

Frage ungeeignet, die Kohlenwasserstoffe mit ihren relativ schmalen Bändern lassen bessere Schlüsse zu. Offenbar ist aber in der Borsäure der Leuchtvorgang größeren Störungen ausgesetzt als in gefrorenem Alkohol, wo die innermolekularen Felder noch besser geschützt erscheinen.

Da aber nachgewiesen wurde, daß die Emissions-Spektren im übrigen in beiden Medien gleich sind, so erscheinen die besser differenzierten in Alkohol zum genauen Studium geeigneter. Die Fluorescenz-Banden des Naphthalins haben konstante Differenzen ihrer Schwingungszahlen, lassen sich also durch eine Gerade darstellen. Berechnet man die höheren Glieder der Gleichung, so bekommt man Wellenlängenwerte, die mit den beobachteten Phosphorescenz-Banden sehr gut übereinstimmen. In den Fluorescenz- und Phosphorescenz-Spektren des Naphthalins liegen somit nur verschiedene Glieder der gleichen Reihe vor; allein durch den verschiedenartigen Zustand in der Lösung und im Phosphor kommen Schwingungen anderer Ordnung zur Ausbildung. Auch die beiden Spektren des Phenanthrens weisen durchaus ähnlichen Bau auf. Auffallend ist der regelmäßige Bau des Fluoren-Phosphors (Fig. 3).

Für die zu dieser Untersuchung von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bewilligten Mittel sei auch hier gedankt.

91. Erich Tiede und Herbert Reinicke: Darstellung und Eigenschaften phosphoreszierender Sulfide von Natrium und Rubidium. (V. Mitteilung zur Kenntnis anorganischer Luminescenz-Erscheinungen.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. Januar 1923.)

Durch die Auffindung eines Darstellungsverfahrens für chemisch und auch physikalisch definierte Magnesiumsulfid-Phosphore mit Hilfe der Schwefelkohlenstoff-Methode¹⁾ sind nunmehr alle weißen Sulfide der Elemente der zweiten Gruppe des Periodischen Systems als Grundmassen phosphorescenz-fähiger Systeme durch das Experiment bestätigt worden. Für die weitere physikalische Durchdringung des Phosphorescenz-Problems mußte es sehr erwünscht sein, auch aus einer anderen Gruppe Sulfid-Phosphore zu vergleichenden Zwecken zur Verfügung zu haben, nachdem man die zunächst an den Sulfiden nach Lenards Vorgang gewonnenen Erfahrungen mit Vorteil auf Selenide und Oxyde — die sehr geeigneten Silicate harren noch genauerer Untersuchung — der zweiten Gruppe übertragen hat²⁾.

Neben den auch noch nicht untersuchten farblosen Sulfiden von Elementen der 2. bis 7. Gruppe schienen vor allem die Alkalisulfide der Untersuchung auf Phosphorescenz-Fähigkeit wert, da sie besonders nach den Arbeiten von Costeanu und Rengade³⁾ den Bedingungen der Farblosigkeit Genüge leisten, wenn auch die große Schwierigkeit der polysulfid-freien Reindarstellung und die große Zersetzunglichkeit dieser Sulfide Bedenken erwecken könnten.

¹⁾ E. Tiede und Fr. Richter, B. 55, 69 [1922].

²⁾ W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 38, 870 [1911]. — F. Schmidt, Ann. d. Phys. 63, 264 [1920]. ³⁾ C. r. 156, 791 [1913].

Nach vielen Bemühungen ist es uns in der Tat gelungen, vom Natrium und Rubidium Phosphore im Sinne Lenards herzustellen. Besonders definierte Präparate ergaben die mit Eisen und Kupfer aktivierten Sulfide von Natrium, während es beim phosphoreszierenden Rubidiumsulfid noch nicht einwandfrei gelang, das wirkende Metall aufzufinden.

Ohne die in den vorangegangenen Mitteilungen zur Kenntnis anorganischer Luminescenz-Erscheinungen⁴⁾ dargestellten Prinzipien zu wiederholen, weisen wir kurz darauf hin, daß auch für die von uns aufgefundenen Alkaliphosphore die Anwesenheit eines spurenweise notwendig vorhandenen Schwermetalls zur Ausbildung der Phosphorescenz-Fähigkeit als entscheidend experimentell belegt werden konnte. Ebenso konnte die sogenannte Schmelzmittelwirkung an den neuen Phosphoren bestätigt werden.

