

bekommt man ein Öl, das in Äther eine Absorption bei 265 m μ mit $\epsilon = 13000$ aufweist; demnach liegt noch ziemlich stark verunreinigtes Trien V ($\lambda_{\max} = 265$ m μ , $\epsilon = 19000$) vor. Wenn man das Produkt in der früher beschriebenen Weise mit Maleinsäureanhydrid in Benzol umsetzt, dann bekommt man in einer Ausbeute von 50 mg das schon von uns beschriebene Addukt vom Schmp. 180—181°.

Der Rest von 4.3 g des oben beschriebenen öligen Äther-Rückstandes der Grignard-Reaktion (XII) wird in gleicher Weise nach Hofmann abgebaut und dann destilliert. Auf diese Weise erhält man 2.4 g reines Trien V vom Sdp._{0.02} 70—74°. Es besitzt die erwartete hohe Ultravioletabsorption bei 265 m μ ($\epsilon = 18600$) und gleicht auch sonst in seinen Eigenschaften dem früher dargestellten Trien. Bei der Behandlung mit Bleitetraacetat werden Krystalle vom Schmp. 153—154° durch Anlagerung zweier CH₃.CO₂-Gruppen an die Kohlenstoffatome 5 und 6 erhalten, die identisch sind mit dem früher dargestellten Diacetat des Triens V. Sie geben damit keine Schmelzpunktsniedrigung. Ausb. 0.6 g.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Elberfeld, danken wir für die Unterstützung unserer Versuche.

84. Erich Tiede und Werner Schikore: Die Methode der chromatographischen Adsorption in der Phosphoreszenzchemie.

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

(Eingegangen am 21. April 1942.)

Die Hauptschwierigkeit bei der präparativen Herstellung der sogenannten Lenard-Phosphore, die auf den Sulfiden der Erdalkalien, des Magnesiums und des Zinks aufgebaut sind, liegt in der zwangsläufig notwendigen extremen Reinigung aller am Aufbau der lumineszenzfähigen Systeme beteiligten Stoffe. Die im Handel befindlichen reinsten Chemikalien genügen den speziellen Anforderungen der Phosphoreszenzchemie nicht. Besonders bei der Darstellung kleiner Mengen im wissenschaftlichen Laboratorium ist die Hochreinigung absolut notwendig. Beim Ansatz größerer Mengen für technische Zwecke kann wohl auch handelsübliche Ware benutzt werden. Natürlich spielt außerdem die Frage der benutzten Gefäße und Glühtiegel eine wichtige Rolle. Auch das einfach destillierte Wasser genügt in seinem Reinheitsgrad nicht. Die somit notwendigen Reinigungsoperationen sind oft recht langwierig, zeitraubend und im Erfolg oft zweifelhaft.

Zur Herstellung eines Erdalkalisulfid-Phosphors geht man nach Lenards auch chemisch gut durchdachten Vorschriften von reinstem Carbonat, z. B. des Calciums, aus, löst dieses in verd. Salpetersäure, bis kein Kohlendioxyd mehr entwickelt wird, wobei die benutzte Säure auch etwa durch Destillation vorgereinigt werden muß. Die Lösung wird kochend mit Kalkmilch zur Vorfällung versetzt, dann dem Klären überlassen und filtriert. In das fast zum Sieden erhitzte Filtrat wird Kohlendioxyd eingeleitet, so daß etwas Carbonat ausfällt. Die nach dem Kochen neutrale Lösung wird filtriert. Das Ausfällen des Carbonats, aus dem durch Glühen mit Schwefel das Sulfidgrundmaterial gewonnen wird, geschieht mit einer möglichst konzentrierten Lösung reinsten Ammoniumcarbonats, das einen Überschuß von Ammoniak enthalten soll. Noch reineres Carbonat läßt sich erhalten, wenn man die Ausgangslösung

des Calciumnitrates mit Schwefelwasserstoff in der Wärme behandelt, durch Membranfilter abfiltriert und das wie vorher behandelte Filtrat vor der Fällung mit Ammoniumcarbonat zwischen Elektroden aus reinstem kupferfreien Platin mehrere Tage bei 4 Volt und 0.01 Amp. zur Entfernung der letzten Fremdmetallspuren elektrolysiert. Ganz ähnlich liegen die Dinge bei den bisher benutzten Verfahren zur Gewinnung reinsten zur Aktivierung eines guten Phosphors geeigneten Schwefelzinks.

