Aus dem Chemischen Laboratorium der
Akademie der Wissenschaften zu München.

Über die Bologneser Leuchtsteine;

von

L. Vanino und E. Zumbusch.

(Dritte Mitteilung.)

In den früheren Mitteilungen haben wir erwähnt, daß bei der Herstellung gut lumineszierender Leuchtmassen nur ein Teil des Erdalkalis mit Schwefel in Verbindung tritt. Zweck dieser Arbeit war nun in erster Linie, die Menge des geschwefelten Erdalkalis an den verschiedensten Luminophoren festzustellen und diese auf ihr Leuchtvermögen zu prüfen.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Sulfid wurde folgende Grundmasse

CaO	40 g
K ₂ CO ₃	1 g
Na ₂ CO ₃	1 g
Li ₂ CO ₃	2 g
Stärke	2 g
Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	2 ccm (0,5 : 100 Alk.)
RbNO ₃	2 ccm (1 : 100 aq.)

mit je 6, 12, 24 und 48 g Schwefel, sorgsam abgewogen, gemischt und $\frac{3}{4}$ Stunden lang geglüht. Die Massen wurden noch warm aus dem Ofen genommen, von den eventl. anhaftenden Schlacken befreit, gewogen, feinst gepulvert und verschlossen in den Exsiccator gestellt.

Die nach der Methode von Fresenius ausgeführten Schwefelbestimmungen ergaben folgende Resultate.

Ein Leuchtstein mit 6 g Schwefel:

1. Angewandt 0,8062 g Substanz. Gefunden 0,7756 g BaSO₄ = 13,27 % Schwefel.
2. Angewandt 0,6388 g Substanz. Gefunden 0,6122 g BaSO₄ = 13,22 % Schwefel.

Mit 12 g Schwefel:

1. Angewandt 0,4044 g Substanz. Gefunden 0,6588 g BaSO_4 = 22,48 % Schwefel.
2. Angewandt 0,4462 g Substanz. Gefunden 0,7293 g BaSO_4 = 22,32 % Schwefel.

Mit 24 g Schwefel:

1. Angewandt 0,3552 g Substanz. Gefunden 0,8544 g BaSO_4 = 33,19 % Schwefel.
2. Angewandt 0,4788 g Substanz. Gefunden 1,1590 g BaSO_4 = 33,39 % Schwefel.

Mit 48 g Schwefel:

1. Angewandt 0,6652 g Substanz. Gefunden 1,6870 g BaSO_4 = 34,83 % Schwefel.
2. Angewandt 0,5190 g Substanz. Gefunden 1,3224 g BaSO_4 = 34,97 % Schwefel.

Aus diesen Analysen ergab sich, daß Leuchtsteine, welche mit mehr Schwefel hergestellt wurden, wie vorauszusehen war, auch einen größeren Gehalt an Schwefel aufweisen. Es zeigte sich aber auch, daß das Maximum der Bindung von Schwefel bei ca. 33% erreicht ist, daß selbst bei der doppelten Menge von Schwefel, nämlich 48 g, nur 1,6% Schwefel mehr erhalten werden konnte. Bei der Prüfung dieser Luminophore auf ihre Phosphoreszenz ergab sich ferner, daß bei Anwendung von 6, 12 und 24 g Schwefel ein guter Leuchteffekt zu konstatieren ist, daß er aber bei Verwendung von 24—48 g wesentlich abgeschwächt wird.

Wie schon früher erwähnt, erhalten die Luminophore neben dem Sulfid sämtlich auch Polysulfid, welches nach unserer früher ausgesprochenen Ansicht von günstigem Einfluß auf die Phosphoreszenz zu sein scheint. Wir entschlossen uns daher, auf dasselbe näher einzugehen, und suchten durch Feststellung des Polysulfidgehaltes der Luminophore einige Anhaltspunkte zu gewinnen.

Die Analyse ergab folgende Resultate.

