

Geschmolzenes Quecksilbersulfid.

Für das Schmelzen von Quecksilbersulfid reichte der uns seinerzeit nur zur Verfügung stehende Druck von maximal 120 Atm. gerade aus. Als Ausgangsmaterial nahmen wir das aus Sublimatlösung quantitativ gefällte Sulfid.

Das geschmolzene Quecksilbersulfid war nicht zu einer Glasur geschmolzen, sondern zeigte stahlgraues, mattes Aussehen. Einzelne Stellen zeigten rötlichen Farbton. Es hatte glänzenden krystallinischen Bruch. Schon bei ganz leichter Berührung (Reiben mit dem Fingernagel) wandelte sich der Farbton in Rot. Temperatur des Heizrohres um 1450°.

Wir haben dann auch noch die bereits von Mourlot geschmolzenen Sulfide von Magnesium und den Erdalkalien in unserer Apparatur geschmolzen und durch vergleichende Versuche festgestellt, daß diese Sulfide zwar alle schon bei 1 Atm. schmelzen, daß aber bei den Erdalkalisulfiden erhöhter Druck für die Erreichung glatt geschmolzener Oberflächen begünstigend wirkt. Die beim Schmelzen des Magnesiumsulfids und ebenso der Erdalkalisulfide abgelesenen Temperaturen des Kohlerohrs betragen über 2000°.

Die Möglichkeit, in unserem Ofen mit kleinen Mengen zu arbeiten, und die Reinheit der resultierenden Sulfide darf besonders hervorgehoben werden.

203. Erich Tiede und Arthur Schleede: Krystallform, Schmelzmittel und tatsächlicher Schmelzvorgang beim phosphoreszierenden Zinksulfid¹⁾. (I. Mitteilung zur Kenntnis anorganischer Luminescenz-Erscheinungen.)

[Aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. August 1920.)

Die Erscheinungen der Fluorescenz und Phosphorescenz — nach der üblichen physikalischen Nomenklatur als Luminescenz-Erscheinungen schlechthin zusammengefaßt — sind nach Lenards Wort ein »Eingangstor in die Welt der Atome«, und das Studium dieser Probleme darf zurzeit besonderes Interesse beanspruchen. Der Sachlage nach liegt allerdings das Schwergewicht solcher Untersuchungen auf rein physikalischem Gebiet. Für den präparativ arbeitenden Chemiker bleibt aber doch die wichtige Aufgabe, möglichst definiertes, nach

¹⁾ Wir fassen uns hier so kurz wie möglich und verweisen im übrigen auf die Dissertation von Arthur Schleede: »Über die Bereitungsweise der Sidot-Blende und die Darstellung und Phosphorescenz geschmolzenen Zinksulfids«, Berlin 1920.

den bewährtesten Arbeitsmethoden dargestelltes Untersuchungsmaterial zu liefern, eine Forderung, der bisher nur in unzureichender Weise Genüge geleistet ist. Das sorgfältige präparative Arbeiten kann aber auch, wie in den späteren Mitteilungen gezeigt werden soll, zur Auffindung neuer lumineszenzfähiger Präparate und damit zur Erweiterung des Untersuchungsmaterials für die physikalische Forschung führen.

Die Sulfide der Erdalkalien ebenso wie Zinksulfid — nach besonderem Verfahren dargestellt — zeichnen sich durch hervorragende Phosphoreszenz-Fähigkeit, d.h. durch langandauerndes Nachleuchten nach vorangegangener Bestrahlung durch die verschiedensten Lichtquellen aus.

Ohne auf die physikalische Theorie der Phosphoreszenz, wie sie sich in den letzten 20 Jahren hauptsächlich auf Grund der klassischen Arbeiten Lenards entwickelt hat, einzugehen, müssen wir zum Verständnis unserer Versuche hier kurz in Erinnerung bringen, daß nach Lenard für die Entstehung der hier behandelten Phosphore drei Komponenten erforderlich sind: 1. das Sulfid, 2. ein Schmelzmittel und 3. ein Schwermetall und Glühen der erhaltenen Mischung unter bestimmten Bedingungen. Von den beiden zum Sulfid notwendigen Zusätzen kann das Schmelzmittel in relativ großer Menge zugefügt werden (etwa bis $\frac{1}{5}$), das Schwermetall dagegen nur in äußerst geringen Mengen (etwa 10^{-4}). Die Größenordnung des Schwermetalls erfordert für das Ausgangssulfid ein in dieser Beziehung möglichst genau definiertes Material. Charakteristisch für die spektrale Verteilung des emittierten Phosphoreszenz-Lichtes sind nach Lenard Sulfid und Schwermetall, während das Schmelzmittel in erster Linie als Bindemittel für die anderen Komponenten dient. Es kommen hierfür eine ganze Reihe schmelzbarer Salze wie Natriumchlorid, Calciumfluorid, Phosphate, Borax und ähnliche in Frage.

