

5. Die Angabe kälteren Klimas als heute hat sich als nicht haltbar erwiesen. Feuchteres Klima schließt Pliocän nicht aus.
6. Daß die Vulkane, durch deren Tätigkeit die Kendeng-Schichten gebildet wurden, erst seit dem Diluvium tätig sind, ist unrichtig.
7. Die Tektonik gibt keinen zwingenden Beweis für das diluviale Alter der Kendeng-Schichten.
8. Die Säugetiere der Kendeng-Schichten in der „jungdiluvialen“ Niederterrasse, wegen *Stegodon* mit diesem Alter unvereinbar, können sich auf sekundärer Lagerstätte befinden, andererseits kann die Niederterrasse aus den Kendeng-Schichten herausgeschnitten sein.
9. Die ursprünglich als Beweis diluvialen Alters angegebenen Menschenspuren sind zweifelhaft und lassen sich überdies mit der Säugerfanna nicht in Einklang bringen.

Das von DUBOIS aus den Säugern gefolgerte pliocäne Alter der Kendeng-Schichten ist durch keinen der dagegen angeführten Gründe widerlegt worden; es findet eine weitere Stütze indem pliocänen Alter der Narbadaschichten.

Phosphorescenz und Schmelzen der Sulfide der II. Gruppe, insbesondere des Zinksulfids¹.

Von **Erich Tiede** und **Arthur Schleede** in Berlin.

Mit 1 Textfigur.

Die Sulfide der II. Gruppe des periodischen Systems beanspruchen als Grundlage stark phosphorescenzfähiger Präparate ein besonderes Interesse. Nach LENARD sind für die Entstehung der Phosphore drei Komponenten erforderlich: Sulfid, Schmelzmittel und Schwermetall und Glühen der erhaltenen Mischung in bedecktem Tiegel. Von den beiden zum Sulfid notwendigen Zusätzen kann das Schmelzmittel in relativ großer Menge zugefügt werden (bis $\frac{1}{5}$), das Schwermetall dagegen nur in äußerst kleinen Mengen (etwa 10^{-1}). Die Größenordnung des Schwermetalls erfordert für das Ausgangssulfid ein in dieser Beziehung möglichst genau definiertes Material. Charakteristisch für die spektrale Verteilung des emittierten Phosphorescenzlichtes sind nach LENARD Sulfid und Schwermetall, während das Schmelzmittel in erster Linie als Bindemittel für die anderen Komponenten dient. Es kommen

¹ Vgl. Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft. 53. 1721. 1920.

hierfür eine ganze Reihe von schwer schmelzbaren Salzen wie Natriumchlorid und andere in Frage. Vom physikalisch-chemischen Standpunkt bestehen zwei Möglichkeiten für die Wirkungsweise des Schmelzmittels: entweder kann es als sogenannter Mineralisator die Entstehung einer bestimmten Kristallform veranlassen, oder es wirkt lediglich intermolekular druckerhöhend oder schmelzpunkt-erniedrigend. Trifft das erste zu, so müssen die Phosphore in bestimmter Form kristallisierte Produkte darstellen, resp. müßte man durch Herstellung einer bestimmten Kristallform zu phosphoreszierenden Präparaten kommen. Trifft dagegen das zweite zu, so müßte mit Schmelzmittel nicht gemengtes, geschmolzenes Sulfid in gleicher Weise phosphorescieren wie die nach der LEXARD'schen Methode gewonnenen Präparate.

Zur Entscheidung dieser mineralogisch und phosphoreszenz-chemisch wichtigen Fragen wandten wir uns zunächst dem Zinksulfid zu, da es sich dem natürlichen Vorkommen entsprechend leicht in zwei wohldefinierten Kristallformen darstellen läßt.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir das seit einiger Zeit im Handel befindliche, durch die Physikalisch-Technische Reichsanstalt analytisch charakterisierte „normierte“ Zink. Das normierte¹ Zink hatte einen Cadmiumgehalt von 10^{-4} , während es von anderen Metallen so gut wie frei war. Das Zink wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und das Sulfid aus dieser Lösung mit Hilfe von Schwefelwasserstoff (aus elektrolytischem Wasserstoff und Schwefeldampf synthetisch dargestellt) gefällt (Fällung unvollständig). Zur Befreiung von Hydrosulfid usw. wurde endlich noch im Schwefelwasserstoffstrom bei Rotglut behandelt.