I. Leuchtstein mit 6 g Schwefel:

1. Angewandt 4,4020 g Substanz. Gefunden 0,0475 g Schwefel = 1,08 % Schwefel.
2. Angewandt 4,3932 g Substanz. Gefunden 0,0422 g Schwefel = 0,96 % Schwefel.

II. Mit 12 g Schwefel:

1. Angewandt 5,1992 g Substanz. Gefunden 0,1204 g Schwefel = 2,31 % Schwefel.

2. Angewandt 4,9206 g Substanz. Gefunden 0,1068 g Schwefel = 2,17 % Schwefel.

III. Mit 24 g Schwefel:

1. Angewandt 4,2900 g Substanz. Gefunden 0,0449 g Schwefel = 1,05 % Schwefel.
2. Angewandt 3,7552 g Substanz. Gefunden 0,0292 g Schwefel = 0,78 % Schwefel.
3. Angewandt 3,6904 g Substanz. Gefunden 0,0290 g Schwefel = 0,79 % Schwefel.

IV. Mit 48 g Schwefel.

1. Angewandt 6,1874 g Substanz. Gefunden 0,0435 g Schwefel = 0,70 % Schwefel.
2. Angewandt 5,0672 g Substanz. Gefunden 0,0270 g Schwefel = 0,53 % Schwefel.
3. Angewandt 4,6628 g Substanz. Gefunden 0,0250 g Schwefel = 0,54 % Schwefel.
4. Angewandt 4,2424 g Substanz. Gefunden 0,0168 g Schwefel = 0,40 % Schwefel.

Die Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, daß wir eine genau abgewogene Menge mit 50 ccm Sodalösung auskochten, den Schwefel mit verdünnter Salzsäure abschieden und auf dem Wasserbade erwärmten, bis sich die Schwefelteilchen zusammenballten. Darauf wurde der Schwefel auf einem gewogenen Filter gesammelt, gewaschen, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

Wie man sieht, gibt diese Methode keine besonders guten Resultate, immerhin aber läßt sich aus dem ziffernmäßigen Ergebnis ersehen, daß die Polysulfidmenge bei 12 g Schwefel am größten ist. Es scheinen also die Bedingungen bei 12 g am günstigsten zu liegen und verschiedene Versuche haben auch ergeben, daß gerade die mit 12 g hergestellten Lumino-phore zu den besten gezählt werden müssen. Ferner haben diese Versuche gezeigt, daß der Gehalt an Polysulfid verhältnismäßig gering ist und in den engen Grenzen zwischen $\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$ % schwankt.

Zur Beantwortung der Frage, ob wirklich der Polysulfidgehalt die wesentliche Bedingung zur Erhöhung der Phosphoreszenz ist, wurde noch eine Reihe von Versuchen angestellt. Dabei ergab sich, daß die Phosphoreszenz gering war, wenn keine Schwefelabscheidung eintrat. Als wir nämlich eine ge-

wöhnliche Kalkmasse mit 6 g Schwefel im offenen Tiegel glühten, war im fertigen Produkt wohl Sulfid aber kein Polysulfid nachzuweisen und das Leuchtvermögen erwies sich ebenso schlecht, wie das einer mit 3 g Schwefel hergestellten Kalkleuchtmasse, welche ebenfalls Sulfid, aber kein Polysulfid enthielt.

Es lag daher der von uns geäußerte Gedanke ohne Zweifel nahe, daß das fehlende Polysulfid die Ursache der mangelhaften Phosphoreszenz ist. Andererseits war es aber auch nicht ausgeschlossen, daß nur die allzugerings Menge Monosulfid die Veranlassung hierzu ist. — Die folgenden Versuche galten daher der Darstellung von Luminophoren, die möglichst viel Monosulfid enthielten. Zu diesem Zwecke gingen wir von Marienglas sowie von durchsichtigem Gyps von Montmartre aus und glühten diese Mineralien tagelang mit überschüssiger Kohle. Beide Calciumsulfide leuchteten für sich nicht. Nach den üblichen Zusätzen von Metall und Schmelzmittel aber war eine wenn auch sehr geringe Phosphoreszenz zu bemerken. Wie vorauszusehen war, konnten Polysulfide hier nicht nachgewiesen werden und das Monosulfid hat daher auch in diesem Falle, wo es in größerer Menge zur Anwendung kam, den Leuchteffekt ungünstig beeinflußt.