Wir haben nun gefunden, daß sich in überraschender Weise durch chromatographische Adsorption in einem Arbeitsgang in kürzester Zeit die zur Präparation der Lenard-Phosphore notwendigen Stoffe hoch reinigen lassen¹⁾. Wir machten dabei mit Vorteil Gebrauch von den Erfahrungen von G. M. Schwab und Mitarbeitern²⁾, die zuerst die Methoden der Chromatographie nach Tswett anorganisch-analytischen Problemen nutzbar gemacht hatten.

Aus wäßriger Lösung werden nach den Arbeiten der genannten Forscher die bekannteren Ionen in nachstehender Reihenfolge von oben nach unten auf der Säule, die zweckmäßig mit nach Brockmann standardisiertem Aluminiumoxyd beschickt wird, adsorbiert:

Cr	Co
As · Sb · Bi · Fe · UO ₂ · Pb · Cu · Ag · Zn · Ni · TI · Mn.	
Hg	Cd

Aus dieser Reihenfolge ersieht man, daß gerade die Metalle, die z. B. im Zinksulfid phosphorogen wirken, wie Kupfer und Silber vor Zink stehen und somit wirksam aus den Ausgangslösungen entfernt werden können, so daß die später aktivierend wirkenden so überaus geringen Mengen richtig dosiert werden können. Besonders wichtig ist es auch, daß das allgegenwärtige lumineszenztötende Eisen nach seiner Stellung vor Zink durch Adsorption entfernt werden kann. Die weniger störend wirkenden Metalle Nickel und Kobalt allerdings können chromatographisch nicht aus den Zinklösungen entfernt werden. Sie sind, am Eisen gemessen, auch in den Ausgangsmaterialien kaum in störender Weise vorhanden.

Es wurden Versuche von uns ausgeführt, das Nickel als dreiwertiges Ion auf der Säule zu adsorbieren. Diese verliefen aber negativ.

Da die Erdalkalimetalle auf der Säule nicht adsorbiert werden, konnte die Methode auch der Darstellung der eigentlichen Erdalkalisulfid-Phosphore nutzbar gemacht werden, da alle Fremdmetallspuren aus den Erdalkalisalzlösungen wirksam entfernt werden konnten.

Im folgenden geben wir nun die Arbeitsvorschriften zur Gewinnung von Zinksulfid- und Erdalkalisulfid-Systemen:

Zur Herstellung der Adsorptionssäule wurde ein etwa 30 cm lauges Glasrohr mit einem Durchmesser von 4 cm, in dessen unteres Ende eine Tonplatte oder Porzellansiebplatte eingelegt wurde, mittels eines Glasschliffes mit einer Saugflasche verbunden. Durch eine zweite Schliffverbindung war ein Zuleitungsrohr in den oberen Teil der Säule eingeführt. Das spitzwinklig gebogene Einleitungsrohr tauchte in die zu chromatographierende Lösung,

¹⁾ Für alle Einzelheiten wird auf die Dissertat. von W. Schikore, „Die Methode der chromatographischen Adsorption in der Phosphoreszenzchemie“, Berlin 1941 (D 11), verwiesen.

