

## 107. Erich Tiede: Krystallochemische Untersuchungen an MgO- und LiF-Phosphoren.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]  
(Eingegangen am 24. Februar 1939.)

Im Jahre 1920 habe ich gemeinsam mit A. Schleede<sup>1)</sup> die Lumineszenz des metall-aktivierten Zinksulfids bewußt an den beiden Krystallformen Blende und Wurtzit studiert, und anschließend hat besonders A. Schleede<sup>2)</sup> auf Grund röntgenoptischer Versuche die Notwendigkeit krystalliner Struktur der sog. Lenard-Phosphore sicher gestellt. Im Jahre 1932 habe ich dann an dieser Stelle<sup>3)</sup> die Vermutung ausgesprochen und experimentell gestützt, daß der Atomdurchmesser der phosphorogen wirkenden Metalle kleiner sein muß, als der Atomdurchmesser der Metallatome in den lumineszenzfähigen Systemen. Es muß also z. B. im Magnesiumsulfidsystem der Atomdurchmesser der aktivierend wirkenden Metalle Bi, Sb, Mn kleiner sein als der Durchmesser des Mg-Atoms. In der damals veröffentlichten Tabelle sind diese Beziehungen an einer größeren Anzahl von phosphoreszenzfähigen Systemen, die in der Literatur beschrieben waren, oder, die von meinen Schülern und mir aufgefunden waren, aufgezeigt worden. In letzter Zeit hat besonders N. Riehl<sup>4)</sup> auf meine Tabelle hingewiesen und durch eigene Versuche die allgemeinere Bedeutung dieser „Regel“ bewiesen. Ich sehe übrigens keinen Anlaß, an Stelle von Atom-Durchmesser oder -Radius Atomvolumen zu setzen, wie Riehl es tut. Der einfach aus dem Radius zu berechnende Kugelinhalt verändert das Bild natürlich nicht. Die Größen aber, die als „Volumen pro Atom“ und als „Atomvolumen“ schlechthin definiert<sup>5)</sup> sind, sind für meine Regel unbrauchbar, ebenso wie der sog. „Atomraum“.

Riehl glaubt ferner, daß ich nicht die „Einbaufähigkeit“, sondern nur die „Lumineszenzfähigkeit“ zur Diskussion gestellt habe. Er übersieht aber, daß ich in der erwähnten Arbeit ausdrücklich sage, daß

„aus der Tabelle z. B. zu ersehen ist, warum das besonders wirksame Wismut im MgS so gut, im ZnS dagegen nicht als Phosphorogen auftreten kann. Antimon mit dem Atomabstand 2.87 läßt sich wohl im Magnesium (3.19) und Strontium (4.27), aber nicht im Zink (2.65) aktiv einlagern“ [S. 371].

Mein Schüler Ernst Weiß hatte ja in der gleichen Arbeit die so überraschend niedrige Einwanderungstemperatur (330—350<sup>0</sup>) durch viele Versuche belegt. Diese Einbaufähigkeit, die ich allerdings vom eigentlichen Platzwechsel (z. B. Zn mit Cd bei 650<sup>0</sup>) unterscheidet, war also selbstverständliche Voraussetzung meiner anschließenden theoretischen Erwägungen. Diese sachlichen Bemerkungen sollen in keiner Weise die interessanten Versuche von Riehl verkleinern. Ich freue mich, daß durch Riehl die Aufmerksamkeit der auf phosphoreszenzchemischem Gebiet arbeitenden Forscher auf die

1) B. 53, 1721 [1920].

2) Schleede u. Gantzckow, Ztschr. physik. Chem. 106, 37 [1923]; vergl. auch Tiede u. Schleede, Ztschr. Elektrochem. 29, 304 [1923]; Tiede u. Tomaschek, Ztschr. Elektrochem. 29, 303 [1923]; ferner J. Ewles, Brit. Assoc. Report 1922; Philos. Mag. 45, 957 [1923].  
3) Tiede u. Weiß, B. 65, 373 [1932].

4) Ann. Physik 29, 654 [1937]; Angew. Chem. 51, 303 [1938] u. mit G. Graue 51, 873 [1937]; vergl. Luminescence (Transactions of the Faraday Society) bei Gurney u. Jackson, London 1939, S. 137.

5) M. C. Neuburger: Gitterkonstanten, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1931.

von mir mit allem Vorbehalt zur Diskussion gestellten Fragen gelenkt wird<sup>6)</sup>.