Die Erdalkalisulfid-Phosphore sind auch in chemischer Hinsicht durch Lenard definiert dargestellt worden. Für die in jüngster Zeit wieder mehrfach¹⁾ in Angriff genommenen physikalischen Untersuchungen am Zinksulfid werden von den Physikern meist die im Handel unter dem Namen Sidotsche Blende erhältlichen Präparate benutzt. Darstellungsverfahren sind für phosphoreszierendes Zinksulfid gegeben von Sidot²⁾, Henry³⁾, Grüne⁴⁾, K. A. Hofmann und Ducca⁵⁾, Jorissen und Ringer⁶⁾, Mac Dougall-Stewart-Wright⁷⁾.

¹⁾ Vergl. z. B. Gudden und Pohl, Licht-elektrische Beobachtungen am Zinksulfid, Z. f. Ph. 2, 131 [1920].

²⁾ C. r. 63, 188 [1886]. ³⁾ C. r. 115, 505 [1892] (D. R. P. 66 605).

⁴⁾ B. 37, 3076 [1904]. ⁵⁾ B. 37, 3407 [1904].

⁶⁾ B. 39, 3933 [1904]; Extrait des Publications du Congrès de Chimie et de Pharmacie de Liège [1905]. ⁷⁾ Soc. 111, 663 [1917].

Wir beschäftigten uns in vorliegender Arbeit unter Berücksichtigung der von uns erstmalig erwirkten Schmelzeffekte am Zinksulfid (vergl. die voranstehende Mitteilung) mit der nach verschiedenen Richtungen hin interessanten Rolle des Schmelzmittels im Zinksulfid-Phosphor. Vom physikalisch-chemischen Standpunkt bestehen zwei Möglichkeiten für die Wirkungsweise des Schmelzmittels: entweder kann es als sogenannter Mineralisator die Entstehung einer bestimmten Krystallform veranlassen, oder es wirkt lediglich intermolekular druckerhöhend oder schmelzpunkterniedrigend. Trifft das erste zu, so müßten die Phosphore in bestimmter Form krystallisierte Produkte darstellen, resp. müßte man durch Herstellung einer bestimmten Krystallform zu phosphoreszierenden Präparaten kommen. Trifft dagegen das zweite zu, so müßte schmelzmittelfreies, tatsächlich geschmolzenes Sulfid in gleicher Weise phosphorescieren, wie die nach der Lenardschen Methode gewonnenen Präparate. Auch zur Entscheidung dieser Fragen konnte das Zinksulfid dienen, da es sich dem natürlichen Vorkommen entsprechend leicht in zwei wohl definierten Krystallformen darstellen läßt.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir das seit kurzer Zeit dank der von Mylius¹⁾ in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt ausgeführten Arbeiten im Handel²⁾ erhältliche, analytisch charakterisierte »normierte Zink«. Dasselbe hat einen Cadmiumgehalt von 10^{-4} , während es von anderen metallischen Verunreinigungen so gut wie frei ist. Es war also für unsere phosphoreszenz-chemischen Zwecke für den notwendigen Metallgehalt passend definiert. Das Zink wurde in reinster Schwefelsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der Reindarstellung des letzteren widmeten wir besondere Sorgfalt mit Rücksicht auf die in neuester Zeit durch die Arbeiten von Paneth³⁾ besonders in die Erinnerung gerufene Möglichkeit, daß durch flüchtige Metallwasserstoff-Verbindungen gerade für die phosphoreszenz-chemischen Erfordernisse höchst unwillkommene, sehr beträchtliche Verunreinigungen von vornherein in den Präparationsgang kommen konnten bei der Darstellung des Schwefelwasserstoffgases nach den üblichen Methoden.

Wir bereiteten uns in vorteilhafter Weise das Gas auf synthetischem Wege aus den in reiner Form leicht zu gewinnenden Elementen, indem wir elektrolytisch entwickelten, sorgfältig gereinigten und getrockneten Wasserstoff in geeigneter Apparatur mit siedendem, durch vielfache Krystallisation gereinigtem Schwefel zusammenbrachten. Durch geeignete plötzliche Abkühlung des gebildeten Schwefelwasserstoffs erhielten wir eine relativ große Ausbeute von annähernd 62 Vol.-Proz. Schwefelwasserstoff neben reinem Wasserstoff, dessen Gegenwart in keiner Weise hinderlich war.

¹⁾ Die Naturwissenschaften 5, Heft 25 vom 22. 6. 1917. Z. Bl. Ch. 23, 152 [1917].

²⁾ Kahlbaum.

³⁾ B. 51, 1704 [1918].

Das auf diesem Wege erhaltene amorphe Zinksulfid diente als Ausgangsmaterial für die Darstellung der beiden Krystallmodifikationen unter Benutzung der exakten, von Allen und Crenshaw¹⁾ ausgearbeiteten Methoden.

