

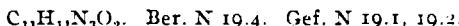
Krystalle aus Alkohol oder aus Aceton; Schmp. etwa 169° unt. Zers. und Gasentwicklung.



Ber. C 61.7, H 5.1, N 24.0, Mol.-Gew. 175.

Gef. „ 61.6, 61.9, „ 5.4, 5.3, „ 24.1, 24.2, „ (in siedend. Aceton) 177, 172.

Die sauer reagierende Acetylverbindung des Dicyan-o-tolyl-hydroxylamins krystallisiert in farblosen, doppelbrechenden Blättchen und schmilzt bei etwa 178° unt. Zers.



Die Aceton-Verbindung aus dem o-Tolylderivat krystallisiert in Blättchen und schmilzt bei 177°; der Acetophenon-Körper, ebenfalls stark doppelbrechende Blättchen aus Benzol, schmilzt bei 96°.



Dicyan-p-tolyl-hydroxylamin schmilzt unerwartet niedriger als die o-Tolylderivat, bei etwa 140° unter vollständiger Zersetzung.



Die Acetylverbindung, gewonnen durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf den p-Tolyl-Abkömmling unter Vermeidung jeglicher Erwärmung: lange, farblose Nadeln aus Alkohol; schmilzt bei ungefähr 151° unt. Zers.

73. Erich Tiede und Ernst Weiß: Über den Feinbau von Phosphoren und seine Beziehung zu atomchemischen Fragen.

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

(Vorgetragen in d. Sitzung am 16. November 1931 von Hrn. E. Tiede; eingegangen am 8. Januar 1932.)

P. Lenard hat in seinen klassischen Untersuchungen über die Sulfid-Phosphore die physikalische Seite der Phänomene durch Anwendung der licht-elektrischen Theorie erklärt und dabei bekanntlich als erster wesentliche Merkmale unserer heutigen Vorstellungen vom Bau der Atome angegeben¹⁾. Schon im Jahre 1909 nennt Lenard die Phosphorescenz-Erscheinungen „ein Eingangs-Tor zur weiteren Erkenntnis der Natur der Atome“²⁾. Der chemische Aufbau der phosphorescenz-fähigen Systeme, d. h. die sog. Präparation, ist empirisch in zahllosen Einzelversuchen ermittelt worden, und wir wissen heute, daß die Phosphore keine chemischen Verbindungen im gewöhnlichen Sinne darstellen. Es sind nach R. Willstätters³⁾ treffender Kennzeichnung Gemische, die durch „Synergie“ die Natur neuer chemischer Verbindungen haben. Nach den gebräuchlichen Präparations-Methoden werden z. B. die reinen Erdalkalisulfide — aus Oxyd und Schwefel bei Rotglut gewonnen — mit einem Zusatz einer Spur eines geeigneten Schwermetallsalzes und einer geringen Menge eines Schmelzmittels verrieben und bei etwa 1000° zum Phosphor geglättet. Magnesiumsulfid-Phosphore können nur nach dem von E. Tiede und Fr. Richter angegebenen Verfahren⁴⁾ erhalten werden, wobei Magnesiumsulfat, mit

¹⁾ P. Pringsheim, Fluorescenz und Phosphorescenz (3. Aufl., bei Springer, [1928], S. 6).

²⁾ Sitz.-Ber. Heidelberg. Akad. 1909, 3. Abhandl., S. 24 (Über Licht-Emission).

³⁾ Ztschr. angew. Chem. 42, 896 [1929]. ⁴⁾ B. 55, 69 [1922].

dem notwendigen Schwermetall-Zusatz versehen, durch Schwefelkohlenstoff zu MgS reduziert wird. Die wichtigen Zinksulfid-Phosphore werden durch Glühen von geeignet vorpräpariertem, gefälltem Zinksulfid bei etwa 1000° gewonnen⁵⁾.

Über den chemischen Bau der Phosphore hat Lenard nur bemerkt, daß in den Systemen offenbar amorphe Substanzen vorlägen, in denen als eigentliche Träger der Phosphorescenz große, besonders angeordnete Molekül-Aggregate — „Zentren“ — angenommen werden müssen, wobei bei der notwendigen hohen Darstellungs-Temperatur die Einlagerung der Schwermetall-Spuren in das Grundsulfid durch Diffusion erfolgt. Der Schmelzmittel-Zusatz soll dabei die Ausbildung der Zentren fördern. Keinesfalls aber betrachtet Lenard diese Systeme als glasartige Schmelzen, in denen alle Unterschiede der Ausdehnungskoeffizienten aufgehoben sind. Es handelt sich nach ihm also nicht um feste Lösungen, denn vollständiges Schmelzen, das ein homogenes Gemisch der Bestandteile ergibt, führt stets zur Vernichtung des Phosphors⁶⁾.

