

### 118. Erich Tiede und Frieda Goldschmidt: Über die Phosphoreszenz von Berylliumsulfid und über eine lumineszenz-analytische Anordnung besonders für lichtschwache Präparate.

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

(Eingegangen am 1. Februar 1929.)

#### Phosphoreszenz von Berylliumsulfid.

Bereits im Jahre 1913 hat W. Biltz<sup>1)</sup> an einem nach seiner eignen Angabe wenig definierten Berylliumsulfid, das aus metallischem Beryllium durch Erhitzen im Schwefeldampf gewonnen war, deutlich blaue Phosphoreszenz nach Erregung mit Bogenlicht beobachtet, ohne den Gegenstand weiter verfolgt zu haben. Nachdem es inzwischen E. Tiede und Fr. Richter<sup>2)</sup> gelungen war, die lange vergeblich gesuchten Magnesiumsulfid-Phosphore in wohldefinierter Zusammensetzung aufzufinden und auch nach der physikalischen Seite in allen Einzelheiten aufzuklären<sup>3)</sup>, haben wir uns bemüht, durch systematische Anwendung der bekannten phosphoreszenz-chemischen Methoden definierte Berylliumsulfid-Phosphore zu gewinnen. Wir haben die in der Literatur vorhandenen Sulfid-Darstellungen<sup>4)</sup> nachgearbeitet und den besonderen Anforderungen der Reindarstellung und Aktivierung angepaßt. Nach vielen vergeblichen Bemühungen konnten wir die zuerst von Lebeau<sup>5)</sup>, dann von K. Mieleitner und H. Steinmetz<sup>6)</sup> benutzte Umsetzung von Berylliumchlorid mit Schwefelwasserstoff zur Präparation der Phosphore anwenden.

In einer aus mehreren Bergkrystall-Rohren durch Schiffe zusammensetzbaren Apparatur wurde das aus Berylliumoxyd und Zuckerkohle durch Überleiten von Chlor oder auch Salzsäure-Gas bei Rotglut gewonnene Berylliumchlorid durch mehrfaches Umsublimieren in möglichst reinem Zustand erhalten, wobei die in bekannter Weise aus Chromnickelband selbst gefertigte elektrische Überschieb-Heizung sich bewährte. Dieses Berylliumchlorid wurde, ohne daß die Apparatur geöffnet wurde, unmittelbar anschließend mit Schwefelwasserstoff zur Reaktion gebracht. Der Schwefelwasserstoff wurde in der früher beschriebenen Weise<sup>7)</sup> aus Elektrolyt-Wasserstoff und elementarem reinstem Schwefel gewonnen. Um eine einigermaßen befriedigende Ausbeute an Berylliumsulfid zu erhalten, muß man ein zu rasches Absublimieren des Chlorides dadurch zu verhindern suchen, daß man die Temperatur nur sehr allmählich steigert und zweckmäßig durch ein wasser-gekühltes, im Innern des Reaktionsrohres befindliches Bergkrystall-Rohr die Reaktion lokalisieren. Vorteilhaft wirkte auch die Verwendung einer zweiten Überschieb-Heizung am Ende des Reaktionsrohres, da das Chlorid zum größten Teile dann zwischen den beiden Heizungen

<sup>1)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **82**, 438 [1913]. Für die schon vor langer Zeit freundlichst gewährte Überlassung dieser Untersuchung schulden wir Hrn. Prof. W. Biltz besten Dank.

<sup>2)</sup> B. **55**, 69 [1922].

<sup>3)</sup> Ann. Phys. **85**, 913 [1928]; vergl. Ilsemarie Schaper, Dissertat., Heidelberg [1927].

<sup>4)</sup> s. die Zusammenstellung bei W. Zachariasen, Ztschr. physikal. Chem. **119**, 201 [1926].

<sup>5)</sup> Ann. Chim. Phys. [7] **16**, 457 [1899].

<sup>6)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **82**, 92 [1913].

<sup>7)</sup> E. Tiede und A. Schleeße, B. **53**, 1723 [1920].

umgesetzt werden konnte. Das anfänglich noch stark chlorid-haltige Präparat wurde dann etwa 1 Stde. bei 850—950° im Schwefelwasserstoffstrom erhitzt.