Zur Darstellung der Blende (Sphalerit) wurde das amorphe Zinksulfid in einem sorgfältig gereinigten Stickstoffstrom 48 Stdn. auf 900° erhitzt. Ferner wurde amorphes Zinksulfid im Verhältnis 2:1 mit Kaliumchlorid versetzt und ebenfalls 48 Stdn. auf 800° erhitzt. Wir stellten fest, daß die erhaltenen Blenden nur dann phosphorescierten, wenn bei der Darstellung hochschmelzendes Salz zugegen war und für schnelle Abkühlung gesorgt wurde. Wir gelangten demnach zu phosphoreszenzfähigen und nicht phosphoreszenzfähigen Blenden.

Zur Darstellung von Wurtzit, der hexagonalen Form, sublimierten wir bei etwa 1250° Zinksulfid im Schwefelwasserstoffstrom. Diese Sublimation nahmen wir in zwei verschiedenen Apparaturen vor. Einmal sublimierten wir in einem elektrisch erhitzten Porzellanrohr, wobei sich das Präparat in einem unglasierten Porzellanschiffchen befand. Das Sublimat hatte sich in schneeweiß, wohl ausgebildeten Krystallen am Übergang von der warmen in die kalte Zone abgesetzt. Bei dieser Anordnung hatte das Präparat sicher Gelegenheit, bei der hohen Temperatur Schmelzmittel aufzunehmen. Um diese Möglichkeit völlig auszuschließen, bedienten wir uns für eine zweite Versuchsreihe des bereits früher von einem von uns²⁾ angegebenen Widerstandsofens mit Innenheizung, den wir durch Einbau federnder Elektroden wesentlich betriebssicherer gestalteten. Wir sublimierten das Zinksulfid aus dem gleichzeitig als Schiffchen dienenden Graphit-Heizrohr (das durch Ausglühen in hohem Vakuum von allen Verunreinigungen befreit war) im Stickstoffstrom und fingen das Sublimat auf einer über dem Schiffchen angebrachten Quarzplatte auf. Es schlugen sich rein weiße lockere Wurtzit-Krystalle nieder. Hierbei war die Versuchsdauer wesentlich kürzer als nach dem ersten Verfahren.

Während nun die nach dem ersten Verfahren gewonnenen Wurtzit-Krystalle stets sehr starke Phosphoreszenz zeigten, erwiesen sich die aus dem Graphitrohr an die Quarzplatte sublimierten Präparate als völlig inaktiv. Wir sehen die Erklärung hierfür darin, daß im ersten Falle das notwendige Schmelzmittel aufgenommen werden konnte, während im zweiten Falle hierzu keine Möglichkeit war.

¹⁾ Americ. Journ. Science 34, 341 [1912]; Z. a. Ch. 79, 125 [1913].

²⁾ Z. a. Ch. 87, 129 [1914].

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß wir zwischen Krystallform des resultierenden Zinksulfids und der Phosphorescenz-Fähigkeit keine Parallele finden können. Die Versuche beweisen aber auf der anderen Seite die Notwendigkeit des Schmelzmittels für die Phosphorescenz-Fähigkeit, wenn auch der Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit nicht außer acht gelassen werden darf.

Als Mineralisator kann also hiernach das Schmelzmittel nicht fungieren, und es blieb uns nun zu untersuchen, ob das Schmelzmittel im Sinne der eingangs gemachten Ausführungen für die Präparation des Zink-Phosphors entbehrlich wurde, wenn es gelang, an tatsächlich geschmolzenem Zinksulfid Phosphorescenz aufzufinden.

Wir stellten daher mit Hilfe der in voranstehender Mitteilung beschriebenen Methode reines geschmolzenes Zinksulfid in vielen vergleichenden Versuchen her. Stets erhielten wir, unserer Erwartung entsprechend, stark phosphorescenzfähige Produkte. Hierbei stellten wir fest, daß im Innern der kleinen Schmelzzylinder, wo das Präparat bei kurzer Versuchsdauer nur gesintert war, die Farbe des Phosphorescenz-Lichtes nach der grünen Seite lag, während die völlig durchgeschmolzenen äußeren Randpartien mehr rotes Licht emittierten.

Wir untersuchten dann auch noch unsere geschmolzenen Erdalkalisulfide. Auch sie zeigten ohne Schmelzmittel gute Phosphorescenz. Zur Reindarstellung des Bariumsulfids benutzten wir eine Methode, die wir hier nur kurz erwähnen wollen. Wir zersetzten vielfach umkrystallisiertes Bariumazid im Hochvakuum und leiteten dann über das so erhaltene reine Metall unser synthetisch erhaltenes Schwefelwasserstoff-Wasserstoff-Gemisch. Bei etwa 350° trat die Bildung des Bariumsulfids ein.

Zusammenfassung.

Eine Parallele zwischen Krystallform und Phosphorescenz-Fähigkeit beim Zink-Phosphor konnte nicht festgestellt werden.

Das Schmelzmittel in den Sulfid-Phosphoren kann durch tatsächliches Schmelzen ersetzt werden.