Hingegen erzielten wir durch Zusatz von 1,5 g Schwefel zu 10 g Calciumsulfid eine etwas stärkere und besonders länger anhaltende Phosphoreszenz. Die Masse färbte sich am Lichte rötlich und zeigte auch nach geeigneter Behandlung eine Schwefelabscheidung. — Wie wir bemerkten, sintern die Leuchtsteine, die nur aus Monosulfid und den nötigen Zusätzen bestehen, sehr stark zusammen und bilden steinharte Massen.

Im Verlaufe der weiteren Untersuchungen erkannten wir ferner, daß durch einen Zusatz von Calciumoxyd nicht nur ihre Konsistenz lockerer wird, sondern ihr Leuchteffekt sich auch wesentlich verbessert. So gestaltet sich die Lumineszenz bei Verwendung von nur 7 g Calciumsulfid und 13 g Calciumoxyd auffallend gut. Ein Zusatz von Schwefel vermag eine derartige Steigerung des Phosphoreszenzvermögens nicht herbeizuführen.

Demnach scheint man bei den Leuchtsteinen in erster Linie auch ihre Konsistenz berücksichtigen zu müssen, und die

günstige Einwirkung des Calciumoxydes auf dieselbe findet durch diese Versuche eine weitere Bestätigung. Geringe Lumineszenz bei starker Sinterung beobachteten auch Lenard und Klatt¹⁾, die das Eindringen von Verunreinigungen aus den Tiegelwänden in die Schmelze dafür verantwortlich machen und ebenfalls das Calciumoxyd als ein sehr günstiges Einbettungs- und Verdünnungsmittel erkannt haben.²⁾ Daß aber auch die Sorte des Kalkes für die Phosphoreszenz sehr von Belang ist, haben schon unsere früheren Untersuchungen ergeben.

Um zu ermitteln, ob vielleicht ungeeignetes Calciumoxyd weniger Schwefel zu binden vermag, wurde ein besonders schlechtleuchtender Stein, der aus 40 g Calciumoxyd pro analysi, 6 g Schwefel und den gewöhnlichen Zusätzen hergestellt war, in bezug auf seinen Gehalt an Gesamtschwefel und an Polysulfidschwefel einer quantitativen Bestimmung unterzogen.

An Gesamtschwefel war vorhanden:

1. Angewandt 0,3142 g Substanz. Gefunden 0,3480 g BaSO_4 = 15,28 % Schwefel.
2. Angewandt 0,3530 g Substanz. Gefunden 0,3872 g BaSO_4 = 15,13 % Schwefel.

An Polysulfid war vorhanden:

1. Angewandt 4,7706 g Substanz. Gefunden 0,0446 g Schwefel = 0,94 % Schwefel.
2. Angewandt 5,5530 g Substanz. Gefunden 0,0534 g Schwefel = 0,96 % Schwefel.

Ein Vergleich zeigt, daß die quantitativen Ergebnisse kaum von denen eines ausgezeichneten Luminophors abweichen, und diese Untersuchungen haben daher unzweifelhaft ergeben, daß das Calciumoxyd auf die Menge des sich bildenden Sulfides keinen Einfluß hat. Hingegen scheint die Kalksorte auf die Art der Bindung des Schwefels einzuwirken, denn die äußerst langsame Abscheidung des Polysulfides bei Verwendung ungeeigneten Calciumoxydes läßt auf eine innigere Bindung des Schwefels schließen, welche das lichtempfindliche System weniger labil und damit weniger phosphoreszenzfähig macht.

