

10. Erich Tiede und Friedrich Richter: Reindarstellung von Magnesiumsulfid und seine Phosphorescenz, II. Magnesiumsulfid-Phosphore. (IV. Mitteilung zur Kenntnis anorganischer Luminescenz-Erscheinungen.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin u. d. Laborat. d. Hofmann-Hauses.]
(Vorgetragen in der Sitzung am 14. November 1921 von Hrn. E. Tiede;
eingegangen am 22. November 1921.)

Magnesiumsulfid ist das einzige farblose Sulfid der 2. Gruppe des periodischen Systems, dessen Fähigkeit zur Phosphorescenz bisher noch nicht mit Sicherheit festgestellt war¹⁾. Zwar will bereits Arnold²⁾ eine solche Phosphorescenz beobachtet haben; bei der Dürftigkeit seiner Angaben aber ist es mehr als fraglich, ob er überhaupt dieses nicht ganz leicht darzustellende Sulfid in Händen gehabt hat. Außer ihm haben sich nur noch Vanino und Zumbusch³⁾ mit diesem Gegenstand befaßt; die Erfolglosigkeit ihrer Bemühungen ist nicht verwunderlich, da bei dem von ihnen benutzten Verfahren — Glühen von Magnesiumoxyd mit Schwefel — überhaupt kein Magnesiumsulfid in nennenswerter Menge entsteht.

Wir haben uns gleichfalls mit dieser Frage beschäftigt und schon früher⁴⁾ urzweideutige Beweise für die Phosphorescenz-Fähigkeit des Magnesiumsulfids gefunden. Bei der weiteren Verfolgung unserer damaligen Beobachtungen stellte es sich nun heraus, daß die Reinheit der Präparate für den vorliegenden Zweck bei weitem nicht ausreichend war. Denn einerseits dürfte nach der bewährten Theorie von Lenard ganz reines Magnesiumsulfid überhaupt nicht leuchten, andererseits konnte die Schwäche der beobachteten Effekte durch einen zu hohen Gehalt an Verunreinigungen, namentlich an Eisen, bedingt sein. Die Berechtigung dieser Annahme wird durch die Ergebnisse der hier mitgeteilten Untersuchungen⁵⁾ vollauf bestätigt. Es gelang uns nämlich, gute Magnesiumsulfid-Phosphore von beträchtlicher Intensität darzustellen, sobald wir in den Besitz von Magnesiumsulfid von genau bekanntem Reinheitsgrad gelangt waren.

¹⁾ Phosphoreszierendes Berylliumsulfid ist von Biltz, Z. a. Ch. 82, 438 [1913], erwähnt. Die im Gange befindliche nähere Untersuchung ist uns in liebenswürdiger Weise von Hrn. W. Biltz überlassen worden.

²⁾ Wiedem. Ann. d. Physik 61, 316 [1897]; Dissertat. Erlangen 1896.

³⁾ J. pr. [2] 82, 193 [1910]. ⁴⁾ B. 49, 1745 [1916].

⁵⁾ vergl. Dissertat. Friedrich Richter, Berlin 1921. — Für die Durchführung dieser Untersuchung standen dem einen von uns (R.) Mittel aus der Gustav-Magnus-Stiftung und der Erich-Rathenau-Stiftung der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft zur Verfügung, wofür auch an dieser Stelle gedankt wird.

Wir gingen von einem vor langer Zeit von Frémy¹⁾ angegebenen Verfahren aus, wonach Magnesiumoxyd in einem Strom von Schwefelkohlenstoff ge-glüht wird. Die nähere Untersuchung dieser Reaktion durch Reichel²⁾ führte zu dem Ergebnis, daß in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoff allein, sowie in Gegenwart von Wasserstoff oder Kohlensäure kein völlig reines Sulfid erhalten werden kann. Wir fanden nun, daß die Reaktion im Stickstoff-Strom in der gewünschten Weise verläuft, wie sich aus der Analyse eines Sulfids ergibt, das wir durch Erhitzen von Magnesiumoxyd im elektrischen Röhrenofen in einem bei Zimmertemperatur mit Schwefelkohlenstoff beladenen Stickstoff-Strom auf 700—900° erhalten haben:

Ber. Mg 43.14, S 56.86.