Die v. Lauesche Fundamental-Entdeckung hat in neuerer Zeit die Möglichkeit gegeben, die ersten Vorstellungen über den Bau der Phosphore weiter zu entwickeln. Es konnte in Arbeiten der Tiedeschen Schule, besonders von A. Schleede⁷⁾, bewiesen werden, daß die in Rede stehenden anorganischen Sulfid-Oxyd-Nitrid-Phosphore krystallinen Aufbau haben müssen. Das zum Teil entbehrliche Schmelzmittel wirkt bei der Präparation als Mineralisator. Die Gitter-Struktur der Phosphore gab Veranlassung, über das Phosphorescenz-Zentrum verfeinerte Vorstellungen zu entwickeln. Man faßt die Zentren als Mikro-krystallgebiete auf, in denen die wirkenden Schwermetalle als Anlagerungsverbindungen zu denken sind, die durch Störung der Gitter die zur Licht-Emission nötigen Vorbedingungen schaffen⁸⁾. Besonders aber sind in diesem Zusammenhang die geistreichen Vorstellungen von A. Smekal⁹⁾ zu erwähnen, der annimmt, daß die wirkenden Metalle an den sog. Fehl- oder Lockerstellen der Realkristalle eingelagert sind. Smekal hat auch darauf hingewiesen, daß die Phosphorescenz-Erscheinungen noch quantitativ verwertbare Kunde vom Krystallbau geben, wo die röntgenspektroskopischen Methoden versagen.

Unabhängig von diesen rein theoretischen Vorstellungen hatte E. Tiede bereits im Jahre 1927 Versuche begonnen, „durch Nutzbarmachung von Diffusions- und Platzwechsel-Versuchen an geeigneten Sulfid-Phosphoren die den aktivierenden Metall-Einwanderungen zugrunde liegenden Atomvorgänge gewissermaßen der direkten Beobachtung zugänglich zu machen“¹⁰⁾. Die neue Idee hierbei war, den Aufbau der phosphorescenz-fähigen Systeme systematisch in Einzelsegmente zu zerlegen. Zu diesem Zweck sollte das

⁵⁾ Handbuch d. anorgan. Arbeitsmethoden (Tiede/Richter), Bd. IV, S. 327, Artikel von R. Tomaschek.

⁶⁾ P. Lenard, Sitz.-Ber. Heidelberg. Akad. 1918, 11. Abhandl., S. 20, Anm. 375 (Über Ausleuchtung und Tilgung).

⁷⁾ Naturwiss. 14, 586 [1926] (Über den chemischen Bau der Phosphore).

⁸⁾ B. Gudden u. R. Pohl, Ztschr. Physik 16, 170 [1923]; R. Tomaschek, Marburg. Ber. 1929. Über den Phosphorescenz-Vorgang (bei O. Eisner, Berlin); ferner Ztschr. Elektrochem. 36, 738 [1930].

⁹⁾ Über den Aufbau der Realkristalle, Como 1927 (Nicola Zanichelli, Bologna).

¹⁰⁾ E. Tiede, Max Thimann u. K. Sensse, B. 61, 1572 [1928].

absolut metall-freie, also hochgereinigte Grundsulfid schrittweise steigenden Temperaturen ausgesetzt und dabei die Temperatur ermittelt werden, bei welcher das dem reinen Grundsulfid zunächst mechanisch zugemischte Fremdmetall seine aktivierende Wirkung auszuüben beginnt. Diese Temperaturen sollten dann mit den Ergebnissen der bekannten Arbeiten von Tammann¹¹⁾, und seiner Schule über „Reaktionen im festen Zustand in pulvörmigen Gemischen“ verglichen werden. Unsere Resultate konnten auch in Beziehung zu den so anregenden krystallochemischen Untersuchungen von V. M. Goldschmidt¹²⁾ gebracht werden, wodurch eine Auswertung der Ergebnisse nicht nur für den Feinbau der Phosphore, sondern auch für allgemeine atomchemische Probleme möglich erschien. Die gemeinsam mit M. Thimann und Henriette Tomaschek seinerzeit begonnenen Versuche haben uns die erwarteten Resultate in vollem Umfang gebracht¹³⁾.