²⁾ Angew. Chem. **50**, 546 [1937]; **52**, 666 [1939]; vergl. Angew. Chem. **50**, 691 [1937]; **51**, 709 [1938].

die sich in einem Becherglas befand. Durch leichtes Ansaugen erfolgte ein selbständiges Arbeiten der Adsorptionsapparatur. Zur Füllung des Rohres wurde Aluminiumoxyd, standardisiert nach Brockmann, benutzt, das anteilsweise eingefüllt wurde, wobei eine möglichst feste und gleichmäßige Füllung dadurch erreicht wurde, daß man abwechselnd ansaugte oder mittels eines Glas- oder Holzstempels das Adsorbens festdrückte, damit die zu reinigende Flüssigkeit nicht ihren Weg über Risse in der Schicht nehmen konnte. Etwa $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{5}$ des Rohres blieb frei für die aufzugießende bzw. eintropfende Lösung. Man schützte zweckmäßig die Oberfläche der Säule mit einem runden Filtrierpapier, um das Aufwirbeln derselben beim Einfüllen zu vermeiden. Während der ganzen Versuchsdauer mußte die Oberfläche der Säule immer mit Flüssigkeit benetzt bleiben.

Durch Vorversuche ermittelten wir, daß man noch weniger als 1γ Kupfer auf der Säule aus einer Lösung von Zinknitrat zu entfernen vermag. Dasselbe gilt für Eisen. Für die Herstellung eines gut leuchtenden Zinksulfid-Kupfer-Phosphors müssen die Mengenverhältnisse so bemessen sein, daß auf 1 g ZnS etwa 0.1 mg Kupfer als Aktivator und 1—2% NaCl als Schmelznittel vor der Glühpräparation, die bei etwa 1000° vorzunehmen ist, zugefügt werden. Glühdauer im bedeckten Fingertiegel aus klar geschmolzenem Quarz etwa 30 Minuten.

Wir überzeugten uns zunächst von der Brauchbarkeit des Verfahrens dadurch, daß wir einen fertigen ZnS-Cu-Phosphor des Handels in Salzsäure auflösten, abfiltrierten und eintrockneten. Dann wurde mit schwach schwefelsaurem Wasser aufgenommen, und die Lösung über die Säule geschickt. Das im Phosphor vorhanden gewesene Kupfer konnte leicht als blaue Zone auf der Säule erkannt und mit Kaliumferrocyanid braunrot entwickelt werden. Das nunmehr kupferfreie Filtrat wurde mit H_2S gefällt, ausgewaschen und im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Ein Teil des so zurückgewonnenen Zinksulfides wurde in der üblichen Weise mit Kupfer aktiviert und geglüht. Es ergab sich ein normaler sehr gut grün leuchtfähiger Zinksulfid-Kupfer-Phosphor. Ein anderer Teil des ZnS wurde ohne Kupfer geglüht. Es wurde ein Präparat erhalten, das die blaue Lumineszenz des metallfreien, durch Zink selbstaktivierten ZnS-Phosphors zeigte. Die Lösungen hatten dabei nur einmal die Säule durchlaufen.

In analoger Weise konnten wir dann die Methode direkt zur Hochreinigung der im Handel bezogenen Ausgangsmaterialien vorteilhaft und absolut sicher in der Wirkung benutzen. Die Wirkung der Säule kann noch verbessert werden, wenn man die Säule etwa um das Doppelte verlängert oder mehrfach die Lösungen durchlaufen läßt. Es gelingt dann ein bisweilen noch auftretendes sehr schwaches grünes Nachleuchten der kupferfreien in blauer Farbe fluoreszierenden Produkte zu unterdrücken. Auf die Rolle der bei der normalen Präparation sich bildenden geringen Anteile von Zinkoxyd soll hier nicht eingegangen werden. Zweckmäßig überschichtet man beim Glühen des mit Kupfer versetzten Zinksulfids die Masse mit einer dünnen Lage von reinstem Schwefel. Das benutzte Wasser soll doppelt aus Gefäßen aus Jenaer Glas destilliert sein, und das als Schmelz- und Krystallisationsmittel benutzte Kochsalz ebenfalls über die Säule gereinigt werden.