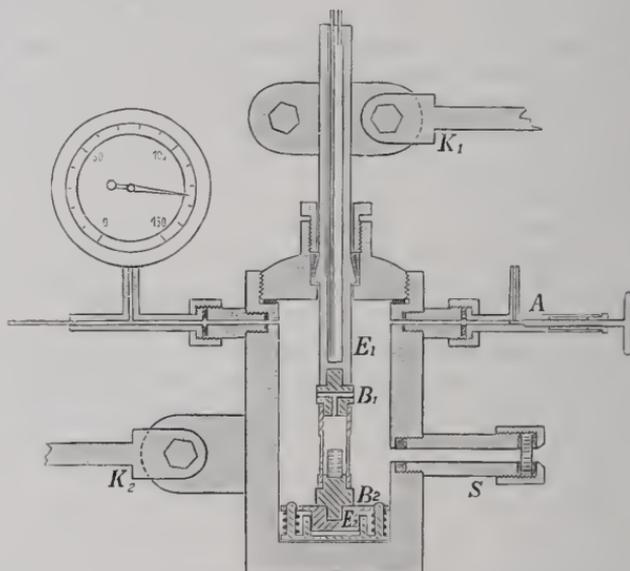
Über die Kristallformen und Kristallisationsbedingungen des Zinksulfids liegt eine ausführliche Mitteilung von ALLEN und CRENSHAW² vor. Die beiden Kristallformen, in denen Zinksulfid auftritt, sind Blende oder Sphalerit (reguläre Tetraeder und Dodekaeder) und Wurtzit (hexagonal). Der Umwandlungspunkt liegt zwischen 1015° und 1024° , und zwar besteht oberhalb dieser Temperatur Wurtzit, unterhalb Blende. Die von ALLEN und CRENSHAW ausgearbeiteten Methoden wurden von uns benutzt, um die verschiedenen Kristallformen darzustellen. Es zeigte sich dabei, daß beide Kristallformen phosphoreszierend und nicht phosphoreszierend erhalten werden konnten, mithin also eine Parallelität zwischen Kristallform und Phosphoreszenz nicht festzustellen war. — Wir wandten uns daher dem tatsächlichen Schmelzvorgang zu. Von den Sulfiden der II. Gruppe sind die Sulfide der Erdalkalien bereits von MOURLOT³ in geschmolzenem Zustande erhalten worden nach

¹ F. MYLIUS, Zeitschr. f. Elektroch. 23. 152. 1917. — Die Naturwissenschaften. 5. Heft 25. 22. 6. 17.

² Amer. Journ. Sc. 34. 341. 1912. — Zeitschr. f. anorg. Ch. 79. 125. 1913.

³ C. r. 127. 408. 1898. — Ann. Chim. Phys. (7.) 525. 1899.

phosphoreszenzchemisch nicht einwandfreien Methoden. Die Sulfide von Zink, Cadmium und Quecksilber sind bisher überhaupt noch nicht geschmolzen worden, da sie bei gewöhnlichem Druck nur sublimieren. Es gelang den Verfassern nun den Schmelzvorgang für letztere tatsächlich hervorzurufen mit Hilfe des nebenstehend skizzierten Druckofens.



Prinzip: Im Innern einer Stahlbombe von 2 cm Wandstärke und 7 cm lichter Weite wird bei einem Stickstoffdruck von ca. 150 Atm. durch elektrischen Strom (ca. 13 Volt, 500–600 Amp.) ein Kohlerohr zum Glühen gebracht, in dessen Innern sich das Sulfid befindet. Um die Aufnahme von Kohle und sonstiger Verunreinigungen aus dem Heizkörper zu verhindern, wurde eine direkte Berührung mit dem Heizkörper vermieden, indem das mit Hilfe eines Glasstempels zu einem Zylinder gepresste, amorphe Sulfid freistehend in dem Kohlerohr aufgestellt wurde. Um eine optische Temperaturbestimmung (HOLBORN-KURLBAUM) zu ermöglichen, war an der Seite der Bombe ein Schaulrohr angebracht. Eichung des Pyrometers für die vorliegenden Verhältnisse (Lichtabsorption durch komprimiertes Gas und Glasplatte) durch Schmelzen eines Platinstücks im Innern des Zylinders unter gleichzeitiger Ablesung der dabei aufgewandten Kilowattzahl. Die Temperaturen haben nur schätzungsweise Wert.

Mit Hilfe dieses Druckofens gelang es uns nun, die Sulfide von Zink, Cadmium und Quecksilber tatsächlich zu schmelzen. Für die Phosphoreszenzfrage ergab sich, daß das geschmolzene Zinksulfid ebenso wie das nach der LENARD'schen Methode behandelte Zinksulfid stark phosphoresciert, und zwar liegt die Farbe des emit-

tierten Phosphoreszenzlichtes der äußeren geschmolzenen Schichten nach dem roten Teil, der inneren, nur gesinterten Schichten dagegen mehr nach dem violetten Teil des Spektrums zu. — Cadmium und Quecksilber konnten auch durch den Schmelzvorgang nicht zur Phosphoreszenz gebracht werden, da die dunkle Eigenfärbung offenbar den Phosphoreszenzeffekt verhindert. — Schließlich wurden auch noch die Erdalkalisulfide und das Magnesiumsulfid in dem Druckofen geschmolzen. Es zeigte sich dabei, daß bei den Erdalkalisulfiden der Druck für die Erzielung des Schmelzvorgangs nicht notwendig ist, aber die Entstehung einer glänzenden Oberfläche begünstigt. Für die Schmelzung des Magnesiums ist der Druck ohne bemerkenswerten Einfluß. Mit Bezug auf die Phosphoreszenzfähigkeit ergab sich bei den Erdalkalisulfiden das gleiche wie beim Zinksulfid. Die Phosphoreszenz des geschmolzenen Magnesiumsulfids ist bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr schwach. — Durch vorstehende Feststellungen scheint für die Phosphoreszenzfrage erwiesen, daß das sogenannte Schmelzmittel bei der LENARD'schen Präparation durch den tatsächlichen Schmelzvorgang ersetzt werden kann.