Zur Durchführung der oben skizzierten langsamen Synthese von Phosphoren wählten wir zunächst die Systeme Zinksulfid/Kupfer und Zink-Cadmium-Sulfid/Kupfer, ferner auch Zinksulfid/Mangan. Anschließend kontrollierten wir unsere Ergebnisse an den mit Wismut und mit Antimon aktivierten Magnesiumsulfid-Präparaten. Das unter der Bezeichnung „Sidotsche Blende“ zuerst bekannt gewordene lumineszenzfähige Zinksulfid schien für unser Vorhaben deshalb besonders geeignet, weil das Grundmaterial, also das reine ZnS, in deutlich krystalliner Struktur gewonnen werden kann, wobei die beiden bekannten Gitter — Blende und Wurtzit — leicht synthetisch dem natürlichen Vorkommen nachgebildet werden können. Frühere Arbeiten von E. Tiede und A. Schleede¹⁴⁾ hatten ergeben, daß beide Strukturen phosphorescenz-fähig präpariert werden können. Als beste Erreger von Phosphorescenz in reinem ZnS wirken Kupfer und Mangan, wie bereits im Jahre 1904 gleichzeitig und unabhängig von H. Grüne¹⁵⁾ und von K. A. Hofmann gemeinsam mit W. Ducca¹⁶⁾ gefunden wurde. Durch die sorgfältigen Arbeiten von A. A. Guntz¹⁷⁾ ist später die gewöhnliche Präparation von Zinksulfid-Phosphoren sehr eingehend studiert worden, und Guntz hat auch gefunden, daß in diesen Systemen das Grundsulfid von Zink zum Teil ersetzt werden kann durch Cadmiumsulfid, wobei als aktivierendes Metall ebenfalls stets Kupfer notwendig ist. Das charakteristische grüne Leuchten des ZnS/Cu-Phosphors wandelt sich bei steigendem Zusatz von Cadmiumsulfid, der sich zuerst bei einem Gehalt von 1—2% bemerkbar macht, allmählich in gelb und bei Steigerung der Cadmiumsulfid-Zugabe bis zu 30% in tiefrotes Luminescenz-Leuchten um. Die wirkende Konzentration an Kupfer liegt dabei zwischen 3×10^{-6} bis 5×10^{-4} g Kupfer auf 1 g ZnS.

Der Frage des Schmelzmittels war bei unseren Versuchen besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Wir mineralisierten unser reinstes ZnS durch Glühen mit etwa 1% reinstem NaCl und wuschen dann das NaCl möglichst

¹¹⁾ Ges. Wiss. Göttingen 1930, Nr. 5 und die dort angezogene Literatur.

¹²⁾ B. 60, 1263 [1927] und Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente, Bd. V bis VIII, Oslo 1927/28.

¹³⁾ Für alle Einzelheiten der experimentellen Durchführung muß der Zeitverhältnisse wegen weitgehend auf die Dissertation von E. Weiß: Über den Feinbau von Phosphoren usw., Berlin 1932, verwiesen werden.

¹⁴⁾ B. 53, 1721 [1929]. ¹⁵⁾ B. 87, 3076 [1904]. ¹⁶⁾ B. 87, 3410 [1904].

¹⁷⁾ Ann. Chim. Phys. [10] 5, 157, 363, 6, 5 [1926]. Congrès d'Alger, Avril 1930.

quantitativ mit reinstem Wasser aus. Für die eigentliche Synthese hatten wir so gut krystallisiertes Ausgangs-Sulfid. Magnesiumsulfid braucht nach unseren früheren Erfahrungen kein besonderes Krystallisierungsmittel und erleichterte somit die eindeutige Bewertung der Diffusionsversuche. Wesentlich für die Arbeit war die nach mühevollen Versuchen reproduzierbar gegebene Möglichkeit, völlig kupferfreies Zinksulfid als Ausgangsmaterial zu haben, das empfindlich auf die geringste Spur von bewußt zugegebenem Kupfer durch sprunghafte Auftreten der charakteristischen grünen Emissionsbande reagierte. Dieses reinste Ausgangs-Sulfid zeigte nur noch eine, bis jetzt nicht zu beseitigende, schwache bläuliche Fluorescenz, die wir vorläufig noch auf äußerst geringe Restverunreinigungen zurückführen möchten. Diese schwache Fluorescenz störte unsere Versuche nicht. Das reinste Magnesiumsulfid zeigte keine Fluorescenz. Natürlich wurde der bei der Reindarstellung aller Materialien wesentlichen Frage der benutzten Gefäße sorgsame Aufmerksamkeit gewidmet, und es wurden dabei die Erfahrungen der Phosphorescenz-Chemie, sowie der Atomgewichts-Arbeiten peinlich beachtet. Elektrolytische Reinigungsverfahren, Anwendung der bewährten Membranfilter nach Zsigmondy und Bachmann und vielfache Verwendung von Geräten aus Bergkrystall ermöglichten den befriedigenden Verlauf der Experimente.