In gleicher Weise können die Ausgangslösungen zur Darstellung der eigentlichen Lenard-Phosphore auf der Basis der Sulfide von Calcium-Strontium und Barium chromatographisch schnell in den hochreinen Zustand

gebracht werden. Auch für die Vorbereitung der Ausgangsstoffe zur Gewinnung der von E. Tiede und Fr. Richter zuerst dargestellten Magnesiumsulfid-Phosphore ist das gleiche Verfahren gut verwendbar. Die in nicht definierter Menge in den reinsten Produkten des Handels noch etwa vorhandenen Spuren an störenden Schwermetallen werden restlos entfernt, und der zur Ausbildung guter Präparate notwendige Zusatz der wirkenden Metalle, wie Kupfer, Blei, Wismut, kann streng dosiert werden. Die Präparation wird im übrigen in der bekannten und oft beschriebenen Weise³⁾ vorgenommen, wobei man besonders auch die für die theoretischen Folgerungen besonders wertvollen sogenannten Nursulfidphosphore in einfacher Weise zuverlässig gewinnen kann⁴⁾.

85. Erich Tiede: Über den Feinbau der Erdalkalisulfid-Phosphore. (Nach Versuchen von W. Schikore.)

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

(Eingegangen am 21. April 1942.)

Vor 10 Jahren habe ich gemeinsam mit E. Weiß hier über Versuche berichtet, bei denen es gelungen war, wichtige Feststellungen über den Feinbau der Krystall-Phosphore dadurch zu machen, daß die aktivierenden Fremdmetalle in einer Art von Reaktion im festen Zustande bei möglichst tiefer Temperatur in die Grundsulfide eingebaut wurden¹⁾. Diese Versuche führten im Verlauf zu der grundlegenden Erkenntnis, daß bereits vor dem eigentlichen Platzwechsel der Gitterbestandteile das phosphorogen wirkende Fremdmetallatom wirksam in das dem Lumineszenzfähigen System zugrunde liegende Krystallgitter eintritt. Noch wesentlicher war die aus diesen Versuchen abgeleitete Regel, nach der der Durchmesser des aktivierend wirkenden Fremdmetallatoms kleiner sein muß, als der Atomdurchmesser des gitterbildenden Grundmetalls. Die früher nicht in ihrer Bedeutung voll erkannte Regel ist inzwischen besonders durch die Arbeiten von N. Riehl²⁾ zur allgemeinen Anerkennung gelangt.

Die Diffusionsversuche waren damals besonders an Zinksulfid-Systemen und am Magnesiumsulfid vorgenommen worden, wobei es wichtig war, daß für die von E. Tiede und Fr. Richter aufgefundenen Magnesiumsulfid-Phosphore in dem dabei vorteilhaft benutzten Schwefelkohlenstoff-Verfahren die Möglichkeit gegeben war, reines schmelzmittelfreies Magnesiumsulfid herzustellen und den Diffusions-Versuchen nutzbar zu machen³⁾.

Wir haben nun nach dem bewährten Schwefelkohlenstoff-Verfahren aus chromatographisch im Sinne der vorangehenden Arbeit gereinigten Ausgangsstoffen reinstes Calciumsulfid und Strontiumsulfid hergestellt und in diese Nursulfidgrundmaterialien als aktivierendes Fremdmetall Kupfer einwandern lassen, genau in der früher beschriebenen Arbeitsweise. Durch Debye-Dia-

¹⁾ Vergl. z. B. R. Tomaschek, Darstellung und Untersuchung phosphoreszierender Stoffe, in Tiede-Richters Handbuch der Arbeitsmethoden in d. anorgan. Chemie. Bd. IV. Verlag W. de Gruyter & Co., Berlin u. Leipzig 1926, S. 327—391.

²⁾ F. Bandow, Ann. Physik **87**, 473 [1928].

³⁾ B. **65**, 364 [1932].

⁴⁾ Ztschr. physik. Chem., [A] **188**, 109 [1941] und die dort angegebene Literatur. Vergl. auch N. Riehl, Physik u. technische Anwendungen d. Lumineszenz, Verlag J. Springer, Berlin 1941.

⁵⁾ B. **55**, 74 [1922].