Die von uns angewandten Schmelzbedingungen sind aus nachfolgender Tabelle ersichtlich:

Sulfid	Druck	Temperatur des Kohlerohrs
ZnS	150 Atm.	1800—1900°
CdS	100 „	1750°
HgS	120 „	1450°
MgS	} 1 Atm. und 75—100 Atm.	} über 2000°
CaS		
SrS		
BaS		

Über die von uns erstmalig geschmolzenen Sulfide von Zink, Cadmium und Quecksilber ist folgendes zu sagen:

1. Geschmolzenes Zinksulfid hat das Ansehen einer glänzenden Glasur von hellem, grünlichgelbem Farbton. Sublimation oder Dissoziation hatte nicht stattgefunden. Die quantitative Analyse des Schmelzproduktes ergab ein 100 % - Sulfid. Es ist von harter Struktur und auch gegen chemische Einflüsse erheblich widerstandsfähiger als das Ausgangsmaterial. Die kristallographische Untersuchung¹ ergab, wie zu erwarten war, das Vorliegen der hexagonalen Modifikation.

2. Cadmiumsulfid wurde ebenso wie das Zinksulfid amorph aus der Sulfatlösung gewonnen. Das geschmolzene Sulfid zeigt glänzende Glasur und ist von dunkel gelbbrauner Farbe und von

¹ Herr Dr. KORRENG vom Mineralogischen Institut unterstützte uns hierbei in liebenswürdigster Weise.

ähnlicher Härte wie das Zinksulfid. Sublimation oder Dissoziation hatte ebenfalls nicht stattgefunden.

3. Quecksilbersulfid wurde mit Schwefelwasserstoff aus Sublimatlösung gefällt. Das geschmolzene Sulfid war nicht zu einer Glasur geschmolzen, sondern zeigte stahlgraues, mattes Aussehen, einzelne Stellen zeigten rötlichen Farbton. Es hatte glänzenden kristallinen Bruch. Schon bei ganz leichter Berührung (Reiben mit dem Fingernagel) wandelte sich der Farbton in Rot.

Besprechungen.

M. Neumayr: Erdgeschichte. Dritte Aufl., bearbeitet von **Fr. Ednard Sueß**. Bd. I (Dynamische Geologie). 543 p., 132 Abb. im Text, 30 Taf., darunter 6 farbige, sowie 2 farbige Karten. Bibliograph. Institut Leipzig-Wien 1920.

Es gibt für einen weiten Leserkreis wohl keine gefälligere, zuverlässigere und anregendere Einführung in die Aufgaben, Probleme und Erkenntnisse der Geologie als NEUMAYR's zweibändige Erdgeschichte von 1886. Selbst ohne Neubearbeitung wäre sie für ihren Zweck noch hent unübertroffen. Nun ist sie aber in bildsamster Weise mit der Weiterentwicklung der Wissenschaft mitgegangen: 1895 erschien die zweite Auflage, von V. UHLIG bearbeitet in verständnisvoller Anpassung nach beiden Seiten hin: an den Verfasser wie an jüngere Bedürfnisse. Und jetzt läßt der rührige Verlag allen Verhältnissen zum Trotz wiederum den Schritt vorwärts tun, der sich von Zeit zu Zeit empfiehlt. FR. ED. SUESS hat sich der dankenswerten Aufgabe der Neugestaltung des bewährten Werks unter Beibehaltung aller seiner Vorzüge in taktvoller Weise unterzogen. Der Verlag hat die prachtvolle Illustration als wesentlichen Teil der Belehrung auf der alten stolzen Höhe gehalten. Die Einführung der vom Verlag beliebten Abbildungstafeln mit steiferem Glanzpapier vorzugsweise für photographische Wiedergaben dürfte sogar als Weiterentwicklung begrüßt werden.

Zunächst liegt nur der erste Band vor. Er verrät schon, wieviel weiter diesmal die Umformung des Gegebenen gehen mußte. Sein Inhalt versöhnt aber auch damit, „daß nur ein Bruchteil des Textes unverändert bleiben konnte“. NEUMAYR gehört nur mehr der glänzende Plan des Werkes an, der Nachweis, daß allgemeinverständliche Darstellung mit voller Wissenschaftlichkeit überhaupt

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1921

Band/Volume: [1921](#)

Autor(en)/Author(s): Tiede Erich, Schleede Arthur

Artikel/Article: [Phosphoreszenz und Schmelzen der Sulfide der II. Gruppe, insbesondere des Zinksulfids. 154-158](#)