Die für die langsame Synthese der Phosphore benutzten Röhrchen aus Bergkrystall waren 30 cm lang und hatten einen Durchmesser von 0,5 cm. Zunächst wurde eine etwa 5 cm hohe Schicht des reinen Sulfids eingefüllt. Dann wurde der Schwermetall-Zusatz in Form von wenigen Millimetern Kupfersulfid darüber geschichtet und über diesen wieder eine 5 cm hohe Schicht des reinen Grundsulfids gebracht. Außer dieser Schichtmethode benutzten wir noch ein anderes, als Mischmethode gekennzeichnetes Verfahren, wobei wir in die Bergkrystall-Röhrchen eine gleichmäßige Mischung des Grundsulfids mit dem Schwermetall-Zusatz einfüllten. Die Röhrchen wurden mit einem durch einen Glasstab verschlossenen Gummischlauch verschlossen. Die Figuren mögen im übrigen unsere Anordnung erläutern. In Fig. 1 ist die Einwanderung von Kupfer in Zinksulfid, in Fig. 3 die Einwanderung von Antimon in Magnesiumsulfid dargestellt. Bei der Untersuchung der Einzelvorgänge bei der Bildung der Zink-Cadmium-Sulfid-Phosphore haben wir einmal (Fig. 2) CuS mit einer vorgeglühten (1000°) Mischung von reinstem ZnS/CdS, ferner (Fig. 4) reines CdS mit einem fertigen Zinksulfid/Kupfer-Phosphor unter- und überschichtet.

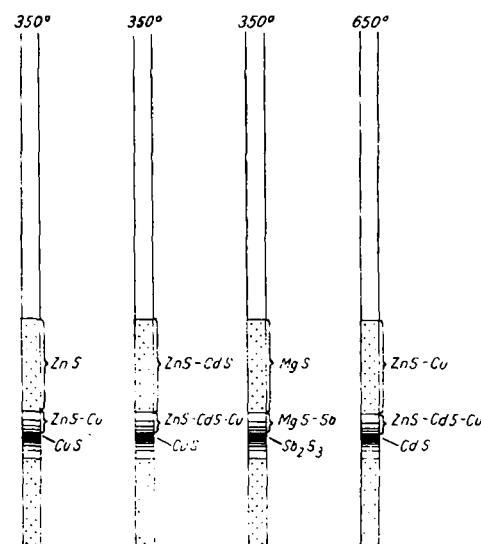


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Als Thermostaten benutzten wir bis 500° einen sog. Thermometer-Kontrollapparat¹⁸⁾, der aus einem elektrisch geheizten großen Messingblock mit Längsbohrungen bestand,

¹⁸⁾ Firma H. Seibert, Berlin-Pankow.

in die wir die Bergkristall-Röhrchen in Schutzröhren aus Porzellan einsetzten. Für höhere Temperaturen hatten wir einen großen, gut isolierten elektrischen Röhren-Ofen in Gebrauch, wobei wir durch ein in den Heizraum eingebrachtes Silberrohr das Temperatur-Gefälle wirksam ausgleichen konnten. Wir haben weit über 70 Einzelversuche ausgeführt, und dabei die Versuchs-Dauer bis zu 20 Tagen ausgedehnt.

Das übereinstimmende Ergebnis der vielfach wiederholten und besonders auch bei der Beurteilung der optischen Effekte unabhängig einzeln und selbständige kontrollierten Versuche war folgendes: Die aktivierende Wirkung des Schwermetalls und damit die Ausbildung der charakteristischen Phosphorescenz-Erscheinungen beginnt bei etwa 330° . Diese Temperatur-Schwelle zeigte sich bei allen bisher untersuchten Systemen innerhalb weniger Grade konstant. Ein besonderer Einfluß des Anions bei den Metallsalzen machte sich nicht bemerkbar, wenn wir z. B. bei der Aktivierung von ZnS das Kupfer als Sulfid, Oxyd oder auch bei einigen Versuchen nach der Mischmethode als Sulfat benutzten. Bei der Schichtmethode traten bei der erwähnten Grenztemperatur gleichmäßig nach oben wie nach unten an den Berührungsflächen des reinen Grundmaterials mit dem Schwermetall-Zusatz ringförmige, gleichmäßig in dem jeweils charakteristischen Luminescenzlicht leuchtende Zonen auf. Beobachtet wurde im Licht des durch ein Schwarzglas abgedeckten Eisen-Bogens. Bei der Mischmethode wurde natürlich bei derselben Temperatur die ganze Mischung zum Phosphor gewandelt. Bei der Schichtmethode beobachtet man entsprechend der sich in den Randzonen abstugenden Konzentration an aktivierendem Metall Zonen verschieden langen Nachleuchtens. So liegt z. B. beim ZnS, dem in der Mitte eingebetteten CuS gleichmäßig nach beiden Seiten hin benachbart, zunächst eine Zone sehr kurz nachleuchtenden Phosphors (den bekannten Lenardschen Zentren hohen Metallgehalts mit Momentanleuchten entsprechend). Mit abnehmender Metall-Konzentration also bei wachsender Entfernung vom CuS in der Mitte des Röhrchens verstärkt sich das Nachleuchten bis zu einer Zone optimaler Phosphorescenz. Anschließend liegt ein Gebiet immer mehr abnehmender Luminescenz dem immer geringer werdenden Kupfergehalt entsprechend.