Schon die oberflächliche Untersuchung der physikalischen Eigenschaften unserer Alkaliphosphore mit den uns hierzu zur Verfügung stehenden relativ bescheidenen Hilfsmitteln ergab, daß im Prinzip zwar den bei den Erdalkalisulfid-Phosphoren beobachteten Erscheinungen gleichartiges Verhalten entspricht, daß aber im Einzelnen interessante Unterschiede unsere Erwartungen in dieser Hinsicht bestätigen.

Chemischer Teil.

Die Darstellung reinen Natriummonosulfids für unsere Zwecke versuchten wir zuerst nach Costeanu und Rengade⁵⁾, indem wir in einer komplizierten Hochvakuum-Apparatur bei 200—300° Schwefeldampf auf überschüssiges Metall einwirken ließen⁶⁾. Wir erhielten aber Präparate, die phosphorescenz-chemisch nicht rein waren, da das Glas vom Natriummetall angegriffen wird, und auch das metallische Natrium selbst nicht in genügender Reinheit zu erhalten ist.

Auch das für die Gewinnung von Magnesiumsulfid so ideale CS₂-Verfahren führte hier zu polysulfid-haltigen, unbrauchbaren Produkten. Ebenso scheiterten viele Versuche, über die Azide durch Einwirkung von Schwefel oder Schwefelwasserstoff zu Alkalisulfiden zu kommen, an der überaus großen Neigung zur Polysulfid-Bildung.

Wir reduzierten nunmehr Natriumsulfat mit Wasserstoff. Es gelingt bei 700—750° das zuvor im Platintiegel sorgfältig entwässerte Sulfat weitgehend in das Sulfid überzuführen, doch bilden sich auch hierbei geringe Mengen von Polysulfid. Die entstehenden Produkte waren meist zu einem harten Kuchen zusammengeschmolzen und auch daher die Reduktion unvollständig. Aber diese Präparate wiesen erstmalig deutliche Phosphorescenz auf, und es zeigte sich auch, daß sehr reines Ausgangs-Sulfat zu wesentlich abgeschwächt leuchtenden Produkten führte als gewöhnliche Handelsware. Bei diesen Versuchen lösten wir auch die wesentliche Frage des Gefäßmaterials. Weder Porzellan noch Platin, Quarz und Magnesia sind gegen Alkalisulfide genügend widerstandsfähig. Reiner Graphit erwies sich auch für phosphorescenz-chemische Anforderungen als gut verwendbar. Aus käuflichen⁷⁾ Rundstäben fertigten wir uns geeignete Schiffchen an.

⁴⁾ B. 49, 1745 [1916], 53, 1721 [1920], 53, 2206 [1920], 55, 69 [1922]. ⁵⁾ I. c.

⁶⁾ Für alle Einzelheiten verweisen wir auf die Dissertation von H. Reinicke, Berlin 1923.

⁷⁾ Von Gebr. Siemens, Berlin-Lichtenberg, durch freundliche Vermittlung des Hrn. Dr. Birnbräuer.

Von Erfolg gekrönt war endlich ein Verfahren, wobei wir, ausgehend von wasserhaltigem Natriumsulfid, durch eine besonders vorsichtig geleitete Entwässerung zu wasserfreiem Natriummonosulfid ohne eine Spur von Polysulfid gelangten. Wir griffen hierbei auf ältere Versuche von Rule⁸⁾, Thomas und Rule⁹⁾ und Böttger¹⁰⁾ zurück. Wir übergehen hier alle Vorversuche und geben das endgültige Verfahren:

