige Magnesium rasch als schwarzer, in dünnen Schichten brauner, fest an den Wandungen des Quarzrohres haftender Spiegel, ohne daß das Sulfid zersetzt wurde. Der Magnesiumgehalt des Präparates war von 52.2 % auf 43.0 % gesunken und war mit dem berechneten Wert von 43.14 % in Übereinstimmung. Die Tatsache aber, daß das Quarzrohr nach einigen Versuchen sich als etwas angegriffen erwies, und die immerhin umständliche Apparatur veranlaßte mich, noch einen andern Weg zur Reinigung des Rohproduktes aufzusuchen.

Da erwies sich die Übertragung einer in der organischen Praxis so erfolgreich angewandten Reaktion des Magnesiummetalles auch für meinen Zweck als überraschend brauchbar. Die völlige Unempfindlichkeit des schon in feuchter Luft äußerst unbeständigen Magnesiumsulfids gegen absoluten Äther erlaubte es, das überschüssige Magnesium dem Magnesiumsulfid quantitativ durch Behandlung mit Halogenalkyl in ätherischer Lösung zu entziehen. Nach einigen Versuchen, die mit Brombenzol ausgeführt wurden, bewährte sich folgendes Verfahren am besten und kam allein in Anwendung.

Bis zu 10 g des Rohsulfids wurden mit 100 ccm absolutem Äther (nach Gattermann gereinigt, frisch über Natrium destilliert), 10 g Jodäthyl und einem Körnchen Jod 3 Stunden am Rückflußkühler bei sorgsamstem Ausschluß von Feuchtigkeit gekocht, dann mit Äther

gewaschen, im Vakuumexsiccator auf dem Wasserbade getrocknet und so von den letzten Ätherresten befreit. Die Tabelle gibt einen Überblick über die Brauchbarkeit der Methode.

MgS (roh) % Mg	MgS (gereinigt) % Mg	Berechnet % Mg
52.15	42.64	43.14
45.30	43.34	43.14
—	42.91	43.14

Die Analysen wurden derart ausgeführt, daß die Substanz mit Salzsäure zersetzt wurde und der entwickelte Schwefelwasserstoff in einer Stockschen Vorlage, die mit ammoniakalischem Wasserstoffsperoxyd beschickt war, absorbiert wurde. Die Schwefelsäure wurde in der üblichen Weise als Bariumsulfat, das Magnesium meist als Pyrophosphat nach B. Schmitz¹⁾ bestimmt. Bei der schon hervorgehobenen Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Sulfids an der Luft ist im Verlauf der verschiedenen Operationen ein geringer Verlust an Schwefel unvermeidlich. Die Gesamtwerte einer Durchschnittsanalyse waren folgende: S = 55.60 %, ber. 56.86 %. Mg = 42.91 %, ber. 43.14 %.

Möglicherweise läßt sich die Methode auch auf andere Magnesiumverbindungen sinngemäß übertragen. Hierüber, sowie über aussichtsreiche Versuche mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens zwischen Magnesiumelektroden zu reinem Sulfid zu gelangen, werde ich später berichten, da die gegenwärtigen Zeitumstände für Durchbildung von Apparaten wenig günstig sind.

Das erhaltene reine Magnesiumsulfid hatte rötlich-weiße Färbung und amorphe Beschaffenheit.

Alle reinen Präparate senden, wenige Sekunden dem Tages- oder Bogenlicht ausgesetzt, ein dem ausgeruhten Auge (eine Minute im Dunkelmzimmer) deutlich sichtbares, mildes, weißliches Leuchten aus, das auffallend langsam abklingt. Die Intensität des Leuchtens erreicht auch nicht annähernd den Durchschnitt der bekannten Erdalkaliphosphore, die ja selbst im Schatten des unverdunkelten Zimmers noch zu beobachten sind. Ein starker Effekt konnte aber schon darum nicht erwartet werden, da die untersuchten Magnesiumsulfidproben keiner besonderen Präparation (Schmelzmittel, Schwermetallzusatz) unterworfen waren. Absolut reines Sulfid dürfte nach der Lenardschen Auffassung überhaupt nicht phosphorescieren, doch muß man sich hierbei erinnern, daß die leuchterregenden Zusätze in den definierten Phosphoren im Durchschnitt nur 0.0003 g auf 1 g Sulfid betragen. Natürlich habe ich mich durch dauernde sorgfältige spektralanalytische Kontrolle davon überzeugt, daß die untersuchten Präparate frei von Erdalkalimetallspuren waren. Auch konnte die

¹⁾ Treadwell, Lehrb. d. analyt. Ch., 4. Aufl. [1907]; II, S. 57, 260.

Phosphoreszenz nicht etwa auf zurückgebliebene Spuren der organischen Extraktionsstoffe zurückgeführt werden; denn auch die der Vakuumsublimation unterworfenen Proben leuchteten. Von den Rohsulfiden zeigten nur einige Teile geringen Effekt, offenbar dem Magnesiumgehalt entsprechend. Der Eindruck war aber im allgemeinen wesentlich schwächer als bei den gereinigten Präparaten, offenbar auch, weil in letzteren die nicht leuchtenden, stark magnesiumhaltigen Beimengungen fehlten.

Für Magnesiumphosphore wird eine besondere Art der Präparation ausgearbeitet werden müssen, vielleicht so, daß die Zusätze von vornherein zugesetzt werden. Ich begnüge mich für heute mit der Feststellung, daß auch Magnesiumsulfid sich als phosphoreszenzfähig erwies und werde die näheren Bedingungen nach der chemischen und auch physikalischen Seite hin eingehend untersuchen und darüber berichten. Erwähnen will ich noch, daß orientierende Versuche ergaben, daß Magnesiumsulfid auffallenderweise auf langwelliges Licht besser anspricht. Mit Radium- und Röntgenstrahlen, sowie im Licht der Ultraviolettfilter-Lampe konnte bisher keine Erregung festgestellt werden. Den direkten Kathodenstrahlen ausgesetzt, zeigt das Magnesiumsulfid lebhaft blaue und rote Fluoreszenz und ein schwaches Nachleuchten.

Zusammenfassung.

1. Es werden die bekannten Methoden der Darstellung von Magnesiumsulfid experimentell nachgeprüft und weitergebildet.

2. Es wird gezeigt, daß das dem Magnesiumsulfid beigemengte überschüssige metallische Magnesium

a) durch Erhitzen des Rohsulfides im Vakuum,

b) durch Behandeln des Rohsulfides mit Halogenalkyl in ätherischer Lösung

quantitativ entfernt werden kann.

3. Auf die aussichtsreiche Möglichkeit, mit Hilfe des elektrischen Bogens reinstes Magnesiumsulfid herzustellen, wird hingewiesen.

4. Es wird die aufgefunden Phosphoreszenzfähigkeit des Magnesiumsulfides vorläufig beschrieben.

Meinem Assistenten Hrn. cand. phil. Friedrich Richter schulde ich für seine geschickte und außerordentlich fleißige Hilfe aufrichtigen Dank.