In allen untersuchten Fällen trat also die phosphorigene Wirkung des Schwermetalls bei der überraschend niedrigen Temperatur zwischen 330 bis 350° ein. Völlig verschieden davon war der Versuchsverlauf in dem in Fig. 4 skizzierten Fall, wo Cadmiumsulfid aktivierend in einen fertigen Zinksulfid/Kupfer-Phosphor einwandern sollte. Erst bei 650° , also 300° über der Metall-Wirkung, trat hier in allen mannigfach variierten Experimenten in den Randzonen die charakteristisch gelbe bis rote Farbe des Luminescenz-Lichtes auf, die den bekannten Guntzschen Zink-Cadmium-Sulfid/Kupfer-Phosphoren entspricht. Auch die Mischmethode, bei der ein fertiger ZnS/Cu-Phosphor, mit Cadmiumsulfid mechanisch vermengt, langsam steigenden Temperaturen ausgesetzt wurde, ergab fast schlagartig bei 650° die Ausbildung des Guntzschen Phosphors.

Zur Sicherstellung der neuartigen Ergebnisse modifizierten wir verschiedentlich die Versuchs-Bedingungen. So stellten wir fest, daß bei der aktivierenden Einwanderung von Cu in reinstes ZnS keine Spur eines Effektes beobachtet werden konnte, wenn man die Mischung oder Schichtung etwa 200 Stdn. bei $280-320^{\circ}$ hielt. Steigerten wir dann die Temperatur um $10-20^{\circ}$, so war nach 24 Stdn. volle Ausbildung der Phosphorescenz erfolgt (Fig. 1).

Hielten wir in einem anderen, auch mehrfach wiederholten Versuch das in Fig. 4 wiedergegebene Röhrchen, in dem CdS mit Zinksulfid/Kupfer-Phosphor über- und unterschichtet war, über 170 Stdn. zwischen 620—630°, so konnten wir keinerlei Effekt an den Berührungszenen feststellen. Bei Steigerung der Temperatur auf 645—650° trat bereits innerhalb von 4 Stdn. die erwartete Wirkung sprunghaft ein. Ließen wir umgekehrt Kupfer in ein aus reinsten Komponenten von ZnS mit 10%—20% CdS bei 1000° hergestelltes Misch-Grundmaterial einwandern (Fig. 2), so trat die Ausbildung des Guntzschen Phosphors folgerichtig bereits bei 330—350° ein.

Wir sehen in unseren Versuchen in erster Linie den experimentell eindeutig erbrachten Beweis dafür, daß die Einwanderung des Phosphorogens und die den Guntzschen Präparaten offenbar zugrunde liegende Mischkrystall-Bildung zwischen Zinksulfid und Cadmiumsulfid atomchemisch und krystall-physikalisch deutlich zu unterscheidende Vorgänge sind, die sich nach verschiedenen Richtungen hin auswerten lassen.

In einigen ergänzenden Versuchen prüften wir den Einfluß der Blende und der Wurtzit-Gitterstruktur von ZnS auf die jeweiligen Temperaturlagen. Bei der Kupferwirkung konnten wir keinen Unterschied feststellen. Bei der Ausbildung des Guntzschen Phosphors scheint das hexagonale Cadmiumsulfid bei etwas niedrigeren Temperaturen in das hexagonale Wurtzit-Gitter des ZnS einzuhwandern. Bei der Bildung des Phosphors aus dem ZnS-Blende-Gitter muß in Übereinstimmung mit Versuchen von Guntz durch das eingelagerte Cadmiumsulfid erst eine Umlagerung in das Wurtzit-Gitter erzwungen werden.

Für die bekannte Mangan-Wirkung im Zinksulfid scheinen unsere Difusionsversuche, die noch ausgebaut werden sollen, zu zeigen, daß Mangan neben einer Wirkung als Phosphorogen auch, ähnlich wie Cadmium, in das Grundmaterial unter teilweisem Ersatz des ZnS eintreten kann, wobei aber auch Kupfer als Metall wirksam ist.