Man löst reinstes Natriumhydroxyd¹¹⁾ in der fünf- bis sechsfachen Menge absol. Alkohol, und zwar nicht durch Kochen am Rückflußkühler im Wasserstoff-Strom, sondern bei gewöhnlicher Temperatur an freier Luft, wobei man des öfteren kräftig umröhrt. Nach 3 Stdn. ist die Lösung gesättigt, was sich auch an der zäflüssigen Konsistenz zeigt, indem nämlich beim Filtrieren der Lösung die herabfallenden Tropfen kurze Zeit als kleine Kugeln über die Oberfläche gleiten¹²⁾. In etwas weniger als die Hälfte der Gesamtmenge leitet man Schwefelwasserstoff ein. War die Lösung nicht gesättigt, so fällt unter keinen Umständen ein Niederschlag aus, im andern Falle erfolgt die Ausscheidung sofort. Ein lebhafter Gasstrom und ein weites Gaseinleitungsrohr sind zweckmäßig. Ehe sich bei fortdauerndem Einleiten von Schwefelwasserstoff alle zunächst ausgeschiedenen Krystalle wieder gelöst haben, unterbricht man den Gasstrom und schüttelt die Lösung mehrmals um; dabei tritt der physikalisch gelöste Schwefelwasserstoff in Reaktion, und der Rest des Na_2S wird zu NaHS gelöst. Man filtriert diese Hydrosulfid-Lösung sofort in die zurückgestellte alkoholische Natriumhydroxyd-Lösung und sorgt durch Umschütteln und Reiben mit einem Glasstab für die Ausbildung möglichst kleiner Krystalle von $\text{Na}_2\text{S} + 5\text{H}_2\text{O}$. Läßt man nämlich langsam auskristallisieren, so erhält man keine nadel- oder sternförmigen Krystalle, sondern große tafelförmige, quadratische Gebilde, die sich nur sehr schwer enthydratisieren lassen. Nach dem Absaugen des Niederschages auf der Nutsche, wäscht man ihn mehrfach mit wenig absol. Alkohol und bewahrt ihn in einem gut schließenden Vakuum-Exsiccator über Chlorcalcium auf. Etwa 0.6 g Sulfid bringt man nun in einem Porzellanschiffchen in die Fischersche Trockenpistole und entwässert über Phosphorpentoxyd bei 55° etwa 36 Stdn. hindurch. Als Heizflüssigkeit wurde Aceton gewählt. Dies geschah auf Grund folgender durch die Erfahrung bestätigter Überlegung:

Während des Trocknens wird die Feuchtigkeit (Krystallwasser) bis auf Spuren entfernt. Das freiwerdende Wasser zersetzt jedoch einen Teil der Substanz; der Schwefelwasserstoff dissoziert, und fein verteilter Schwefel schlägt sich auf dem Sulfid nieder. Die Gelbfärbung trat immer dann auf, wenn größere Mengen, etwa 1.5 g vorgetrocknet wurden. Hierbei entwickelt sich mehr Feuchtigkeit, als Wasserstrahlpumpe und Trockenmittel fortschaffen können. Es gilt also, die Feuchtigkeit so rasch und bei so tiefer Temperatur zu entfernen, daß die Hydrolyse des frei werdenden Schwefelwasserstoffs auf ein Minimum herabgedrückt wird, und man erreicht dies recht gut bei einer Temperatur von 50 – 60° und Verwendung von höchstens 0.6 g Sulfid.

⁸⁾ Soc. 99, 558 [1911].

⁹⁾ Soc. 103, 871 [1913].

¹⁰⁾ A. 223, 335 [1884].

¹¹⁾ Auch ein Handelspräparat »puriss.« von de Haën war geeignet.

¹²⁾ Beim Stehenlassen der Lösung etwa über Nacht bilden sich durch Oxydation stark gefärbte Verharzungsprodukte des Alkohols.

Versuche, das Sulfid im Hochvakuum zu entwässern, fielen weniger günstig aus, da die Substanz hierbei derartig trocken wird, daß ihre Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit beim Herausnehmen aus dem Entwässerungsapparat zur Selbstentzündung an der Luft führt.

Das auf diesem Wege vorbereitete Natriumsulfid wurde nunmehr zur endgültigen Präparation in einem Strom sehr trocknen, reinen, sauerstofffreien Stickstoffs im Graphit-Schiffchen auf $600-650^{\circ}$ erhitzt in einem besonderen durch Fig. 1 näher erläuterten Heizrohr.

Fig. 1. Heizrohr zur Präparation von Na_2S .



t = Thermometer oder Pyro-Element. z = Zuleitung des Gases.
 h_1 = Heizraum zur Aufnahme von Na_2S .
 h_2 = Heizraum zur Verdampfung d. Wassers. a = Ableitung des Gases.

