

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Akademie der  
Wissenschaften zu München

## Ein Beitrag zur Darstellung der Luminophore

### 7. Mitteilung

Von **L. Vanino** und **M. Prem**

(Eingegangen am 14. Juni 1929)

Breteau veröffentlichte seinerzeit in den *Comptes rendus*<sup>1)</sup> eine Arbeit über die Herstellung eines violetten Leuchtsteines, in der er die Ansicht vertritt, daß es zweckmäßig sei, die leuchterregenden Beimengungen, wie z. B. Wismut, erst der vorher geglühten Grundmasse, aus Calciumcarbonat und Schwefel bestehend, beizumischen, und ferner stellt er die Behauptung auf, daß die Flußmittel, als welche er Natriumcarbonat und Natriumchlorid verwendete, überflüssig seien.

Diese Ansicht widerspricht fast durchweg den Anschauungen neuerer Forscher, insbesondere auch der von Lenard und Klatt, und wir stellten uns daher zur Aufgabe, festzustellen, ob Breteaus Behauptungen begründet seien.

Versuche, bei denen die Breteauschen Angaben genau befolgt wurden, ergaben die Haltlosigkeit des ersten Vorschlages. Es zeigte sich nämlich, daß der Zusatz der leuchterregenden Beimengungen zur vorher geglühten Grundmasse keineswegs zweckmäßig ist, da, wie verschiedene Versuche zeigten, mit einem sofortigen Zusatze ein weit größerer Leuchteffekt erzielt wurde. Bei der Verwendung der Soda und des Kochsalzes als Flußmittel, welches seinerzeit Verneuil<sup>2)</sup> empfahl, zeigte sich keine besondere Verbesserung des Leuchteffektes. Daß aber die Flußmittel zur leichteren Schmelzbarkeit der Masse beitragen und gewisse, wie insbesondere Lithiumsalze, den Leuchteffekt erhöhen, steht außer allem Zweifel.

---

<sup>1)</sup> *Compt. rend.* **161**, 732 (1915).

<sup>2)</sup> *Compt. rend.* **104**, 501 (1887).

Daß Vanadin an Stelle von Wismut nicht zweckmäßig ist, wie Breteau erwähnt, konnten wir bestätigen. Dagegen empfiehlt sich die Anwendung von Calciumoxyd weit mehr als die Verwendung von Calciumcarbonat, das Breteau vorzieht. Auch ist es überflüssig, die Mischung 2 Stunden zu erhitzen. Ein  $\frac{3}{4}$  stündiges Erhitzen genügt vollständig. Breteau schreibt ferner, daß ein langsames Abkühlen am Platze sei. Nach dem Urteile bedeutender Forscher, die sich mit dieser Materie beschäftigt haben, ist das Nachleuchten der Luminophore um so besser, je größer die Abkühlungsgeschwindigkeit ist. Darauf haben schon Lenard und Klatt und Waentig hingewiesen.

Anschließend an diese Ausführung möchten wir erwähnen, daß die Cerosalze einen sehr günstigen Einfluß im Verein mit Wismutsalzen hervorrufen.

Eine Mischung, bestehend aus

CaO . . . . .	20,0
S . . . . .	6,0
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	2,0
Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O . . .	2,0 (0,5 : 100 Alkohol)
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	2,0 (0,5 : 100 Wasser)

ergab einen prächtigen Leuchteffekt mit warmem violetten Ton. Das Erhitzen erfolgte durch Einsetzen der Masse in den stark glühenden Rösslerofen. Glühdauer 15 Minuten.

Dabei ergab sich beim Studium dieser Komposition, daß die Verwendung von kolloidem Wismut und die Anwendung von mehr Cerosalz nicht zu empfehlen ist. Auch eignet sich als Flußmittel Lithiumcarbonat oder -sulfat allein viel besser, als ein Gemisch von Natrium-, Kalium- und Lithiumsulfat.