Gef. » 43.5, » 56.2, 56.1.

Ein geringer Fehlbetrag an Schwefel ist bei der großen Empfindlichkeit dieser Produkte, die zum Teil schon beim Übergießen mit Wasser aufbrausen, unvermeidlich. Wegen der Umständlichkeit der Darstellung von sehr reinem Magnesiumoxyd haben wir jedoch von diesem Verfahren keinen weiteren Gebrauch gemacht, da wir beobachteten, daß sich wasserfreies Magnesiumsulfat mit Schwefelkohlenstoff in völlig gleicher Weise umsetzen läßt³⁾. Durch dieses Verfahren sind wir in die Lage versetzt, außerordentlich reines Magnesiumsulfid mit einem Minimum von Operationen darzustellen⁴⁾. Ob bei dieser Reaktion, wie bei der Reduktion von $MgSO_4$ mit Kohle⁵⁾, zunächst MgO entsteht, muß weiteren Untersuchungen überlassen bleiben.

Die hervorragende Eignung solchen Magnesiumsulfids für die besonderen Zwecke phosphorescenz-chemischer Untersuchung wurde außer durch die Analyse auch dadurch bewiesen, daß aus ihm ohne die notwendigen Zusätze keine leuchtenden Präparate gewonnen werden konnten. Die Präparation der Magnesiumsulfid-Phosphore erfolgte

¹⁾ A. ch. [3] 38, 324 [1853]. ²⁾ J. pr. [2] 12, 71 [1875].

³⁾ vergl. Schöne, Pogg. Ann. 112, 200 [1861], der die Sulfate von Ca, Sr und Ba im CO_2 -Strom mit CS_2 reduzierte; seine Vermutung, daß man es mit einer Reduktion durch sekundär entstandenes CO zu tun hat, trifft für unsere Versuchsbedingungen nicht zu. — Wahrscheinlich sind auch die Angaben von Mourlot, A. ch. [7] 17, 528 [1899], der aus MgO oder $MgSO_4$ mit H_2S Sulfid erhalten hat, so zu erklären, daß er im Kohlerohr und somit in CS_2 -Atmosphäre gearbeitet hat, da in Abwesenheit von Kohle sich kein Sulfid erhalten läßt, wie wir früher berichtet haben.

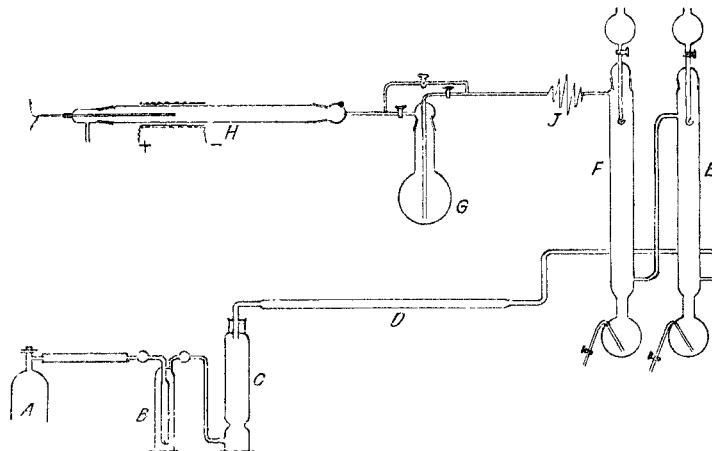
⁴⁾ Die Sulfate der Erdalkalien und des Zinks konnten wir ebenso in Sulfide verwandeln. Weitere Anwendungen der Methode sind im Gange.