In vorliegender Arbeit habe ich, unterstützt von den HHrn. Oskar Berger und Horst Volland, andere krystallochemische Beziehungen der Phosphoreszenzchemie nutzbar zu machen versucht.

V. M. Goldschmidt hat besonders eindringlich darauf hingewiesen, daß man „Modellkonstruktionen von Krystallen“ auf zweifache Weise verwirklichen kann<sup>7)</sup>. So kann man ein Krystallgebäude im Modell abbilden dadurch, daß man die räumliche Größe des Gebäudes durch proportionale Änderung aller Bausteinradien ohne direkte Änderung der den Krystall zusammenhaltenden Kräfte wiedergibt. Z. B. kann man so Magnesiumoxyd durch Bariumtellurid abbilden. Man kann aber auch in anderer Weise ein Modell gewinnen, wenn man nicht die räumlichen Dimensionen, sondern die wirksamen Kräfte im Gitter berücksichtigt. Im Sinne der Ausführungen von Goldschmidt ist dann z. B. Lithiumfluorid zu vergleichen mit Magnesiumoxyd, Zinksulfid mit KupferI-chlorid und Zinksilikat mit Lithiumberylliumfluorid.  $\text{Li}_2\text{BeF}_4$  ist danach das zweifach abgeschwächte Modell von  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ;  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}$  ein zweifach abgeschwächtes  $\text{ZnS}$ , und  $\text{LiF}$  ein abgeschwächtes  $\text{MgO}$ . Ich habe mich zunächst dem Vergleich zwischen  $\text{LiF}$  und  $\text{MgO}$  zugewandt, weil hier auch die Radien der neutralen Atome  $\text{Li} = 1.50$ ;  $\text{Mg} = 1.59$  und  $\text{F} = 0.64$ ;  $\text{O} = 0.66$  — gemessen in  $\text{Å}$  nach den letzten Angaben in der Literatur — weitgehend sich ähneln. Zinkorthosilikat und Zinksulfid sind ja als Grundmaterialien guter Phosphore wohl bekannt<sup>8)</sup>. Mangan ist für beide Systeme ein wirksamer Aktivator. Lithiumberylliumfluorid ist noch nicht auf Lumineszenzfähigkeit untersucht worden. Vom Magnesiumoxyd liegen Beobachtungen aus alter Zeit von Lecoq de Boisbaudran<sup>9)</sup> und aus den letzten Jahren von Tomaschek und Deutschbein vor<sup>10)</sup>. Diese Autoren studieren besonders die Wirkung von Chrom in Magnesiumoxyd und finden, daß bei Anregung mit Licht, besonders aber mit Kathodenstrahlen recht intensive Leuchteffekte erzielt werden können. Wir haben in noch nicht veröffentlichten Versuchen gefunden, daß auch Mangan sich als guter Aktivator in Magnesiumoxyd einlagern läßt. Etwa 1 mg Mn auf 1 g  $\text{MgO}$  ergab die besten Effekte bei Kathodenstrahlenanregung. Wir haben die verschiedensten Wege der Präparation eingeschlagen und auch das Magnesiumoxyd — Grundmaterial nach verschiedenen Methoden in gut ausgebildeten Krystallen zur Untersuchung mit herangezogen. Schmelzmittel haben wir nicht benutzt, um möglichst reine Bedingungen zu haben. Die besten Präparate zeigen eine sehr helle gelbrote Fluoreszenz und ein helles mehrere Sekunden anhaltendes Nachleuchten. Die Emission der chrom-aktivierten  $\text{MgO}$ -Präparate liegt mehr im Roten und ist von der für das Chrom so charakteristischen linienhaften Schärfe. Bemerkenswert ist,

<sup>6)</sup> vergl. hierzu den Bericht über die Septembertagung 1938 der Faraday Society im zitierten Buch: *Luminescence, a General Discussion* (bei Gurney and Jackson, London 1939). Hier scheint mir die Kritik von Ewles auf Seite 120 an der „Regel“ ohne Begründung. E. T.

<sup>7)</sup> Ztschr. techn. Physik **8**, 259 [1927]; B. **60**, 1263 [1927].

<sup>8)</sup> Zusammenfassender Bericht von E. Tiede in Chem.-Ztg. **1935**, 105.

