

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].

gramme überzeugten wir uns davon, daß unsere Grundsulfide im Steinsalzgitter krystallisiert vorlagen. Zur Kontrolle der Einwanderungsversuche ließen wir zu gleicher Zeit in der gleichen früher beschriebenen Versuchsanordnung auch wieder Kupfer in reinstes chromatographisch gewonnenes Zinksulfid einwandern.

Beim Zinksulfid trat, wie früher beobachtet, die Aktivierung bei Temperaturen zwischen 330—350° ein. Für die neu untersuchten Systeme Calciumsulfid und Strontiumsulfid wurde als Mittel vieler Versuche beobachtet, daß beim Calciumsulfid die aktivierende Einlagerung von Kupfer bei 510°, bei Strontiumsulfid aber etwas tiefer, bei etwa 460°, begann.

Wie viele Beobachtungen erwiesen haben, ist die Untersuchung der Lumineszenzeffekte in geeigneten Fällen eine sehr empfindliche Sonde zum Studium des Feinbaus der Krystallgitter, und man kann vermuten, daß die bei den im Steinsalzgitter vorliegenden Sulfiden von Calcium und Strontium ermittelten, im Vergleich zum ZnS höheren Einwanderungstemperaturen sich dadurch erklären, daß beim Zinksulfid die Leerstellen im Zwischengitterraum das Eindiffundieren erleichtern, während beim Steinsalzgitter solche Leerstellen ja nicht zu Gebote stehen. Die etwas erleichterte Diffusion beim Strontiumsulfidgitter kann damit zusammenhängen, daß der Abstand zweier gitterbildender Atome hier größer ist als beim Calciumsulfid.

Durch die vorliegend beschriebenen Versuche ist ein gewisser Abschluß auf diesem Gebiet gegeben, zumal von anderer Seite die von uns gegebene Arbeitsmethode ausgebaut und zu vielen Spezialversuchen herangezogen werden konnte, in jüngster Zeit besonders in den schon erwähnten Arbeiten von N. Riehl und Mitarbeitern.

Über den Feinbau der Lenard-Phosphore im weiteren Sinne, die auf den Sulfiden der Erdalkalimetalle und den Sulfiden des Zinks und Magnesiums aufgebaut sind, läßt sich nach dem heutigen Stand der Erkenntnis zusammenfassend sagen, daß er an den krystallinen Zustand der Grundsulfide gebunden ist, wie besonders A. Schleede gezeigt hat.

Aus den Diffusionsversuchen und aus der Tiedeschen Regel folgern wir, daß der Einbau der aktivierend wirkenden Fremdmetalle an gittermäßig definierten Stellen erfolgt.

Mischkrystallartig isomorph eingebaut wird sicher Cadmium unter Ersatz entsprechender Zinkatome in den Guntzschen Phosphoren, während jedenfalls nach meiner Ansicht die aktivierend wirkenden Fremdmetalle in den Zwischengitterraum treten, worauf besonders auch N. Riehl durch seine Versuche hingewiesen hat.

Aus der Regel folgern wir, daß in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen der Durchmesser der phosphorogen wirksamen Fremdmetalatome kleiner sein muß als der Durchmesser des Grundmetallatoms.

Die Arbeiten auf diesem, in den letzten Jahren wegen der technischen Bedeutung der Phosphore so intensiv bearbeiteten Gebiet gehen weiter.

Grundlegend bleiben die klassischen Untersuchungen von P. Lenard, der demnächst das 80. Lebensjahr vollendet⁴⁾. Seine bahnbrechenden Untersuchungen gipfeln nicht so sehr in den technischen Erfolgen der jetzt dieses Gebiet bearbeitenden Forscher, sondern in der wissenschaftlichen Erkenntnis, die sie noch immer für chemische und besonders für physikalische Fragen uns fast unerschöpflich liefern.

⁴⁾ Geb. 7. Juni 1862.