Für den Feinbau der untersuchten Phosphore folgern wir aus unseren Experimenten, daß die wirkenden Metallatome in die Gitter der Grundsulfide sich einlagern, ohne in einen, eigentlichen Platzwechsel mit den Komponenten des Grundmaterials einzutreten. Wir schließen uns also im Prinzip der bereits erwähnten, von Smekal gegebenen Vorstellung an. Ob die Einlagerung an Fehl- oder Lockerstellen in jedem Fall erfolgt, oder ob andere Inhomogenitäten des Realkristalles, etwa Korngrenzen, hierbei eine Rolle spielen, liegt außerhalb des für uns experimentell zunächst faßbaren.

Die von anderer Seite, besonders auch von R. Tomaschek¹⁹⁾, in jüngster Zeit über den Bau der Phosphore entwickelten Vorstellungen sind mit unseren Versuchen daher in bester Übereinstimmung. Erinnert sei auch an die wahrscheinlich sehr ähnlichen physikalischen Bedingungen bei thorierten Wolfram-Kathoden, wo das Wandern des Thors nicht als eine Diffusion durch das Krystall-Gitter, sondern als ein Gleiten längs der Krystall-Begrenzungsfächen aufgefaßt wird²⁰⁾. Besondere Versuche müssen entscheiden, ob bei den Phosphoren auch Vorgänge an den Oberflächen, etwa unter Beteiligung adsorbiertener Gase, mitspielen. Auch die den chemischen Aufbau der in den

¹⁹⁾ vergl. Fußnote 8.

²⁰⁾ A. Gehrts, Ztschr. techn. Physik 12, 66 [1931].

Photozellen aller Art vorliegenden Systeme betreffenden Vorstellungen sind in diesem Zusammenhang zu nennen²¹⁾.

In Beziehung zu den bereits erwähnten wichtigen Arbeiten von Tammann ist darauf hinzuweisen, daß die von uns beobachtete Temperatur der Metallwirkung in Phosphoren bei $330-350^{\circ}$ noch 40° unter der Temperatur des „beginnenden Platzwechsels“ (bei ZnS nach Tammann bei $390^{\circ} \pm 10^{\circ}$) liegt.

Andererseits zeigen die Temperatur-Lagen bei der Bildung des Zink-sulfid-Cadmiumsulfid/Kupfer-Mischphosphors bei etwa 650° , daß erst bei dieser hohen Temperatur die zur Mischkristall-Bildung notwendige völlige gegenseitige Durchwanderung der Komponenten erfolgt²²⁾. Die Arbeiten der Tammannschen Schule²³⁾ unter Berücksichtigung unserer Versuche regen dazu an, auch Reaktionen zwischen festen Körpern, z. B. zwischen ZnO und SiO₂ oder CaO₃ und WO₃, phosphoreszenz-chemisch zu verfolgen. Calciumwolframat und manganhaltiges Zinksilicat sind bekanntlich besonders durch Röntgen-Strahlen stark erregbar.

Auch zu den krystallochemischen Arbeiten von V. M. Goldschmidt können unsere Versuche, ebenso wie die kürzlich hier behandelten luminescenz-fähigen Aluminiumoxyd-Systeme²⁴⁾, in Beziehung gebracht werden.

Beachtenswert erscheint ganz allgemein die Tatsache, daß als Grundstoffe phosphorescenz-fähiger Systeme Atom-Gitter und Ionen-Gitter sich in keiner Weise unterscheiden. Die im Steinsalz-Gitter vorliegenden Erdalkalisulfide eignen sich ebenso hervorragend zum Aufbau von Phosphoren wie die als Atomgitter angesprochenen Sulfide von Zink in der Blende- und der Wurtzit-Struktur oder die Nitride von Bor und Aluminium²⁵⁾.

In den beiden Gitter-Typen, in denen ZnS auftritt, zeigt Kupfer zwar keinen Unterschied hinsichtlich der Aktivierungs-Temperatur, aber die Phosphorescenz zeigt physikalisch deutliche Verschiedenheiten; z. B. ist die Nachleuchtdauer der Wurtzit-Form wesentlich länger als die der Blende. Auch in den Farben des emittierten Lichtes zeigen sich charakteristische Unterschiede. Nach den Untersuchungen von V. M. Goldschmidt sind die Partikel-Abstände beider Strukturen innerhalb der Meßgenauigkeit gleich, so daß die beschriebenen Unterschiede in der Phosphorescenz empfindliche Kriterien sind.