¹⁾ Lenard u. Klatt, Ann. Phys. 15, 655 (1904).

²⁾ Vgl. Dreher, Chemiker-Ztg. 1881, S. 726.

310 Vanino u. Zumbusch: Über Bologneser Leuchtsteine.

Die im vorstehenden Teile unserer Arbeit niedergelegten Versuche wurden sämtlich mit einer Kalkmasse ausgeführt. Es war nun selbstverständlich, diese auch auf die Calciumstrontiummasse auszudehnen, der inbezug auf ihren Leuchteffekt und langsames Abklingen die erste Stelle gebührt. Diese Masse enthält an Stelle von Calcium zum Teil Strontiumcarbonat bzw. Oxyd und findet ihren Ausdruck in folgender Vorschrift:

CaO	20 g
SrCO ₃ bzw. SrO	20 g
S	6 g
Na ₂ CO ₃	1 g
K ₂ CO ₃	1 g
Li ₂ CO ₃	2 g
Stärke	2 g
Bi(NO ₃) ₃ 5 H ₂ O	2 ccm (0,5 : 100 Alk)
Rb.NO ₃	2 ccm (1 : 100 aq.).

Die Analyse wurde wie bei der Kalkmasse ausgeführt. Die Strontiumcarbonatmasse wog 45 g. Ihr Gesamtschwefel betrug:

1. Angewandt 0,5300 g Substanz. Gefunden 0,4592 g BaSO₄ = 11,96 % Schwefel.
2. Angewandt 0,4198 g Substanz. Gefunden 0,3660 g BaSO₄ = 12,03 % Schwefel.

Das Gewicht der Calciumoxydstrontiumoxydmasse betrug nach dem Glühen 46,7 g, sie enthielt an Gesamtschwefel:

1. Angewandt 0,4807 g Substanz. Gefunden 0,4096 g BaSO₄ = 11,75 % Schwefel.
2. Angewandt 0,5074 g Substanz. Gefunden 0,4258 g BaSO₄ = 11,57 % Schwefel.

Aus der Analyse ergibt sich, daß der Ersatz der Hälfte des Kalkes durch Strontiumcarbonat oder Strontiumoxyd keinen Einfluß auf den Gehalt an Schwefel ausübt, und inbezug auf diesen unterscheiden sich daher auch diese durch prächtigste Lumineszenz ausgezeichneten Phosphore nicht von minderleuchtenden Steinen.

Als Resultat dieser gesamten Untersuchungen über den Sulfidgehalt der Phosphore hat sich demnach ergeben, daß der Gehalt an Schwefel in gut leuchtenden Steinen zwischen 12–33% variieren kann, also einen ziemlich weitgehenden Spielraum gestattet.

In der ersten Mitteilung wurden bereits auch die günstigsten Mengenverhältnisse für Zusätze farbloser Salze erwähnt. — In den meisten Vorschriften findet sich aber außerdem noch ein Zusatz von Stärke angegeben. Offenbar kommt diese als Reduktionsmittel in Betracht und daher wurde in folgendem auch ihr Einfluß auf die Luminenszenz noch zu ermitteln gesucht. — Zu diesem Zwecke wurden zwei gleiche Leuchtsteinmischungen hergestellt, von denen die eine einen Zusatz von Stärke erhielt, die andere aber nicht. Um anderweitige Glühlverluste soviel wie möglich auszuschließen, waren 40 g Calciumoxyd mit je 2 ccm Wismut- und Rubidiumnitratlösung eine Stunde lang ausgeglüht und die nötigen Beimengungen durch vollständige Trocknung vorbereitet worden. Die Massen erhielten folgende Zusammensetzung:

1.	CaO mit Bi- und Rb-Gehalt	19 g
	S	3 g
	K ₂ CO ₃	0,5 g
	Na ₂ CO ₃	0,5 g
	Li ₂ CO ₃	1 g
2.	CaO mit Bi- und Rb-Gehalt	19 g
	S	3 g
	K ₂ CO ₃	0,5 g
	Na ₂ CO ₃	0,5 g
	Li ₂ CO ₃	1 g
	Stärke	1 g

Das mit Stärke hergestellte Produkt erwies sich in bezug auf den Leuchteffekt unzweifelhaft besser und auch die Abscheidung des Polysulfidschwefels vollzog sich auf Zusatz von Säuren hier etwas schneller als in der anderen Masse.