Der einer Bombe entnommene Stickstoff wurde durch konz. Schwefelsäure und über festes Kaliumhydroxyd geleitet und durch rotglühendes Kupfer von Sauerstoffresten sorgfältig befreit und dann weiter mit Kaliumhydroxyd, Schwefelsäure und schließlich durch Phosphorpentoxid scharf getrocknet. Das Heizrohr zur Präparation des Natriumsulfides war aus Jenaer Verbrennungsrohr gefertigt. Es war in der als der Figur ersichtlichen Weise mit zwei Heizwicklungen aus Chromnickel-Band versehen. Der bei z zugeleitete Stickstoff wurde durch a in eine mit alkalischer Bleinitrat-Lösung beschickte Vorlage geleitet, um etwa entstehenden Schwefelwasserstoff nachzuweisen. Bei einer Stromstärke von 7 Ampère ließ sich, da das Heizband direkt auf das Glas aufgewickelt war, der eigentliche Reaktionsraum h_1 leicht auf 650° bringen. Der andere Teil h_2 wurde mit 2 Ampère auf $150-200^{\circ}$ erhitzt und hatte den Zweck, zu frühe Kondensation des aus den Präparaten entweichenden Wasserdampfes zu verhindern. In den Heizraum h_1 wurde das, wie beschrieben, vorentwässerte Sulfid in einem Graphit-Schiffchen von etwa 60 mm Länge in einer Menge von jeweils 0.2 g gebracht. Die Form des Schiffchens erwies sich als sehr wesentlich für den normalen Präparationsgang; es müssen nämlich Vorder- und Rückwand fehlen, so daß eine Art Graphitrinne entsteht. Eine ganze Reihe von Versuchen scheiterte daran, daß der Gasstrom bei Anwesenheit der Wände nur einen Teil der Oberfläche des Präparates traf und sich dadurch beim Erhitzen braungefärbte Streifen im Sulfid ausbildeten, die allmählich unter starker Polysulfid-Bildung das ganze Produkt durchsetzten und verdarben. Als Erklärung für dieses anfänglich unsere ganze Arbeit in Frage stellende Verhalten dürfte man Folgendes annehmen: Der zunächst freiwerdende Schwefel (oder der noch freie Schwefel) wird, sofern die Umsetzung mit Wasserdampf zu Schwefelwasserstoff unmöglich, da alle Feuchtigkeit schon fort ist, vom Gasstrom mechanisch fortgeführt. Bleibt nun die Temperatur unterhalb des Siedepunktes des Schwefels, so wird aus den geschützten Stellen kein Schwefel entfernt; dieser reagiert vielmehr mit dem neutralen Sulfid unter Bildung eines Polysulfids, der Schmelzpunkt der Masse sinkt, und die Substanz ist verdorben.

Brachte man nun sorgfältig vorgetrocknetes Natriumsulfid in das Heizrohr, so mußte zunächst ganz allmählich erwärmt werden. War die Substanz hinreichend vorentwässert, so änderte sich die Struktur dieses lockeren, weichen Pulvers zunächst nicht. Ganz langsam trat dann Gelbfärbung ohne Schmelzen ein, der Farbton steigerte sich zum satten Gelb, dann wurde die Masse plötzlich mißfarben, hellte sich allmählich wieder auf und nahm von 550° an von neuem eine allerdings ganz zarte, gelbliche

Tönung an¹³⁾). Man steigert nun die Temperatur bis auf mittlere Rotglut, beläßt dabei etwa 2 Min., wobei deutlich ein Sintern, kein Schmelzen zu beobachten ist. Dann wird nach Ausschaltung der Heizung im Stickstoff-Strom das Produkt rasch abgekühlt. Es resultiert ein weißes, leicht gesintertes Präparat, das sich in Wasser ebenso wie in verd. Salzsäure klar löst, keinen Polysulfid-Schwefel enthält und auch völlig sulfat-frei ist. Die Analyse ergab 95% Natriumsulfid. Der Rest besteht aus Natriumhydroxyd und etwas Oxyd, da eine geringe hydrolytische Spaltung beim Entwässern nicht auszuschalten ist.

Dieses nicht ganz einfach und nur bei genauem Innehalten der beschriebenen Arbeitsweise zu erhaltene Sulfid entsprach allen phosphorescenz-chemischen Anforderungen. Der geringe, das Sintern bewirkende Gehalt an Hydroxyd war als Schmelzmittel für die Phosphor-Präparation gerade erwünscht. Waren wir bei der Herstellung dieser Präparate nun von möglichst reinem Ausgangsmaterial (Natriumhydroxyd »puriss.«) ausgegangen, so zeigte das End-Natriumsulfid nach intensiver Belichtung vor der Quecksilberdampf-Lampe oft nur noch ein ganz schwaches Nachleuchten von nicht zu bestimmender Farbe. Dagegen ergaben die aus gewöhnlicher Handelsware präparierten Sulfide entweder gar keine Phosphorescenz, oder häufiger relativ helles, deutlich grünfarbenes Nachleuchten. Aus einer großen Zahl recht mühsamer, unter den verschiedensten Bedingungen durchgeführter Präparationen stellten wir schließlich eindeutig fest, daß nur Eisen als wirksames Metall in den grün phosphoreszierenden Produkten in Frage kommen konnte. Entscheidend war die spät gewonnene Erkenntnis, daß im Natriumsulfid-Phosphor das wirkende Schwermetall Eisen zur Ausbildung maximaler und definierter Phosphorescenz in wesentlich geringeren Konzentrationen vorliegen muß, als man von den Sulfid-Phosphoren der zweiten Gruppe her gewohnt war. Die bei diesen Phosphoren gewöhnlich in Anwendung kommende Metallmenge überschreitet etwa um das 100-fache die beim Natriumsulfid optimal wirkende Eisenmenge.