Die von uns beobachtete Wirkung von Mangan in Zinksulfid, analog der Cadmium-Wirkung, läßt sich aus den von Goldschmidt gegebenen Partikel-Abständen gut erklären.

Schließlich haben wir uns unter dem Eindruck unserer Versuche noch mit der schon oft diskutierten Frage beschäftigt, warum in bestimmten Grundmaterialien nur bestimmte Metalle phosphorescenz-erregend wirken. Lenard²⁶⁾ hat hierzu bemerkt, daß offenbar nur die Metalle bis zum Chrom wirken können, und er hatte auf die leichte licht-elektrische Erregbarkeit der schwereren Elemente hingewiesen. Es war aber bisher unerklärt, warum

²¹⁾ B. Gudden, Physikal. Ztschr. **32**, 832 [1931]; vergl. die Arbeiten von Le Blanc, Forsch. u. Fortschr. **6**, 349 [1930].

²²⁾ vergl. hierzu A. Smekal, Naturwiss. **16**, 262 [1928], **18**, 306 [1930].

²³⁾ W. Jander, Ztschr. angew. Chem. **43**, 1060 [1930], **44**, 458 [1931].

²⁴⁾ E. Tiede u. R. Piwonka, B. **64**, 2252 [1931].

²⁵⁾ Bemerkenswerterweise scheint nach einigen orientierenden Versuchen auch Phosphorstickstoff ein gutes Grundmaterial abzugeben.

²⁶⁾ Ann. Physik [8] **115**, 663 [1904].

z. B. das an licht-elektrisch ablösbarer Elektronen so reiche Wismut besonders gute Phosphore mit den Sulfiden von Calcium und Magnesium gibt, im Zinksulfid aber nur schwache Effekte zeigt. Ein weiteres Beispiel ist Blei, das in CaS und SrS gut, in MgS und ZnS dagegen nicht phosphorogen wirkt. Die Auffassung, daß die Gitter-Fremdheit des Phosphorogens notwendig ist, kann nicht aufrecht erhalten werden. Einmal haben unsere synthetischen Versuche ergeben, daß bei der Wirkung des Phosphorogens das Metall nur an- und nicht eingelagert wird, und ferner zeigen Bleisulfid und Mangansulfid, die im Steinsalz-Gitter vorliegen, gute Wirkung in den im gleichen Gitter befindlichen Grundsulfiden der Erdalkalien.

Wir haben nun, wie der eine von uns (Tiede) bereits vor einigen Monaten hier erwähnte²⁷⁾, festgestellt, daß ein Vergleich der „kleinsten Atom-Abstände“ des metallischen Elementes im Grundmaterial mit den „kleinsten Atom-Abständen“ der jeweils wirkenden Metalle das überraschende Resultat ergibt, daß nur dann ein Metall wirkt, wenn sein kleinsten Atom-Abstand gleicher Durchmesser kleiner ist, als der Durchmesser des metallischen Elementes im Grundmaterial. Wir geben hier diese neu gefundene Beziehung mit allem Vorbehalt zunächst als einfache Hypothese. Unserer Spekulation liegt besonders das in den Arbeiten von V. M. Goldschmidt gesammelte Zahlenmaterial zugrunde. Wir haben unsere Betrachtung zunächst beschränkt auf die eigentlichen Phosphore, d. h. solche Systeme, die durch eine lang anhaltende, licht-starke Phosphorescenz nach vorangehender geeigneter Erregung durch Licht ausgezeichnet sind. Neben den Lenard-Phosphoren konnten wir auch die im wesentlichen in unserem Laboratorium untersuchten Sulfid-, Oxyd- und Nitrid-Phosphore der Beziehung ausnahmslos unterordnen. Aufgenommen in die Tabelle sind auch die in der Pohlschen Schule²⁸⁾ dargestellten Natriumchlorid-Phosphore. Nicht berücksichtigt sind die mit seltenen Erden aktivierten Präparate, da hier einmal die notwendigen Zahlenwerte noch fehlen und auch, weil in diesen durch schmalbandige, oft linienhafte Emissionen gekennzeichneten Systemen auch physikalisch besondere Verhältnisse vorliegen. Die Tabelle auf S. 372 zeigt, daß die gebräuchliche Unterscheidung zwischen Ionen- und Atom-Gittern nicht berücksichtigt worden ist. In der Tat führt ein Versuch, die Ionen-Radien zugrunde zu legen, zu keinem brauchbaren Ergebnis. Wir haben zur Erläuterung dieser Tatsache auch die Ionen-Durchmesser an zweiter Stelle eingesetzt. In diesem Zusammenhang darf darauf hingewiesen werden, daß z. B. auch in den Goldschmidtschen Arbeiten hervorgehoben wird, daß die Frage Atom- oder Ionen-Gitter noch weiterer Klärung bedarf. Wir hatten ja schon oben bemerkt, daß jedenfalls die Phosphorescenz-Fähigkeit keinerlei Unterschiede anzeigen.