Dieser günstige Einfluß führte zu weiteren Versuchen mit steigender Menge an Stärke. Einer gewöhnlichen Kalkleuchtsteinmischung setzten wir zuerst keine Stärke, dann je 2, 4, 6 und 8 g derselben zu. Die Glühlverluste betrugen in den entsprechenden Produkten 3%, 6,15%, 9,82%, 11,48% und 13%; mit einer Menge von 4 g Stärke hergestellte Massen nahmen jedoch im Leuchteffekte ab mit 6 g leuchteten sie schlecht, mit 8 g gar nicht mehr. — Eine ähnliche Beobachtung machten wir mit denselben Mengenverhältnissen an einem mit Lithium- und Thorzusatz hergestellten Strontiumcarbonatstein. Ohne Zusatz von Stärke oder mit 2 g derselben war sehr

schöne Phosphoreszenz vorhanden, sie verlösch aber bei 4, 6 und 8 g. Die Glühverluste wuchsen hierbei von 20,21% bei fehlendem Stärkezusatz bis zu 22,45%, 23,5%, 30% und 39,1%.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß ein Zusatz von ca. 4% Stärke besonders für die Calcimoxysteine am vorteilhaftesten ist.

Gute Resultate erzielten wir auch bei Verwendung von Rohrzucker an Stelle der Stärke, während mit Kienruß nur Massen zu erhalten waren, die sich zwar weiß brannten, aber schlecht leuchteten.

Eigentümlicherweise wird durch Druck, wie dies schon früher von Lenard und Klatt¹⁾ sowie von Waentig²⁾ beobachtet wurde, die Phosphoreszenz stark beeinflußt. Hierbei ist das Zurückgehen der Phosphoreszenz verbunden mit einer Veränderung der eigentlichen Körperfarbe. — Verrieben wir z. B. die weißlich aussehenden Calciummassen, die grünlich-weißen Strontium- und die gelblich-weißen Bariumphosphore, so verloren sie ihre ursprüngliche Farbe und nahmen einen mehr oder minder grauen Ton an. Eine rötliche Färbung entstand jedoch, wie wiederholte Versuche gezeigt haben, nur, wenn man die Massen am Lichte verrieb, während sie beim Pulvern im Dunkeln niemals zu bemerken war. So nahm z. B. folgende grünlich-weiße Strontiummasse

SrCO_3	40 g
S	6 g
Li_2CO_3	1 g
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	2 ccm (0,5 : 100 Alk.)

im Dunkeln verrieben einen grau-gelblichen Ton an, wurde sie dann aber dem Lichte ausgesetzt, so trat sofort die rötliche Farbe auf. Diese ist daher auf die direkte Einwirkung von Licht zurückzuführen.

Welche Bestandteile der Leuchtmassen für das Auftreten dieser Anlauffarbe in Betracht kommen, wurde im folgenden noch zu ermitteln versucht. — Es ist als Ursache dieser Anlauffarbe schon sowohl der Metallgehalt, wie der Schwefelgehalt der Masse angenommen worden und unsere Versuche ließen

¹⁾ Lenard u. Klatt, Ann. Phys. 12, 439 (1903).

²⁾ Waentig, Z. phys. Chem. 44, 499 und 51, 455 (1905).

erkennen, daß wahrscheinlich der Schwefel das Anlaufen der Phosphore am Lichte bedingt.