<sup>9)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **103**, 469 [1886]; **105**, 1228; **106**, 452, 1781; **107**, 311 [1886—1888].

<sup>10)</sup> Ztschr. Physik **77**, 489 [1932]; Ann. Physik **14**, 753 [1932] **16**, 940 [1933]; Physik. Ztschr. **33**, 875 [1932].

daß auch das Emissionsspektrum des Mangans in MgO verhältnismäßig schmalbandig erscheint, doch haben wir die genaueren physikalischen Untersuchungen zunächst zurückgestellt und nur die qualitativen Befunde verglichen. Auf eine Arbeit über Reststrahlenbanden von LiF und MgO sei hingewiesen<sup>11)</sup>.

Wir haben nun als wichtigstes Ergebnis vorliegender Arbeit feststellen können, daß auch Lithiumfluorid, die Modellsubstanz des Magnesiumoxyds, durch Mangan und Chrom zu charakteristischen Phosphoren präpariert werden kann. Die Lumineszenzfähigkeit von Lithiumfluorid ist an sich bekannt, doch sind chrom- oder mangan-aktivierte Präparate, soweit wir haben feststellen können, bisher nicht beschrieben worden.

Im Jahre 1890 hat Brooks an gewöhnlichem Lithiumfluorid eine lebhafte fleischfarbene Kathodofluoreszenz beobachtet<sup>12)</sup>. Gemeinsam mit A. Schleede habe ich die lebhafte Lumineszenzanregung von phosphoreszenzchemisch nicht definiertem LiF durch aktiven Stickstoff beobachtet<sup>13)</sup>. J. Ewles<sup>14)</sup> beschreibt 1930 die Lumineszenz von offenbar hydrolysiertem LiF, ein mehrere Sekunden anhaltendes bläuliches Nachleuchten, das wasserfreie Präparate nicht mehr zeigen. Wichtiger sind die Beobachtungen von M. K. Slattery<sup>15)</sup>, nach denen Uran in Lithiumfluorid lebhafte Fluoreszenz zeigt, wobei noch außerordentlich geringe Mengen von Uran wirksam sind. Bei diesen Versuchen wird Lithiumfluorid zum Schmelzen erhitzt. In einer im Platindrahtrohr zu einer Perle geschmolzenen LiF-Probe konnte Uran in einer Konzentration von  $10^{-7}$  noch an der blaugrünen Fluoreszenz nachgewiesen werden. Nach Slattery ist das Uran-Atom in fester Lösung im Lithiumfluorid Ursache der Fluoreszenz. Besonders bei der Temperatur der flüssigen Luft ist nach demselben Autor ein charakteristisches Linienspektrum vorhanden, und Debye-Aufnahmen zeigen, daß die Einlagerung von Uran im LiF das Gitter in keiner Weise verändert. Die Atomradien von Uran (1.49) und von Lithium (1.50) können, worauf Slattery hinweist, dies gut verständlich machen. Weitere Angaben über Lumineszenz von LiF haben wir in der Literatur nicht gefunden.

Unter Berücksichtigung aller phosphoreszenzchemisch wichtigen präparativen Bedingungen gelang es nach mannigfachen Bemühungen, Mangan und Chrom in folgender Weise aktiv in LiF einzulagern, wobei die große Krystallisationsfreudigkeit des LiF besonders beachtet werden mußte. Es wurde zu einer wäßrigen Lösung von hochgereinigtem Kaliumbifluorid reinstes Lithiumcarbonat in kleinen Mengen zugegeben, wobei ausschließlich Platingefäße benutzt wurden. Das krystallinisch ausfallende LiF wurde bei 160° getrocknet. Es war weder mit UV-Licht, noch durch Kathodenstrahlen zu merklicher Lumineszenz anzuregen. Gaben wir aber geeignet konzentrierte Mangan-carbonat- oder auch Manganacetat-Lösungen zur Kaliumbifluoridlösung und fällten dann LiF aus, dann bekamen wir nach dem Trocknen bei 160° ebenfalls weiße Krystalle, die besonders durch Kathodenstrahlen zu intensiv roter Lumineszenz und anschließender Phosphoreszenz von bis zu 10 Sek. Dauer angeregt wurden. Die jeweils in den LiF-Präparaten vorhandene

<sup>11)</sup> K. Korth, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. 187 [1935].

<sup>12)</sup> Chem. News 62, 239 [1890].

<sup>13)</sup> Naturwiss. 11, 765 [1923].