Aus der Tabelle ist z. B. zu ersehen, warum das besonders wirksame Wismut im MgS so gut, im ZnS dagegen nicht als Phosphorogen auftreten kann. Antimon mit dem Atom-Abstand 2.87 läßt sich wohl im Magnesium (3.19), in Calcium (3.93) und Strontium (4.27), aber nicht im Zink (2.65) aktiv einlagern. Natürlich kann die aufgefundenen Beziehungen nicht alle Vorbedingungen erfassen, die zur Ausbildung eines Phosphors notwendig sein dürften. Schon Lenard hat in seinen grund-

²⁷⁾ B. 64, 2252 [1931].

²⁸⁾ Ztschr. Physik 44, 860 [1927], 45, 1 [1927], 48, 384 [1928], 57, 163 [1929], 57, 638 [1929], 59, 378 [1930].

legenden Arbeiten ausgesprochen, daß neben der einfachen Einwanderung des wirkenden Metalls in das Zentrum noch von Fall zu Fall verschiedene anziehende chemische Kräfte angenommen werden müssen, um aus der einfachen Annäherung die physikalisch wirksame Kombination zu ergeben²⁹⁾. Wir werden die Diffusions-Versuche besonders auch auf die Erdalkali-Systeme ausdehnen. Dabei wird sich Gelegenheit ergeben, auf Grund der Tabelle mögliche Voraussagen im Experiment zu prüfen. Unser in mancher Hinsicht der bekannten wichtigen Emaniermethode von O. Hahn³⁰⁾ vergleichbares Diffusions-Verfahren dürfte als Sonde für Atomvorgänge auch an Hand der in der Tabelle gegebenen Beziehungen weiterer Anwendung fähig sein.

Frl. Dr. Frieda Goldschmidt sind wir für vielfache Hilfe und der Notgemeinschaft für materielle Unterstützung zu lebhaftem Dank verpflichtet.

Tabelle.

	Sulfid	Chlorid	Sulfide u. Oxyde			Sulfide			Nitride		Oxyd
Atom-Durchmesser	Na	Na	Ca	Sr	Ba	Zn	Mg	Si	Al	B	Al
Atom-Durchmesser	3.72	3.72	3.93	4.27	4.37	2.65	3.19	2.35	2.86	1.94	2.86
Ion-Durchmesser	1.78	1.78	2.12	2.54	2.86	1.66	1.56	0.78	1.14	0.40	1.14
Bi....	—	—	3.10	3.10	3.10	—	3.10	—	—	—	—
Pb ...	—	—	2.20*	2.20	2.20	—	2.20*	—	—	—	—
Pb ...	—	3.49	3.49	3.49	3.49	—	—	—	—	—	—
Tl....	—	2.64*	2.64*	2.64*	2.64	—	—	—	—	—	—
Tl....	—	3.89	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pt....	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.76
Sb ...	—	—	2.87	—	—	—	2.87	—	—	—	1.22*
Sb ...	—	—	1.80	—	—	—	1.80*	—	—	—	—
Ag ...	—	2.88	2.88	—	—	—	—	—	—	—	—
Ag ...	—	2.26*	2.26*	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn ...	—	—	—	2.65	—	—	—	—	—	—	—
Zn ...	—	—	—	1.66	—	—	—	—	—	—	—
Cu ...	2.55	2.55	2.55	2.55	2.55	2.55	—	—	—	—	—
Cu ...	1.92*	1.92*	1.92	1.92	1.92	1.92	1.92*	—	—	—	—
Fe ...	2.57	—	—	—	—	—	—	—	2.57	—	—
Fe ...	1.34	—	—	—	—	—	—	—	1.34*	—	—
Mn ...	—	—	2.58	2.58	—	2.58	2.58	—	—	—	—
Mn ...	—	—	1.82	1.82	—	1.82*	1.82*	—	—	—	—
Si ...	—	—	—	—	—	—	—	—	2.35	—	—
Si ...	—	—	—	—	—	—	—	—	0.78	—	—
C	—	—	—	—	—	—	—	1.54	—	1.54	—
C	—	—	—	—	—	—	—	0.40	—	0.40	—

*) Ordnet sich nicht ein.

²⁹⁾ Lenard u. Hausser, Sitz.-Ber. Heidelberg. Akad. 1912, 12. Abh., S. 34.

³⁰⁾ Sitz.-Ber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1930.