Nach Feststellung dieser Bedingungen machte die Dosierung so geringer Metallmengen wegen der außergewöhnlichen Empfindlichkeit des vorgetrockneten Sulfids gegen auch noch so spurenweise Zugabe von Salzlösungen große Schwierigkeiten. Schließlich verfuhrten wir mit Vorteil so, daß wir schon zu der alkoholischen Ausgangs-Natriumhydroxyd-lösung geeignet verdünnte wäßrige Ferrichlorid-Lösung zugaben. Der Nachteil, daß es so nicht möglich war, etwa auf Bruchteile eines Milligramms angeben zu können, wieviel Eisen aktivierend gewirkt hatte, mußte in Kauf genommen werden.

Folgendermaßen wurde verfahren:

Es wurden zwei gesättigte Lösungen aus reinstem Natriumhydroxyd (de Haen) in absolut. Alkohol hergestellt und zu der einen $1/20$ ccm einer wäßrigen Ferrichlorid-Lösung (100 g Lösung enthalten 10 g $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$) auf 200 ccm absolut. Alkohol zugesetzt. Nachdem die Lösungen filtriert und dann, wie beschrieben, auf die Sulfide verarbeitet worden waren, wurden sie unter den üblichen Bedingungen präpariert. Außerdem zeigten die Präparate keinen Unterschied, weder in der Farbe, noch in der Struktur. Nach der Erregung vor der Quarz-Quecksilberdampflampe aber leuchtete das eisenhaltige etwa mit der Intensität 5 (Lenardsche Skala¹⁴⁾ und ziemlich lange nach, während das eisenfreie kaum wahrnehmbares Leuchten zeigte. Noch auffallender wurde der Unterschied, als das nicht aktivierte Sulfid vor der Ent-

¹³⁾ vergl. C. r. 156, 792 [1913].

¹⁴⁾ Ann. d. Phys. 15, 229 [1904].

wässerung mehrmals aus absol. Alkohol umkristallisiert worden war. Die oben angeführte Metallkonzentration erwies sich als die günstigste. Schon bei einer Konzentration von $\frac{3}{20}$ ccm FeCl_3 auf 200 ccm absol. Alkohol trat eine Abkürzung der Dauer der Phosphorescenz ein, auch hatte das Präparat eine zarte Rosafärbung angenommen. Es zeigte sich auch hier Identität mit den Erdalkali-Phosphoren, insofern als zu hoher Metallgehalt, ebenso wie zu lange Glühdauer bei zu hoher Temperatur den Effekt verringern.

Nachdem es gelungen war, Natriumsulfid durch Eisen zu aktivieren, lag es nahe auch andere Metalle, besonders solche, die im Gegensatz zum Eisen auch bei den Erdalkalien als wirksam bekannt waren, zu probieren. Für Kupfer gelang uns dies, indem wir einen Kunstgriff anwandten, und das Metall in Form von festem Kupferwasserstoff in trocknem Zustande dem vorentwässerten Natriumsulfid zufügten, und zwar in mikroskopischen Spuren. Wir bekamen deutlich, von den Eisenpräparaten verschieden, gelblich leuchtende Phosphore.

Eine Darstellung der Sulfide von Lithium, Kalium, Rubidium (Cäsiumsalz in genügender Menge stand nicht zur Verfügung) auf einem der Natriumsulfid-Methode analogen Wege war nicht möglich. Man kann diese Verbindungen aus der alkoholischen Hydroxyd-Lösung nicht als festen Niederschlag erhalten; immer entstehen mehr oder weniger stark gefärbte Öle.