Das so hergestellte Berylliumsulfid war von weißgrauer Farbe und äußerlich amorpher Beschaffenheit. Es enthielt noch spurenweise Chlorid. Dieses Produkt zeigte auch nach intensiver Erregung mit dem Eisenbogen keine Phosphorescenz, wie zu erwarten war. Es war offenbar frei von aktivierenden Beimengungen. In üblicher Weise versuchten wir nun, die sonst als aktivierend bekannten Metalle systematisch einzulagern. Wir verfahren hierbei so, daß wir dem Ausgangsmaterial — der Berylliumoxyd/Kohle-Mischung — dosierte Zusätze gaben. Als wirksam zeigten sich nach vielen übereinstimmenden Versuchen nur Antimon und Wismut. Es erwies sich hierbei als notwendig, um überhaupt Phosphorescenz zu erhalten, als Schmelzmittel geringe Mengen von Berylliumchlorid bei der Sulfid-Herstellung in den Präparaten zu belassen. Wir überzeugten uns davon, daß chlorid-haltige, aber metall-freie Präparate nicht phosphorescenzfähig waren. Die auf diese Weise gewonnenen Berylliumsulfid-Antimon- und -Wismut-Phosphore zeigten aber in jedem Falle vergleichsweise nur sehr geringe Effekte, doch konnten wir mit der anschließend beschriebenen luminescenz-analytischen Anordnung deutlich die unterschiedlichen Farben des Nachleuchtens erkennen. Der Antimon-Phosphor leuchtete schwach gelbweiß, der mit Wismut aktivierte schwach violett.

Eine zweite Methode zur Gewinnung von Berylliumsulfid wurde von uns erprobt, als im Verlauf dieser Arbeit durch die Versuche von A. Stock und H. Goldschmidt Berylliummetall von bisher unerreichter Reinheit zugänglich wurde<sup>8</sup>). Wir stellten nach der alten Vorschrift von Wöhler<sup>9</sup>) und Berzelius<sup>10</sup>) Berylliumsulfid aus reinstem Metall und Schwefeldampf im Wasserstoffstrom bei 1000—1300° her. Hierzu bewährte sich vorzüglich ein Silitstabofen. Das mit Schwefel bedeckte, fein zerkleinerte Metall wurde in einem Schiffchen aus Porzellan oder Bergkrystall im Porzellanrohr etwa 10—20 Min. geglüht. Dieses Sulfid ist eine graue, leicht gesinterte Masse, an der Luft wesentlich beständiger als das aus Chlorid gewonnene. Auch ohne Zugabe von Metall oder von Schmelzmitteln (Kochsalz) zeigten alle auf diesem Wege erhaltenen Sulfid-Präparate schwache, aber deutlich blaue Phosphorescenz. Trotzdem versuchten wir auch hier, durch Einlagerung verschiedener Metalle, natürlich auch von Antimon und Wismut, spezifische Wirkungen zu erzielen. Dies gelang nicht, offenbar weil bei der notwendig sehr hohen Darstellungs-Temperatur die zugesetzten Metalle abdestillierten. Wir vermuten, daß die immer auftretende blaue Phosphorescenz auf Spuren von Eisen zurückgeführt werden muß, das nach den Angaben von Stock<sup>11</sup>) und unseren eigenen analytischen Befunden im Berylliummetall zwar in äußerst geringer, zur Phosphorescenz-Erregung aber durchaus genügender Menge vorhanden ist. Die blaue Phosphorescenz konnte durch Zugabe von Natriumchlorid als Schmelzmittel wesentlich

<sup>8</sup>) Schweizer Patent 100238; B. 58, 1571 [1925]. Wir danken Hrn. Prof. Stock und der Firma Siemens & Halske für die freundliche Überlassung besonders reinen Berylliums.

<sup>9</sup>) Pogg. Ann. 13, 577 [1828].