<sup>14)</sup> Nature 125, 706 [1930].

<sup>15)</sup> Proceed. Nat. Acad. Sciences USA. 14, 777 [1928]; Journ. opt. Soc. America 19, 175 [1929].

Manganmenge wurde nachträglich colorimetrisch nach Dittler<sup>16)</sup> ermittelt. Hierfür wurde mit Kaliumjodat in schwefelsaurer Lösung das in den Phosphoren nach der Präparation noch vorhandene Mangan zu Übermangansäure oxydiert und mit Standardlösungen verglichen. Die besten LiF-Mn-Phosphore enthielten etwa 0.02% Mn. Auch eine zweite Methode führte zu befriedigenden Ergebnissen, wobei frisch bereitetes reines LiF in reinstem Wasser gelöst wurde (100 g H<sub>2</sub>O lösen bei 20° 0.24 g LiF) und diese Lösung unter Zusatz von Manganbicarbonat durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht wurde. Gewaschen wurden die anfallenden Krystalle mit SO<sub>2</sub>-haltigem Wasser, bis die bräunliche Färbung verschwunden war. Auch diese Präparate wurden bei der als günstig erprobten Temperatur von 160° getrocknet. Die Präparationsbedingungen sind also wesentlich von den sonst üblichen verschieden, was offenbar mit der bereits hervorgehobenen Krystallisationsfähigkeit des LiF zusammenhängt.

Von den sonst in Frage kommenden Metallen wurde, ganz den im MgO-System vorliegenden Verhältnissen entsprechend, nur Chrom noch als besonders wirksam gefunden. Kupfer scheint auch unter bestimmten Bedingungen als Phosphorogen in Frage zu kommen. Die Herstellung der chromhaltigen LiF Präparate entsprach der beim Mangan erprobten. Die LiF-Cr-Phosphore zeigen apfelgrüne Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Bemerkenswert ist die starke Lichtspeicherung der beiden Phosphore bei Zimmertemperatur. Sie zeigen nach Kathodenstrahlerregung außerordentlich lebhaftes Thermolumineszenzeffekte. Die rote Hitzebande des Mn-haltigen LiF liegt bei etwa 350°, die grüne des LiF-Cr-Phosphors etwas niedriger, doch stehen genauere physikalische Untersuchungen noch aus.

Wir haben auch mit den Modellstrukturen Cu<sup>I</sup>Cl—————ZnS einige orientierende Versuche gemacht, die aber nur schwache Effekte ergeben haben. Die außerordentliche Empfindlichkeit des Kupferchlorürs in chemischer und physikalischer Hinsicht erfordert die Ausarbeitung besonderer Präparationsmethoden, mit denen wir beschäftigt sind.

Schließlich seien noch kurz einige kristallochemische Erwägungen mitgeteilt, die sich an die eingangs diskutierte „Regel“ über die Bedeutung der Atomradien in Phosphoren anschließen.

In seinen klassischen Untersuchungen über die Sulfid-Phosphore hat Lenard die Gitterbauvorstellung nicht diskutiert. Die Annahme großer sperriger Moleküle in den Phosphoreszenzzentren erwies sich als ausreichend, um sogar die Grundlagen für die heute gültigen Atommodelle durch Lenard zu schaffen. Im Verlauf seiner Überlegungen fand Lenard auch gesetzmäßige Beziehungen zwischen der Dielektrizitätskonstante des Grundmaterials und der Lage der Bandenschwerpunkte der Dauererregungsverteilungen. Mit steigender Dielektrizitätskonstante rückt die Erregungsverteilung nach längeren Wellen. Unter Zugrundelegung der Gitterbauvorstellung hat Schleede<sup>17)</sup> darauf hingewiesen, daß eine Proportionalität zwischen den Emissionswellenlängen und den Atomabständen im Gitter besteht.

Auch in der bereits erwähnten Arbeit von Slattery aus dem Jahre 1928 finden sich gerade bei der Diskussion der Fluoreszenz des Uranatoms in Alkalifluoriden ähnliche Betrachtungen<sup>18)</sup>.

<sup>16)</sup> E. Dittler, Gesteinsanalyt. Praktikum (de Gruyter, Berlin 1933).

<sup>17)</sup> Naturwiss. **14**, 592 [1926].

<sup>18)</sup> Proceed. Nat. Acad. Sciences USA. **14**, 781 [1928]. Vergl. auch M. Travniček, Ann. Physik **84**, 837 [1927].