Weitere Versuche ergaben, daß ein Ersatz des Cerosalzes durch Urannitrat einen mattvioletten Ton hervorruft, und das mit Wolframtrioxyd ein grüngelb leuchtendes Produkt erzielt wird. Ein teilweiser Ersatz des Calciumoxyds durch Strontiumhydroxyd oder Bariumoxyd zeitigte keinen Vorteil. Durch Strontiumhydroxyd im Verhältnis 10 Ca : 10 Sr wurde die Masse hellblau. Durch Bariumoxyd im Verhältnis 15 Ca : 5 Ba grünweiß.

Bei verschiedenen anderen Versuchen ergab sich die überraschende Tatsache, daß bei gewissen Mischungen in wenigen Minuten die interessante Erscheinung der Phosphoreszenz auf-

tritt. Als Versuchsobjekte kamen folgende Mischungen zur Verwendung:

I. Violett		II. Gelb	
CaO . . . . .	20,0	SrCO <sub>3</sub> . . . . .	50,0
S . . . . .	3,0	S . . . . .	15,0
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	2,0	NaCl . . . . .	0,25
Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O . . . . .	2,0 (0,5 : 100 Alkohol)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	1,0
		MnSO <sub>4</sub> . . . . .	0,1

An Stelle des Carbonats wurde noch Strontiumoxyd verwendet, an Stelle beider Strontiumthiosulfat, dieses aber ohne Schwefelzugabe, da es sich bekanntlich beim Erhitzen in Strontiumsulfid und -sulfat verwandelt:

III. Tieforange	
BaCO <sub>3</sub> . . . . .	40,0
S . . . . .	3,0
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	1,0
Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	0,47

Auch bei dieser Mischung wurde an Stelle des Carbonats noch das Oxyd und das Thiosulfat in Anwendung gebracht.

Die Ergebnisse, welche nach einer Erhitzungsdauer von 5, 10, 15 und wenn nötig, 30 und 45 Minuten erzielt wurden, mögen die folgende Tabelle zeigen. Die Menge des jeweils erhitzten Pulvers betrug 12 g. Das Erhitzen der Masse erfolgte wieder im Rösslerofen. Setzt man die Masse in den glühenden Ofen, bedarf die Reaktion etwa die Hälfte der angegebenen Zeit. Letztere Ausführung empfiehlt sich besonders in der Vorlesung.

Tabelle

(Die am besten leuchtenden Produkte sind unterstrichen)

Nach	CaO violett	BaCO <sub>3</sub> tieforange	BaO orange	SrCO <sub>3</sub> gelb	SrO gelbgrün	SrS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gelbl.weiß
5 Min.	deutliche Phospho- rescenz	keine Phosph.	merkliche Phosph.	nur an einzelnen Stellen Phosph.	<u>prächtige</u> <u>Phosph.</u>	—
10 Min.	bereits gute Phosph.	merk- liches Leuchten	bessere Phosph.	deutliche Phosph.	sehr gute Phosph.	—
15 Min.	<u>volle</u> <u>Phosph.</u>	besseres Leuchten	<u>volle</u> <u>Phosph.</u>	<u>volle</u> <u>Phosph.</u>	sehr gute Phosph.	sehr schwaches Leuchten

Tabelle (Fortsetzung)

Nach	CaO violett	BaCO <sub>3</sub> tieforange	BaO orange	SrCO <sub>3</sub> gelb	SrO gelbgrün	SrS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gelbl.weiß
30 Min.	keine bessere Phosph.	<u>volle</u> <u>Phosph.</u>	gute Phosph., aber nicht so gut wie bei 15 Min.	gutes Leuchten, aber nicht so gut wie bei 15 Min.	—	sehr schwaches Leuchten
45 Min.	—	—	—	weniger gut wie bei 15 und 30 Min.	—	—

Bariumthiosulfat empfiehlt sich nicht zur Darstellung.

Wenn im allgemeinen zur Herstellung von Handelsprodukten ein längeres Erhitzen empfohlen wird, so geschieht dieses hauptsächlich deswegen, weil anscheinend solche Produkte eine größere Beständigkeit zeigen. Die Experimente werden fortgesetzt.