<sup>10</sup>) Lehrbuch, Bd. II, S. 172; vergl. W. Zachariassen, Ztschr. physikal. Chem. 119, 201 [1926]

<sup>11</sup>) l. c.

verstärkt werden. Ein bewußter Zusatz von Eisen hatte dagegen keine verstärkende Wirkung. Dies steht im Einklang mit der bisher bekannten Wirkung von Eisen als aktivierendes Metall in Sulfiden. Nach den Feststellungen von E. Tiede und H. Reinicke<sup>12)</sup> wirkt Eisen im Natriumsulfid als Phosphoreszenz-Erreger nur in Mengen, die weit unter den von den anderen Metallen her gewohnten Konzentrationen liegen. Für Erdalkalisulfid-Präparate konnte dieses bemerkenswerte Verhalten von Eisen kürzlich im Lenardschen Institut bestätigt werden<sup>13)</sup>. Es besteht also durchaus die Möglichkeit, daß die im Berylliummetall enthaltene geringe Eisenmenge bereits den für eine Eisen-Phosphoreszenz optimalen Gehalt überschreitet, so daß nach diesem Verfahren auch aus diesem Grunde stärker phosphoreszierende Präparate nicht zu erhalten sind. Hinzu kommt, daß nach den bisherigen Feststellungen auch sehr kleine Eisenmengen in Sulfid-Präparaten die Wirkung anderer aktivierender Metalle schwächen.

Für eine nähere physikalische Untersuchung kämen also nur die über Berylliumchlorid gewonnenen Präparate vorläufig in Frage, doch wir haben bei der so geringen Intensität der Effekte zunächst davon abgesehen. Hervorgehoben sei aber, daß die nachgewiesene Wirkung von Antimon und Wismut in Einklang steht mit den allerdings lichtstarken Magnesiumsulfid-Phosphoren, wo nur Antimon, Wismut und Mangan als gute Erreger festgestellt werden konnten. Es wird also auch hier die Verwandtschaft von Beryllium und Magnesium, der Stellung im System entsprechend, bestätigt. Bei den durch die Arbeiten der letzten Jahre sinnfällig gemachten Beziehungen zwischen Phosphoreszenz und Krystallstruktur<sup>14)</sup> dürfte die geringe Phosphoreszenz-Fähigkeit der Berylliumsulfid-Präparate auf die mangelhafte Krystall-Ausbildung, besonders der nach dem Chlorid-Verfahren hergestellten Sulfide, zurückzuführen sein, die sich schon in der großen Empfindlichkeit derselben ausdrückt. In dieser Beziehung dürften die aus Metall und Schwefeldampf bei sehr hohen Temperaturen hergestellten Sulfide geeigneter sein. Die Ermittlung der Krystallstruktur von Berylliumsulfid ist von V. M. Goldschmidt und W. Zachariasen<sup>15)</sup> auch an Präparaten nach dieser Herstellungsmethode durchgeführt worden unter Verwendung des gleichen Ausgangsmetalls, das auch uns zur Verfügung stand.

#### Lumineszenz-analytische Anordnung.

Wie bereits erwähnt, wurde die Beobachtung der nur schwachen Phosphoreszenz unserer Berylliumsulfid-Präparate durch eine auch allgemein anwendbare einfache Anordnung zur Lumineszenz-Analyse<sup>16)</sup> erleichtert. Unter Benutzung an sich bekannter Einrichtungen<sup>17)</sup> erzielten wir durch passende Kombination des Metall-Lichtbogens mit einem Filter aus sog. Schwarzglas und einer Sammellinse aus Uviolglas besondere Wirkungen. In Fig. 1 ist die Anordnung im Querschnitt dargestellt:

<sup>12)</sup> B. 56, 666 [1923].

<sup>13)</sup> O. Schellenberg, Ann. Phys. 87, 689 [1928].

<sup>14)</sup> A. Schleede, Naturwiss. 14, 590 [1926]; E. Tiede, M. Thimann, K. Senses, B. 61, 1571 [1928].

<sup>15)</sup> V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze VIII, S. 26 [1927]; W. Zachariasen, Ztschr. physikal. Chem. 119, 201 [1926].

<sup>16)</sup> Vorgetragen in der Deutschen Chemischen Gesellschaft in der Sitzung am 18. Juli 1927 von Hrn. E. Tiede.

<sup>17)</sup> s. z. B. das Buch von P. W. Danckwörtt: Lumineszenz-analyse (Leipzig 1928).