⁵⁾ vergl. Riesenfeld, J. pr. [2] 100, 135 [1920].

im allgemeinen derart, daß das erforderliche Schwermetall bereits dem Magnesiumsulfat vor der Reduktion zugesetzt wurde, während bei der Darstellung der Erdalkali-Phosphore nach Lenard erst das fertige Sulfid entsprechend präpariert wird. Die Lenard-Phosphore enthalten als integrierenden Bestandteil noch ein schmelzbares Alkalosalz, auf welches wir verzichten mußten, da infolge der großen Reaktionsfähigkeit des Magnesiumsulfids regelmäßig Umsetzung eintrat, wodurch einerseits die gewünschte Sinterung verhindert, andererseits schmutzig gefärbte, nicht leuchtende Massen gebildet wurden. Daß wir trotzdem zu gut leuchtenden Produkten gelangten, mag darauf zurückzuführen sein, daß das aus Sulfat hergestellte Sulfid ohnehin eine gesinterte Struktur besitzt, und daß die Sulfide der vorwiegend benutzten Schwermetalle, Wismut und Antimon, in dem Temperaturbereich von 700—900° schmelzen¹⁾.

Die Darstellung der Magnesiumsulfid-Phosphore wurde in der durch untenstehende Skizze veranschaulichten Apparatur vorgenommen, wobei im Einzelnen in folgender Weise verfahren wurde:

Nach den Methoden der Atomgewichts-Chemie gewonnenes reinstes Magnesiumsulfat wurde in einer Platinschale vorsichtig entwässert und mit der berechneten Menge Metallsalzlösung in wenigen Tropfen versetzt, gleichmäßig



verrieben und in einem Schiffchen aus Platin, Porzellan oder auch Quarz im elektrisch heizbaren Porzellanrohr H zunächst im Stickstoff-Strom erhitzt²⁾.

¹⁾ vergl. Lenard und Klatt, Ann. d. Phys. [4] 15, 648 [1904].

²⁾ Die Fortsetzung unserer Versuche ist dadurch ernstlich gefährdet, daß der Vorrat der — früher Kgl. — Porzellan-Manufaktur an unglasierten Schiffchen völlig erschöpft ist und in absehbarer Zeit nicht ergänzt werden kann.

Der Stickstoff wurde einer Bombe entnommen, dann durch die mit wäßrigem Ammoniak beschickte Flasche B und den mit Natronkalk gefüllten Turm C geleitet, darauf in D über auf Dunkelrotglut erhitzte Kupferspäne geführt und in den mit Glasperlen gefüllten Türmn E und F durch rieselnde Schwefelsäure sorgfältig getrocknet. In G konnte der Stickstoff sich mit Schwefelkohlenstoff beladen oder auch auf dem Seitenweg direkt in das Reaktionsrohr geleitet werden. Alle Verbindungen bestanden aus Glas; die Schlässe waren mit Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd gedichtet, die Hähne mit Quecksilberdichtungen versehen. Alle Operationen müssen mit Rücksicht auf die außerordentliche Empfindlichkeit der Phosphorescenz-Reaktionen mit peinlichster Sauberkeit ausgeführt werden. Über das bei etwa 700° einige Zeit im reinen Stickstoff behandelte Magnesiumsulfat wurde dann ungefähr 15 Min. bei 900° Schwefelkohlenstoff-beladener Stickstoff geleitet, der die Reduktion zu Sulfid bewirkt. Das Produkt wurde noch einige Minuten in reinem Stickstoff belassen und dann durch einfaches Weiterschieben des Heizrohres beschleunigt abgekühlt.