Indessen war es möglich, Rubidiumsulfat im Wasserstoff-Strom zu reduzieren und so zu einem Gemisch von Sulfid und Sulfat zu gelangen, das gut phosphorescierte. Als Gefäß diente wieder ein Graphit-Schiffchen. Bei 500° findet bereits eine merkliche Schwefelwasserstoff-Abspaltung statt, bei 700° ist andererseits das entstandene Sulfid sofort flüchtig. Die günstigste Reduktionstemperatur liegt bei 650° . Will man wegen der Flüchtigkeit des Sulfids größere Verluste vermeiden, so darf man das Produkt nur ganz kurze Zeit, etwa 5 Min., bei dieser Temperatur belassen, darauf läßt man es ziemlich rasch erkalten; es hinterbleibt eine weiße, häufig einen lockeren Schmelzkuchen bildende Masse, die in blau-rötlichem Lichte phosphorescierte. Alle Sulfid-Präparate wurden ihrer sehr großen Zersetzungswärme wegen sofort in kleine Quarzröhren eingeschmolzen. Beim phosphoreszierenden Rubidiumsulfid konnten wir, da zu geringe Mengen an Ausgangsmaterial zur Verfügung standen, das wirksame Metall noch nicht mit Sicherheit ermitteln. Offenbar wirkt es auch hier in sehr geringen Konzentrationen.

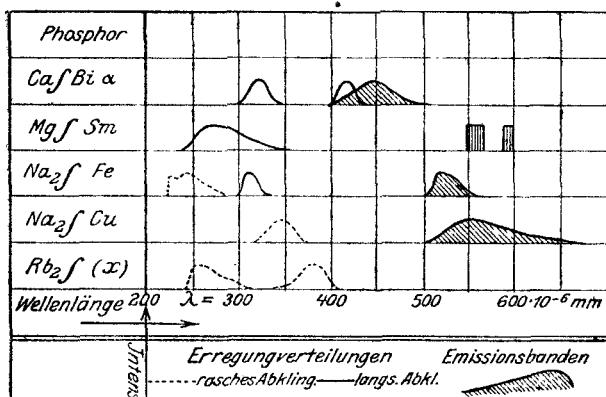
Physikalischer Teil.

Zur Auswertung der neu gefundenen Alkalisulfid-Phosphore für die Weiterführung unserer theoretischen Vorstellungen auf diesem Gebiet haben wir nach Art der Lenardschen Schule vor allem die spektrale Verteilung der die Phosphorescenz erregenden Wellenlängen und dann die Lage der Emissionen mit unseren apparativen Hilfsmitteln so gut als möglich festgelegt. Fig. 2 gibt im Schema die vorliegenden Messungen wieder und zeigt zum Vergleich einige entsprechende Phosphore der zweiten Gruppe des Periodischen Systems.

Die Messungen, deren Einzelheiten wir hier übergehen, mußten tunlichst schnell ausgeführt werden, da schon nach einigen Minuten starker Schwefel-

wasserstoff-Geruch deutliche Zersetzung, namentlich beim Natriumsulfid, anzeigen.

Fig. 2.



Die Erregungsstelle beim Na_2S -Fe-Phosphor zeigte unter unseren Beobachtungs-Bedingungen mit einem kleineren Quarz-Spektrograph und mäßig intensivem Eisenkohlen-Bogenlicht nur eine auffällig schmale Bande des Dauerleuchtens mit scharfer Begrenzung von $300-330 \mu\mu$ und der hellste Stelle bei $310 \mu\mu$. Außerdem wurde noch eine blaue Momentanbande ermittelt, die von $225-285 \mu\mu$ reicht und zwei Maxima aufwies, das erstere bei $225 \mu\mu$, das andere, kleinere, bei $239 \mu\mu$. Die Erregungsverteilung des mit Kupferwasserstoff aktivierten Natriumsulfids hatte eine Momentanbande bei ungefähr $320-370 \mu\mu$.

Bei den nur wenig definierten Rubidium-Präparaten waren vornehmlich zwei starke Banden, die schnell abklangen, zu beobachten. Die eine, für die rote Emission verantwortlich, bei $350-405 \mu\mu$ mit schwacher Fortsetzung nach kürzeren Wellen, die andere zwischen $245-310 \mu\mu$, mit einem Maximum bei $252 \mu\mu$.