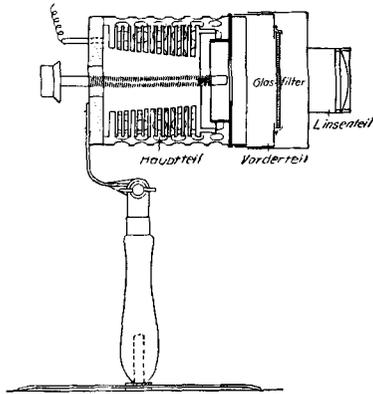


Fig. 1.



Quarzquecksilberlampe frei	
Eisenbogen	„
Kupferbogen	„
Nickelbogen	„
Quarzquecksilberlampe Schwarzglas	
Eisenbogen	„
Kupferbogen	„
Nickelbogen	„
Fe (+) — Cu (—) = Bogen	„
Cu (+) — Fe (—) =	„
Fe (+) — Fe (—) =	„
Ni (+) — Fe (—) =	„
Cu (+) — Ni (—) =	„
Ni (+) — Cu (—) =	„

Fig. 2.

Zwei durch Glimmer isolierte, aus Aluminiumguß hergestellte Halbzylinder sind durch eine Vulkanfiber-Scheibe zusammengehalten. Durch die Aluminium-Halbzylinder ist je eine Eisenschraube durchgeführt, in die die eigentlichen Elektroden aus Eisen oder Kupfer usw. vorn eingeschraubt oder eingeschoben werden können. Die Elektroden sind nur etwa 2 cm lang und können nach dem Abbrand, der sehr langsam erfolgt, leicht ausgewechselt werden. Die Durchbohrungen der strom-zuführenden Eisenschrauben sind nicht genau parallel angeordnet, sondern so, daß die Elektroden leicht im spitzen Winkel zusammentreffen. Isolierende Handgriffe am rückwärtigen Ende der Eisenschrauben gestatten das Einstellen und Nachregulieren des Bogens. Da die Aluminium-Halbzylinder in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise als Rippen- oder Scheiben-Kühler ausgebildet sind, kann der mit 2—3 Ampère betriebene Bogen fast  $\frac{1}{2}$  Stde. hintereinander brennen, ohne daß die Anordnung zu heiß wird. Für längeren Betrieb ist eine wassergekühlte Einrichtung notwendig. Bei 220 Volt Netzspannung wird ein Widerstand von etwa 80 Ohm vorgelegt. Mit Gleichstrom brennt der Bogen ruhig und gleichmäßig, mit Wechselstrom konnte bisher der Bogen nur zwischen einer metallischen und einer Kohle-Elektrode und auch dann nicht betriebssicher erhalten werden. Die das sichtbare Licht abschirmende Schwarzglas-Scheibe<sup>18)</sup> ist etwa 2 mm dick, der Durchmesser der Scheibe beträgt 60 mm. Der Abstand der Filterscheibe, sowie der der Linse vom Lichtbogen kann durch Verschieben der diese Teile lichtdicht abschließenden Metallkappen in genügender Weise variiert werden. Die Zündung des Bogens erfolgt nach Abnahme der die Filterscheibe tragenden Kappe durch Berühren der Elektroden mit einer Bogenlampen-Kohle. Der eigentliche Bogenraum ist durch eine durchlochete Messingscheibe so von dem Filterglas abgetrennt, daß erst nach längerem Gebrauch ein geringfügiger Beschlag von Eisenoxyd die Reinigung der Filterscheibe erforderlich macht<sup>19)</sup>.

Trotz der geringen, für den Bogen erforderlichen Stromstärke läßt die durch die annähernd punktförmige Lichtquelle bequem ermöglichte Anwendung einer Linse so intensive Bestrahlung auf kleiner Fläche zu, daß für alle Zwecke völlig ausreichende Lumineszenz-Effekte entstehen. Größere Flächen können in ausreichender Intensität durch Fortlassen der Linsenkappe bestrahlt werden. Besonders eignet sich die Anordnung auch zur Untersuchung kleiner Objekte, wie Edelsteine und Perlen, und sie erweist sich wertvoll bei den neuen<sup>20)</sup>, kürzlich von uns hergestellten Alkali- und Erdalkali-Hydrid-Phosphoren, die zwar intensive Effekte zeigen, der schwierigen Darstellung wegen bisher aber nur in geringer Menge erhalten werden können.

