

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 Phosphoreszenz-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 Phosphoreszenz 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 kürzlich<sup>1)</sup> veröffentlichten Feststellungen und Erfahrungen<sup>2)</sup> 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 Tomaschek<sup>3)</sup> entnehmen können, daß auch für das phosphoreszierende Zinksulfid die in Lenards Arbeiten über die Erdalkalischwefel-Phosphore<sup>4)</sup> 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 Phosphoreszenz-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 vorausgesetzt<sup>5)</sup>. 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)

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

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

<sup>4)</sup> Literatur siehe bei Tomaschek, l. c., und in der Monographie von Peter Pringsheim: Fluoreszenz und Phosphoreszenz (Berlin bei Springer, 1921).

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

die äußersten Anforderungen an die Reindarstellung des Grundsulfids und des Schmelzzusatzes stellt und eine entsprechende kritische und peinlichst saubere Arbeitsmethode erfordert, wie die Sachkundigen auf diesem Gebiet wohl wissen.

Die Feststellung, daß Metallsalze, welche dunkel gefärbte oder schwarze Sulfide ergeben (also auch Kupfersalze), die Phosphoreszenz schwächen oder sogar vollständig verhindern, erklärt sich daraus, daß durch das Ausgangsmaterial und durch die vielen, die drei Erdalkalien und das Magnesium enthaltenden Zutaten des Schmidtschen Rezeptes, von deren besonderer Reindarstellung nichts berichtet wird, bereits soviel Kupfer in das Zinksulfid eingeschleppt wird, daß weitere gewollte Zugaben von Kupfer- oder auch anderen Metall-Verbindungen nur noch schädlich wirken können, wenn die nach oben, wie nach unten eng begrenzte Optimaldosis überschritten ist. Die von Lenard ausgearbeitete physikalische Untersuchung der Phosphore, besonders die Ermittlung der spektralen Lage der Erregungsmaxima und der Emissionsbanden dürfte leicht den Kupfergehalt dieser Phosphore aufdecken, wofür auch die wohl der  $\alpha$ -Bande zuzuschreibende »magisch grüne« Phosphoreszenz spricht.

Ferner, abgesehen davon, daß auch phosphoreszierendes Zinksulfid ohne Salzzusatz (Schmelzmittel) erhalten werden kann<sup>6)</sup>, dürften die in der in Rede stehenden Abhandlung als besonders zweckmäßig festgestellten, bei der altbekannten Präparation notwendigen Salzzusätze — die Chloride der Erdalkalien und das des Magnesiums, von denen das letztere auch sonst schon empfohlen wurde<sup>6)</sup>, — keinerlei spezifische Bedeutung haben. In der Tat lassen sie sich gut durch Alkalichloride (die Chlor-Komponente ist das Wesentliche) ersetzen. Da die Sulfide der Erdalkalien seit langem schon<sup>7)</sup> und das des Magnesiums vor kurzem<sup>8)</sup> als Grundmassen sehr guter Phosphore bekannt sind, wird man zur Darstellung definierter Zink-Phosphore bei Verwendung obiger Zusätze sehr vorsichtig sein müssen.

Was endlich die besondere Wirkung von Salzen z. B. der Wolfram- und Vanadinsäuren auf die Erregbarkeit des Zinksulfids durch verschiedene Strahlen anbelangt, so könnte man durch diese Zugaben, die übrigens früher<sup>9)</sup> noch nicht erwähnt sind, eine Beeinflussung der Viscosität der Präparationsschmelze (wie aus mineralsynthetischen Arbeiten bekannt) und damit die Ausbildung bestimmter Strukturen des sich aus der Schmelze ausscheidenden Zinksulfid-Phosphors vermuten. Man könnte aber auch daran denken, daß die bekannte Lumineszenz-Fähigkeit gewisser Wolframate bei Erregung mit Röntgen- und Radium-Strahlen hier mitspielen könnte. Über die zuletzt aufgeworfenen Fragen hoffen wir selbst hier bald unter Beibringung neuen experimentellen Materials berichten zu können.

<sup>6)</sup> K. A. Hofmann und W. Ducca, B. 37, 3410 [1904]. R. Tomaschek, l. c., gibt für den bestleuchtenden Zink-Kupfer-Phosphor das Rezept: 0.0001 g Cu/g ZnS; NaCl + MgF<sub>2</sub>; 1000°; 100 Min.; vergl. auch über MgCl<sub>2</sub> als Mineralisator: K. A. Hofmann und K. Hörschele, B. 47, 238 [1914].

<sup>7)</sup> Anfang des 17. Jahrhunderts.

<sup>8)</sup> E. Tiede und Fr. Richter, B. 55, 69 [1922].

<sup>9)</sup> l. c., Fußnote 2.