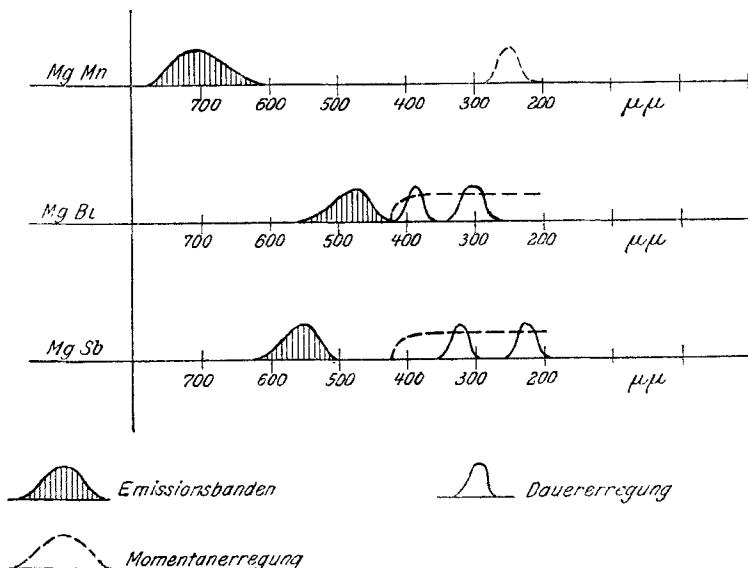
Nach diesem Verfahren lassen sich, soweit wir bisher festgestellt haben, gute Phosphore mit Wismut-, Mangan- und Antimon-Zusatz darstellen. Als optimale Metallmenge für 1 g Sulfid kann nach zahlreichen Versuchen 0.001—0.002 g metallisches Mangan als Sulfat oder Chlorid, 0.0024 g Wismut als Subnitrat und 0.0013 g Antimon als Brechweinstein gelten.

Die genauere Untersuchung der Magnesiumsulfid-Phosphore mit Mangan-Zusatz ergab Folgendes: Die Hauptbande der Emission des Phosphorlichtes liegt im Rot, nach angenäherten Messungen mit einem Taschen-Spektroskop zwischen 615—765 $\mu\mu$ mit einem Maximum bei 720 $\mu\mu$. Ihre Intensität ist bei Zimmertemperatur für Metallgehalte von 0.00023—0.004 g ziemlich konstant und nicht merklich abhängig von weitgehenden Variationen der Glühtemperatur und Glühdauer. Die Dauer des Nachleuchtens bei diesem Phosphor ist gering, etwa 5 Sek., und nimmt bei steigendem Metallgehalt ab. Bei —80° findet nur Aufspeicherung des erregenden Lichtes statt; oberhalb 100° hört das Nachleuchten auf. Beim Erwärmen etwas über Zimmertemperatur bleibt nach dem Abklingen der roten Bande noch ein langsamer abfallendes, weißliches Leuchten zu beobachten, das einer zweiten Bande angehören dürfte. Während die rote Bande von äußerst kurzwelligen Strahlen erregt wird und demgemäß nur durch Gefäße aus Bergkrystall oder klar geschmolzenem Quarz hindurch anzufachen ist, wird die weiße Bande, die möglicherweise auch noch unbekannten Verunreinigungen zuzuschreiben ist, auch durch Uviolglas hindurch gut erregt. In sehr hellem, sattem Rot leuchtet der Mangan-Magnesium-Phosphor unter Kathodenstrahlen.

Der Magnesiumsulfid-Wismut-Phosphor zeichnet sich durch langsames Abklingen des intensiv blauen, auch bei Tageslicht schon gut

zu beobachtenden Nachleuchtens aus. Im Gegensatz zum Mangan-Phosphor ist er durch Tages-, Bogen- und Quecksilberdampf-Licht gleich gut erregbar. Bandenlage etwa $430\text{--}550 \mu\mu$ mit einem Maximum bei $465 \mu\mu$. Bei -80° findet nur Aufspeicherung statt, oberhalb 100° ist der Phosphor ausgeleuchtet. Rein äußerlich erinnert dieser Phosphor in Farbe des Nachleuchtens und Intensität an den Calcium-Wismut-Phosphor Lenards¹⁾.