Die vergleichenden Spektralaufnahmen in Fig. 2 zeigen die verschiedene Licht-Ausfüllung des durch die Schwarzglas-Scheibe ausgeblendeten Bereichs zwischen 400—300  $\mu\mu$ . Untersucht man also z. B. eine Substanz, die eine Erregungsstelle etwa bei 345  $\mu\mu$  hat, so bedient man sich vorteilhaft der Nickel-Elektroden, will man das Gebiet um 325  $\mu\mu$  erregen, so nimmt man Kupfer-Elektroden. Durch Verwendung von gemischten Elektroden kann man sinngemäß fast das ganze ausgefilterte Intervall anregen.

In diesem Zusammenhange sei besonders betont, daß überhaupt mit solchen fluoreszenz-analytischen Anordnungen, die sich des Schwarzglases bedienen, nur die Lumineszenz-Erscheinungen aufgefunden werden können, deren Erregungsstellen im ausgefilterten Bereich liegen, eine Tatsache, die bisher nicht immer genügend beachtet wurde. Zu jeder Fluoreszenz-Emission gehört die entsprechende Erregungs-Verteilung, die dem Stokes-

<sup>18)</sup> Von den Sendlinger optischen Glaswerken in Berlin-Zehlendorf; vergl. Jaeckel, Ztschr. techn. Physik 7, 301 [1926].

<sup>19)</sup> Für wertvolle Ratschläge bei verschiedenen konstruktiven Einzelheiten der beschriebenen Anordnung sei Hrn. Privatdoz. Dr. A. Schleebe in Greifswald bestens auch hier gedankt.

<sup>20)</sup> Noch nicht veröffentlicht.

schen Gesetz zufolge kurzweilliger als das der Analyse nutzbar gemachte Fluoreszenzlicht ist. Liegt also das Erregungs-Gebiet jenseits der Durchlässigkeits-Grenze des Schwarzglases nach kürzeren Wellen, also z. B. bei  $250 \mu\mu$ , so kann eine an sich auslösbare Fluoreszenz oder Phosphoreszenz nicht entwickelt und beobachtet werden. Zur näheren Kennzeichnung dieser wichtigen Sachlage haben wir eine Anzahl unserer früher beschriebenen Phosphore frei und durch unsere Filteranordnung im Eisenlicht untersucht. Die folgende Tabelle zeigt deutlich das unterschiedliche Verhalten bei beiden Erregungs-Arten, und die drei an letzter Stelle angeführten Präparate werden im Schwarzglas-Filter überhaupt nicht erregt.

Ergebnisse bei der Bestrahlung von Phosphoren.

Phosphor	Erregungs-Verteilung	Phosphoreszenz-Effekt bei Bestrahlung mit	
		der Filter-Anordnung (Schwarzglas-Filter, Eisen-Elektroden) $400-300 \mu\mu$	dem Eisenbogen (frei) Gesamtes sichtbares und unsichtbares Gebiet
CaS (Bi)	450—400 $\mu\mu$ 350—300 $\mu\mu$	Hellblau	Blauviolett
Terephthal-säure-Phosphor	320—250 $\mu\mu$ 220 $\mu\mu$	Schwach grünlich	Stark blau
ZnS (Cu)	430 $\mu\mu$ 320—300 $\mu\mu$	Intensiv grün-gelb	Intensiv grün
MgS (Mn)	290—200 $\mu\mu$	—	Intensiv rot
MgS (Di)	260—250 $\mu\mu$	—	Stark orange
AlN (Si)	260—250 $\mu\mu$ 295—270 $\mu\mu$ 310 $\mu\mu$	—	Schwach blau

Diese Versuche zeigen, daß man bei der analytischen Benutzung des filtrierte ultravioletten Lichtes mit möglichst vielen Spektralgebieten arbeiten muß, erst dann kann man endgültige Aussagen über Vorhandensein oder Fehlen von Lumineszenz-Erscheinungen machen.

Für mannigfache Hilfe bei den Versuchen sind wir Hrn. Dr. Walter Schröder zu Dank verpflichtet.

Für den ersten Teil der vorliegenden Untersuchung standen Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung, wofür wir auch hier lebhaften Dank sagen.