Es trat nämlich bei Verwendung größerer Metallmengen, z. B. von 6 ccm Wismutlösung auf 40 g Calciumoxyd, nur eine Gelbfärbung der Produkte, aber niemals eine stärkere Anlauf-farbe auf, während diese ohne Ausnahme mit steigendem Schwefelgehalte an Intensität bedeutend zunahm. So liefen mit 6 g und 9 g Schwefel dargestellte Calciumsteine auch bei langem Stehen im Lichte kaum etwas an, schwefelreichere Phosphore aber überzogen sich schon nach einigen Sekunden mit einer rötlichen, ja rötlichbraunen Farbe.

Eine weitere Frage war, ob diese Anlauffarbe etwa von einer durch das Licht bewirkten Zersetzung des Sulfides bzw. Polysulfides herrühre. Zum Nachweise von etwaigem freien durch die Belichtung abgeschiedenen Schwefel wurden deshalb je 2 g der schwefelreichsten Kalkleuchsteine, sowie 2 g eines nur mit 6 g Schwefel angefertigten Luminophors in möglichst dünner Schicht während 6 Stunden der Einwirkung des hellen Tages- bzw. Sonnenlichtes ausgesetzt. Entsprechend dem verschiedenen Schwefelgehalte trat die Anlauffarbe in ganz verschiedener Stärke auf, doch als die Massen mit je 20 ccm Schwefelkohlenstoff 2 Stunden lang in der Schüttelmaschine geschüttelt und dann filtriert waren, setzten die klaren Lösungen bei keinem Produkte nennenswerte Mengen von Schwefel ab. Es ist somit nicht gelungen, eine Abscheidung von Schwefel in den rötlich gefärbten Massen zu konstatieren und ein Beweis, daß die Polysulfidbildung die Veranlassung hierzu ist, konnte nicht erbracht werden. Die Frage ist daher als eine offene zu bezeichnen.

Da nun die beiden Erscheinungen der Rotfärbung wie der Phosphoreszenz der Massen auf die Wirkung des Lichtes zurückzuführen sind, so war es nicht ausgeschlossen, daß eine Gesetzmäßigkeit zwischen beiden Erscheinungen vorhanden sei. Verschiedene Versuche zeigten aber, daß zuweilen stark anlaufende Kalkfarben eine recht schlechte Phosphoreszenz aufwiesen. Es kann daher die Anlauffarbe weder die Ursache noch die Folge starker Phosphoreszenz sein und es gelang daher auch nicht, nach dieser Richtung eine Abhängigkeit der beiden Erscheinungen voneinander festzustellen.

Im folgenden wurden noch einige Versuche angestellt, die eine Verstärkung der Phosphoreszenz herbeiführen sollten. Der Einschluß der Massen in verschiedene Gasatmosphären zeigte sich, wie in den früher erwähnten Beispielen, auch bei Verwendung von Chlor, Ammoniak, Schwefelwasserstoff ohne Einfluß auf den Leuchteffekt.

Ganz besonders nahe lag es auch, einen Versuch mit den sogenannten optischen Sensibilatoren zu machen. Als solche werden zur Aktivierung bei phototechnischen Prozessen vorzüglich geringe Mengen von organischen Farbstoffen, z. B. Rhodamin, Eosin aber auch Kaliumdichromat in Verbindung mit Gelatine benützt. Wurden diese Substanzen jedoch mit den Leuchtsteinen vermischt, so zeigten die Phosphore keineswegs bessere Resultate. — Es ergab sich demnach, daß eine nachträgliche Behandlungsweise der fertigen Produkte ihren Leuchteffekt nicht zu heben vermochte.

Infolgedessen wandten wir uns wieder der Herstellung der Leuchtmassen zu, wobei noch einige weitere Metallsalzzusätze untersucht wurden. Mit der Verwendung von Silber-, Gold- und Platinsalzen hatten wir keine besonderen Erfolge. Hingegen erzielten wir mit einem Zusatz von 0,1—1 g₂ Arsensulfid bei einer Strontiumcarbonatmasse mit Lithiumgehalt eine schöne Wirkung, indem ein gleichmäßiges hellleuchtendes Grün auftrat.