Die Magnesiumsulfid-Phosphore mit Antimon-Zusatz haben eine zarte gelbliche Färbung und langdauernde, intensiv gelbgrüne Phosphorescenz nach Erregung durch Tages-, Bogen- und Quecksilber-Licht; ganz besonders hell trat die Bande, deren Lage zu $510\text{--}610 \mu\mu$ mit Maximum bei $545 \mu\mu$ ermittelt wurde, bei Kathodenstrahlen-Erregung, das Tageslicht überstrahlend, auf. Variation von Glühdauer und Metallgehalt bot wenig Neues. Das Kalium des Brechweinsteins ist ohne Belang, da wir mit Antimonsulfid-Zusatz dieselben Effekte bekamen.



Die vorläufige Festlegung der die neuen Phosphore erregenden Wellenlängen (Erregungsverteilung) erfolgte nach dem Vorgange Lenards²⁾ in der Weise, daß auf dem flächenförmig ausgebreiteten Phosphor mit Hilfe eines großen Quarz-Spektralapparates das Spek-

¹⁾ vergl. auch Balmainsche Leuchtfarbe.

²⁾ P. Lenard, Über Lichtemission und deren Erregung. Sitz.-Ber. Heidelberg. Akad. Wiss., 1909, S. 4; Ann. d. Phys. [4] 31, 641 [1910].

trum der Quecksilberdampf-Quarzlampe entworfen wurde¹⁾). Die Ergebnisse zeigt das vorstehende Diagramm. Die Stokesche Regel ist, wie man sieht, nirgends durchbrochen. Beim Antimon-Phosphor zeigt das Diagramm, daß das erregende Licht durch Glas nicht hindurchgelassen wird; die Präparate sind demgemäß in Quarzgefäßen mit ultravioletten Lichtquellen zu erregen, ebenso wie der Mangan-Phosphor.

Wir untersuchten unsere Präparate auch auf ihr Verhalten bei Druckzerstörung²⁾ unter 200 Atmosphären und beobachteten das Auftreten einer braunen, von der Natur des Schwermetall-Zusatzes unabhängigen Färbung, welche der Druckfarbe des Zinksulfids ähnelt. Die für die Theorie wichtigen und interessanten Vergleiche unserer neu aufgefundenen Magnesiumsulfid-Phosphore mit den durch Hrn. Lenards Arbeiten bekannten übrigen Sulfid-Phosphoren der zweiten Gruppe können erst nach genauer Festlegung aller in Betracht kommenden physikalischen Konstanten, wie Erregungsverteilung, Dielektrizitätskonstante usw., nutzbringend gezogen werden³⁾. Hierbei dürfte die weitgehend definierte, im Vergleich zu anderen Präparaten chemisch einfache Zusammensetzung der Magnesiumsulfid-Phosphore, welche, von den Metallzusätzen abgesehen, aus reinem Sulfid ohne Schmelzmittel bestehen, besonders wichtig sein⁴⁾.

¹⁾ Hrn. Dr. W. Haußer sind wir für seine liebenswürdige Unterstützung zu größtem Danke verpflichtet.

²⁾ P. Lenard, Elster- und Geitel-Festschrift, S. 669, Braunschweig 1915.

³⁾ Wir haben die begründete Hoffnung, daß solche Versuche mit unseren Präparaten bald im radiologischen Institut in Heidelberg, wo unter Hrn. Lenards Leitung einzigartige Erfahrungen und Hilfsmittel zur Verfügung stehen, ausgeführt werden können.

⁴⁾ z. B. hat Hr. Dr. Schleede vom hiesigen Institut, der sich die röntgenspektroskopische Untersuchung der Krystallstruktur von Phosphoren zum Ziel gesetzt hat, speziell mit den nach unserem Verfahren hergestellten MgS-Phosphoren sehr gute Debye-Scherrer-Aufnahmen erhalten.