Die mit einem lichtstarken, geradsichtigen Spektroskop ermittelten Emissionsverhältnisse während Erregung mit Kathoden-Strahlen waren folgende:

Der Na_2S -Fe-Phosphor zeigte bei harter Kathoden-Strahlung intensiv blaues Leuchten, das einem ausgedehnten Kontinuum entsprach. Bei weicherer Strahlung wurde dagegen nur die auch nach Erregung mit Quecksilberlicht auftretende schmale grüne Bande von $505-560 \mu\mu$ sichtbar, die sich im übrigen auch deutlich in dem Kontinuum abhob. Sie entspricht dem einen d-Maximum in der Erregungsverteilung ($300-330 \mu\mu$). Diese Emissionsbande des Natrium-Eisen-Phosphors umschließt, was nur beiläufig bemerkt sei, das Gebiet einiger Hauptlinien des Funkenspektrums vom Eisen. Der Na_2S -Cu-Phosphor lieferte eine breite Emissionsbande von $510-650 \mu\mu$ mit einem Maximum bei etwa $550 \mu\mu$.

Beim phosphoreszierenden Rubidiumsulfid konnte nur kontinuierliches Spektrum beobachtet werden. In dem Diagramm findet sich deshalb nichts eingezeichnet.

Wie ersichtlich, ist auch bei diesen Phosphoren die Stokesche Regel nirgends verletzt.

Bei -75° befindet sich die grüne Bande des Na_2S -Fe- und die rote des Rubidium-Phosphors im unteren Momentanzustand. Der obere Momentanzustand, wo also keine Aufspeicherung von Lichtenergie mehr stattfindet, liegt beim Na_2S -Fe- bei 105° , beim Rubidium-Präparat etwa bei 380° . Die Alkalisulfid-Phosphore zeigen wie die Phosphore der 2. Gruppe Druckzerstörung, unabhängig vom aktivierenden Schwermetall, in blauvioletter Anlauffarbe bei den Natrium-Präparaten, blaßgrün beim Rubidiumsulfid. Röntgen- und Radium-Strahlen erregten den Natrium-Eisen-Phosphor zu schwachem, grünlichem Leuchten. Während also eine ganze Reihe von Analogien der Alkali-Phosphore mit den bekannten Präparaten der Sulfide der 2. Gruppe festgestellt werden können, sind doch gewisse Unterschiede bemerkenswert:

Es sei nur an die Banden in den Erregungsverteilungen erinnert, die bei den Erdalkalisulfiden aus einer Reihe von unscharf begrenzten Banden bestehen, die mehrere, meist 3 Maxima aufweisen, während wir bisher beim Natriumsulfid-Eisen-Phosphor nur eine und relativ schmale d-Bande ermitteln konnten. Ferner liegt es nahe, bei diesem Präparat die schmale grüne Emissionsbande mit den Verhältnissen zu vergleichen, wie sie die mit seltenen Erden aktivierten Phosphore, z. B. auch vom Magnesiumsulfid, aufweisen, wo sehr schmale Banden, oft fast Linien, in den Emissionen hervortreten.

Ein wichtiges Teilproblem auf dem hier behandelten Gebiet ist die interessante, noch völlig ungeklärte Frage, warum bestimmte Schwermetalle in dem einen Grundsulfid hervorragend aktivierend wirken und in einem anderen wenig oder überhaupt nicht, warum z. B. Kupfer in ZnS sehr wirksam ist, dagegen in MgS völlig unwirksam; oder Wismut in CaS und MgS hervorragende Phosphorescenz erweckt, aber in BaS , SrS und ZnS versagt. Eine systematische experimentelle Aufklärung der hier obwalten- den Bedingungen dürfte besonders für atom-physikalische Überlegungen in Zukunft wichtig werden.

In diesem Zusammenhang ist die Tatsache bemerkenswert, daß Eisen, welches bei den Sulfid-Phosphoren der 2. Gruppe bisher als unwirksam betrachtet wird, bei dem neuen Alkali-Phosphor — Natriumsulfid — in einer allerdings annähernd 100-fachen Verdünnung gegenüber den gewohnten Konzentrationen entscheidende Aktivierung zeigt.