In den schon erwähnten prachtvoll blau bzw. grün lumineszierenden Calciumstrontiummassen trat indessen die Wirkung des Arsensulfides weniger hervor, Schwefelantimon zeigte keinen Einfluß und durch Beimengung einiger anderer gefärbter Metallverbindungen, wie z. B. Ultramarin, Thenardsblau, ging der Leuchteffekt größtenteils verloren.

Da das Calciumoxyd in diesen Steinen am wirksamsten zur Geltung kommt und den Einfluß des Strontiums bei Anwendung größerer Mengen fast völlig durch seine kräftige violette Phosphoreszenz aufhebt, schien der Versuch angezeigt, das Calciumoxyd teilweise durch andere Verbindungen zu ersetzen. So wurden in einer Calciumoxydsttrontiumcarbonatmasse statt 20 g Calciumoxyd nur 10 g Calciumoxyd und 10 g Calciummolybdat oder Calciumwolframat angewandt. Das Molybdat färbte die Masse grün und vernichtete dadurch fast

völlig ihre Lumineszenz. Mit Calciumwolframat hingegen erzielten wir sehr schöne Resultate. Als Ersatz der Hälfte des Kalkes in einem Calciumoxydsttrontiumoxydstein lieferte es einen prachtvoll meergrün leuchtenden Luminophor, der sich durch ein sehr langsames Abklingen auszeichnete. Ein größerer Zusatz von Calciumwolframat verstärkte den Effekt nicht. In diesen gemischten Steinen genügte auch ein Zusatz von 6 g, da durch größere Schwefelmengen die grüne Phosphoreszenz derselben etwas litt.

Daß die gemischten Massen von allen dargestellten die größte Intensität zu phosphoreszieren besitzen, wurde bereits früher erwähnt. Auch zeichnen sie sich durch ein ganz besonders langsames Abklingen aus. Mit diesem scheint jedoch auch eine längere Dauer der Anregung enge verbunden zu sein. Bunsen und Roscoe bezeichnen die Zeit, die zur Entfaltung des höchsten Leuchteffektes nötig ist, als photochemische Induktion. Nach unseren Versuchen kann dieselbe sehr verschiedene Werte annehmen und zwar haben wir ganz allgemein gefunden, daß sie bei Leuchtmassen mit hohem Metallgehalt und einfacher Komposition kürzer ist, als bei niederem Metallgehalt und komplizierter Zusammensetzung. Als typische Beispiele hierzu können die beiden folgenden Massen dienen:

I.

CaO	40 g
S	6 g
K ₂ SO ₄	1 g
Na ₂ SO ₄	1 g
Li ₂ CO ₃	2 g
Stärke	2 g
Bi(NO ₃) ₃	5 H ₂ O 6 ccm (0,5 : 100 Alk.)

II.

CaO	10 g
SrCO ₃	10 g
BaCO ₃	10 g
MgO	10 g
S	6 g
K ₂ SO ₄	1 g
Na ₂ SO ₄	1 g
Li ₂ CO ₃	2 g

Stärke		2 g
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	$5 \text{ H}_2\text{O}$	2 ccm (0,5 : 100 Alk.)
RbNO_3		2 ccm (1 : 100 aq.).

Vor diesen einfachen Massen besitzten die gemischten Calciumstrontiumsteine auch noch den weiteren Vorzug, daß sie gegen die Atmosphärien widerstandsfähiger sind. Sie behalten jahrelang ihre ursprüngliche Körperfarbe bei, während reine Strontiummassen schon nach Monaten braune Zersetzungsprodukte aufweisen.