Ich habe mir die Frage vorgelegt, ob nicht nach Bewährung der in der Regel niedergelegten Anschauungen der jeweils dem Phosphorogen im Grundmaterial-Krystall zur Verfügung stehende Raum ausschlaggebenden Einfluß auf die Lage der im Nachleuchten vorherrschenden Lichtwellenlängen hat. Die relative Differenz der Atomabstände des aktivierenden Metalls von den Atomabständen des Grundmaterialmetalls müßte dem emittierenden Atom mehr oder weniger Freiheit lassen. Die Verschiebung der Farbe des Phosphoreszenzleuchtens in den z. B. mit Wismut aktivierten Sulfiden von Magnesium über Calcium, Strontium zu Barium, die in der Tat nach steigenden Wellenlängen (443  $\mu$ —474  $\mu$ —504  $\mu$ —540  $\mu$ ) sich von Indigo über Blau in Grün ändert, spricht dafür. Aber auch bei gleichem Grundmaterial läßt sich die eben skizzierte Vorstellung anwenden. Sie erklärt z. B. gut, warum in den von F. Richter und mir gefundenen Magnesiumsulfid-Phosphoren die Emissionsfarbe bei Wismut blau, bei Antimon gelb und bei Mangan rot<sup>19)</sup>. Ich begnüge mich hier mit diesem kurzen Hinweis, den ich wieder als Arbeitshypothese mit allem Vorbehalt mache. Ich habe aber das vorliegende Material genau durchgesehen und nur in wenigen Fällen Unstimmigkeiten gefunden. Es kommt hinzu, daß die Größe der Atomradien noch nicht in allen Fällen genügend gesichert erscheint. Mir scheint aber, daß die krystallochemischen Hypothesen geeignet sind, Versuche anzuregen, z. B. auch zur Klärung gewisser im Augenblick interessierender Fragen, wie z. B. der Phosphoreszenz abkürzenden Wirkung der Elemente der Eisengruppe<sup>20)</sup>. Ich werde hierüber zu gegebener Zeit Weiteres berichten.

### 108. Adolf Müller: Zur Kenntnis der Cerebronsäure und Nervonsäure. (Experimentell bearbeitet von Ignaz Binzer.)

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 22. Februar 1939.)

Die Arbeiten über die Natur der durch Spaltung von Cerebron (Phrenosin) erhältlichen Cerebronsäure (Phrenosinsäure) führten zu widersprechenden Ergebnissen. Während Taylor und Levene<sup>1)</sup> die Cerebronsäure als ein Gemisch mehrerer Oxy-säuren auffaßten, hielten Klenk und Diebold<sup>2)</sup> die Cerebronsäure für 2-Oxy-*n*-tetracosansäure,  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{21} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ <sup>3)</sup>.

Durch neuere Untersuchungen von Chibnall, Piper und Williams<sup>4)</sup>, von Ashton, Robinson und Smith<sup>5)</sup> sowie von Crowfoot<sup>6)</sup>, die sich

<sup>19)</sup> B. **55**, 69 [1922].

<sup>20)</sup> A. Guntz, Ann. Chim. [10] **5**, 410, Anm. 2 [1926]; Levy u. West, Brit. Journ. Radiol. **1933**, **1934** und Brit. Patent Nr. 424195; ferner „Luminescence“ bei Gurney u. Jackson, London 1939, S. 128.

<sup>1)</sup> Journ. biol. Chem. **84**, 23 [1929]; **102**, 535 [1933].

<sup>2)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **215**, 79 [1933].

<sup>3)</sup> Die Autoren stützen sich hauptsächlich auf die Ergebnisse der Oxydation. Es zeigte sich jedoch, daß die Oxydation als Methode zur Prüfung der Einheitlichkeit einer höhermolekularen 2-Oxy-säure nicht sehr geeignet ist, weil schwer trennbare Gemische der entsprechenden niedriger molekularen Fettsäuren entstehen. Vergl. hierzu Klenk u. Ditt, Journ. biol. Chem. **111**, 749 [1935]; Levene u. Yang, ebenda **111**, 751 [1935]; Witzemann, ebenda **95**, 219, 247 [1932].

<sup>4)</sup> Biochem. Journ. **30**, 100 [1936].

<sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. London **1936**, 283, 625.

<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London **1936**, 716.