Wir haben nun vermutet, daß nur die verschiedenen Konzentrations- verhältnisse die Unwirksamkeit des Eisens vorgetäuscht haben könnten, indem die so überaus geringen beim Eisen wirksamen Mengen von vornherein weit überschritten waren. Für diese Auffassung haben wir bei genauer Durchsicht der Literatur eine sehr interessante Feststellung von P. Wäntig¹⁵⁾ gefunden, welcher wörtlich schreibt:

»Es wurden nun Versuche angestellt, in denen geringe Mengen von Eisen meinen reinsten Sulfiden (Strontiumsulfid) zugefügt wurden: Nach dem Glühen zeigte sich tatsächlich die blaue Phosphorescenz in allen Fällen wesentlich verstärkt. Genaue Bestimmungen derjenigen Eisenmenge, die zugesetzt werden müßte, um eine optimale Phosphorescenz zu erzielen, konnten nicht ausgeführt werden, da ja immer offenbar mit schon eisenhaltigem Material gearbeitet wurde. Jedoch scheint sie nach meinen Versuchen wesentlich tiefer zu liegen, als die von Klatt und Lenard angegebene Optimaldosis für Kupfer.«

¹⁵⁾ Dissertat.: Zum Chemismus phosphoreszierender Erdalkalisulfide, Leipzig 1905.

Wir haben selbst dann einige Vorversuche in dieser Richtung an CaS und ZnS als Grundmaterial angestellt, wobei man allerdings in der Beurteilung der Reinheit des Ausgangs-Sulfids äußerste Selbstkritik üben muß, zumal bei dem engbegrenzten Bereich der optimalen Wirkung zu stark verunreinigte Grundsulfide, ebenso wie die äußerst reinen, keinen Phosphorescenz-Effekt mehr aufweisen. Wir glauben aber auch aus unseren Versuchen, besonders an hochgereinigtem Zinksulfid, eine deutlich aktivierende Wirkung von Eisen erkennen zu können, wenn wir die beim Natriumsulfid-Phosphor sicher gestellte, so äußerst geringe Konzentration in Anwendung brachten. Schon bei 1:1000 wurde dann die bei viel geringeren Konzentrationen zu beobachtende Phosphorescenz wieder vernichtet.

Zu dieser Untersuchung standen auch Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung.

92. Erich Tiede und Arthur Schleede: Bemerkung zu der Abhandlung von Julius Schmidt »Ein einfaches Verfahren zur Darstellung von gut phosphoreszierendem Zinksulfid.«

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. Januar 1923.)

Aus sachlichen Gründen dürfen die hier kürzlich¹⁾ veröffentlichten Feststellungen und Erfahrungen²⁾ über die Darstellungsbedingungen gut phosphoreszierenden Zinksulfids nicht unwidersprochen bleiben. Wollte der Autor nur ein Rezept für Laien geben, so wäre dagegen weniger zu sagen, aber die diesem Rezept zugrunde liegenden Vorstellungen sind wissenschaftlich überholt und, wie man durch das Experiment entscheiden kann, auch zum Teil direkt falsch. Der Verfasser hat zwar die in Frage kommende Literatur ziemlich vollständig zitiert, aber keine genügende Nutzanwendung aus ihr gezogen; sonst hätte er besonders aus der Arbeit von Tomaschek³⁾ entnehmen können, daß auch für das phosphoreszierende Zinksulfid die in Lenards Arbeiten über die Erdalkalischwefel-Phosphore⁴⁾ festgelegten allgemeinen Darstellungsbedingungen unbeschränkte Gültigkeit haben. So steht unzweifelhaft fest — wir selbst haben es in vielen eigenen Versuchen erprobt — daß den Schwermetallen, die als Träger des für die Phosphorescenz-Erregung verantwortlichen licht-elektrischen Effektes in den Sulfid-Phosphoren immer vorhanden sein müssen, Mangan und ebenso auch Kupfer bei normalen Temperaturbedingungen für Zinksulfid speziell die bei weitem am besten wirkenden Metalle sind — die Benutzung entweder des notwendigen Schmelzmittels oder eines tatsächlichen Sinterungsvorgangs vorausgesetzt⁵⁾. Entscheidend allerdings ist die richtige Dosierung der Metallmenge, die besonders für den maximal phosphoreszierenden Zink-Kupfer-Phosphor bei den hier notwendigen wahrhaft homöopathischen Verdünnungen (0.000006 g Cu auf 1 g ZnS)

¹⁾ Julius Schmidt, B. 55, 3988 [1922]. ²⁾ Z. Ang. 34, 215 [1921].

³⁾ R. Tomaschek, Ann. d. Phys. [4] 65, 189—215 [1921].

⁴⁾ Literatur siehe bei Tomaschek, l. c., und in der Monographie von Peter Pringsheim: Fluorescenz und Phosphorescenz (Berlin bei Springer, 1921).

⁵⁾ vergl. E. Tiede und A. Schleede, B. 53, 1721 [1920].