Das Ergebnis der vorliegenden Mitteilung ist folgendermaßen kurz zusammenzufassen:

- I. In gut leuchtenden Steinen kann der Gehalt an Schwefel zwischen 12—33% variieren.
- II. Das Vorhandensein von Polysulfiden spricht meist für einen günstigen Leuchteffekt, doch beträgt die Menge des Polysulfidschwefels in der Masse nur $\frac{1}{2}$ bis höchstens etwa $2\frac{1}{2}\%$.
- III. Reine Monosulfidsteine weisen ein äußerst mangelhaftes Lumineszenzvermögen auf, sind aber selbst durch einen geringen Zusatz von Calciumoxyd wesentlich zu verbessern, so daß das Calciumoxyd als Verdünnungsmittel von besonderer Wirksamkeit erscheint.
- IV. In den Kalkluminophoren bewährte sich neben der Verwendung farbloser Salze als Schmelzmittel auch ein vierprozentiger Zusatz von Stärke gut, während größere Mengen die Phosphoreszenz fast völlig zu zerstören vermochten.
- V. Zur Anregung der Photolumineszenz ist eine gewisse Zeitdauer der Bestrahlung nötig. Diese sogenannte photochemische Induktion wurde bei Leuchtmassen mit hohem Metallgehalt und einfacher Komposition kürzer befunden, als bei niederem Metallgehalt und komplizierter Zusammensetzung. Dementsprechend fand auch das Abklingen der letzteren bedeutend langsamer statt, als das der ersteren.
- VI. Die Aufbewahrung der fertigen Produkte in verschiedenen Gasatmosphären oder ihre Vermischung mit sogenannten optischen Sensibilatoren, wie z. B. organischen Farbstoffen, konnte deren Leuchteffekt nicht erhöhen.

VII. Von besonders ungünstigem Einfluß auf die Lumineszenz ist die Druckwirkung, welche an den Massen das Auftreten einer Verreibungsfarbe veranlaßt. Eine andere Erscheinung als diese ist die Anlauffarbe, die nur durch die Wirkung des Lichtes hervorgerufen wird. Die Entstehungsursache ist somit für die Anlauffarbe die gleiche, wie für die Phosphoreszenz selbst, trotzdem aber scheinen beide nicht voneinander abhängig zu sein.

Zur Kenntnis der Entstehung der Korksubstanz;

von

S. Zeisel.

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodenkultur in Wien.)

Vor etwa einem Jahre hat M. v. Schmidt¹⁾ behauptet, festgestellt zu haben, daß die an sich glycerid-

¹⁾ Zur Kenntnis der Korksubstanz. III. Mitteilung. Monatshefte f. Chemie 1910, S. 347; vergl. auch I. Mitteilung, daselbst 1904, S. 277 und II. Mitteilung, das. 1904, S. 302. Die Untersuchung der Korksubstanz begann Herr v. Schmidt auf meine Veranlassung vor etwa 12 Jahren, führte sie unter meiner Leitung in dem mir untergestellten Institute bis 1906 durch und setzte sie von da ab außerhalb meines Laboratoriums selbständig fort. Die Prüfung der „regenerierten Korksubstanz“ auf ihre Undurchlässigkeit für Gase (Monatsh. f. Chemie 1910, S. 351) war der letzte Versuch, auf den ich Einfluß nehmen konnte. Der nachfolgende Teil der Arbeit kam mir erst durch die Publikation zur Kenntnis. Schon damals stiegen mir jene Bedenken auf, die ich heute vorbringe. Indes schienen mir die Mängel der Argumentation in logischer, wie in experimenteller Richtung so offenliegend, daß ich glaubte, von einer öffentlichen Kritik absehen zu dürfen. In jüngster Zeit machte ich jedoch die Erfahrung, daß den letzten Ergebnissen der Untersuchung v. Schmidts auch von ernst zu nehmender Seite bei weitem mehr Gewicht beigelegt wird, als ihnen bei genauerer Prüfung zugebilligt werden darf. Insbesondere besteht die Gefahr, daß die Behauptungen des genannten Autors unberichtigt in die chemische und biochemische Literatur übergehen könnten. So habe ich mich denn entschließen müssen, hier das Wort zu ergreifen, so peinlich mir dies aus mancherlei Gründen auch sein mag.