

Chemische Reaktionen zwischen Metallsulfiden und Antikathodenmetall bei Aufnahmen des $K\beta$ -Spektrums des Schwefels.

Von Börje Svensson in Lund.

(Eingegangen am 26. Januar 1932.)

Es wird über Versuche berichtet, auf Grund der Kenntnis der Affinität zwischen Metallen und Schwefel durch Studien von wahrscheinlich stattfindenden Reaktionen zwischen den Schwefelverbindungen und den unterliegenden Antikathodenmetallen in einer Röntgenröhre den Einfluß des Antikathodenmetalls auf das $K\beta$ -Spektrum des Schwefels zu deuten.

Bei den leichteren Elementen ist nachgewiesen worden, daß sowohl die Absorptions- als auch die Emissionsspektren von der chemischen Bindung der Atome beeinflußt werden. Die ersten Andeutungen eines solchen Einflusses in den K -Absorptionsspektren wurden von Bergengren¹⁾ an Phosphor gefunden. Lindh²⁾ hat zuerst an den Elementen Chlor, Schwefel und Phosphor entdeckt, daß sowohl die Valenz als auch die Art der umgebenden Atome für die Absorptionsspektren maßgebend sind. Daß auch das Emissionsspektrum bei den Elementen niedrigerer Ordnungszahlen von der chemischen Bindung beeinflußt wird, wurde zuerst von Lindh und Lundquist³⁾ bei den $K\beta$ -Linien der obenerwähnten Elemente nachgewiesen. Mehrere Forscher haben dann diese Erscheinung studiert. Einen Bericht hierüber hat Lindh⁴⁾ in dem „Handbuch der Experimentalphysik“ und Lundquist⁵⁾ in seiner Dissertation geliefert. Weiter liegt eine soeben erschienene Arbeit von Deodhar⁶⁾ vor.

Schon bei ihren ersten Untersuchungen über die $K\beta$ -Linien des Schwefels hatten Lindh und Lundquist³⁾ gefunden, daß die Struktur der $K\beta$ -Linien nicht von dem emittierenden Atom eindeutig bestimmt wird. Die Linienstruktur variiert mit der gewählten Verbindung des emittierenden Atoms und für eine und dieselbe Substanz auch mit dem Antikathodenmaterial. Daß diese letzte Erscheinung chemischen Umsetzungen zwischen emittieren-

¹⁾ J. Bergengren, ZS. f. Phys. **3**, 247, 1920.

²⁾ A. E. Lindh, Dissertation Lund 1923.

³⁾ A. E. Lindh u. O. Lundquist, Ark. f. Mat., Astr., och Fysik **18**, Nr. 14, 34 u. 35, 1924.

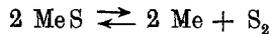
⁴⁾ A. E. Lindh, Handb. d. Experimentalphys. **24**, 2. Teil (Röntgenspektroskopie), S. 314.

⁵⁾ O. Lundquist, Dissertation Lund 1931.

⁶⁾ G. B. Deodhar, Proc. Roy. Soc. London (A) **131**, 647, 1931.

der Substanz und Antikathodenmaterial teilweise zuzuschreiben ist, ging aus den erhaltenen Versuchsergebnissen hervor. Eine Erklärung der erhaltenen Linienbilder auf Grund dieser chemischen Umwandlungen setzt natürlich die Kenntnis der während des Kathodenstrahlenbombardements im Brennfleck stattfindenden Reaktionen voraus. Was Schwefel betrifft, so gab die chemische Literatur damals keine vollständige und zuverlässige Daten, um bestimmte Schlüsse über die auf der Antikathode zu erwartenden Reaktionen zu ziehen. Lindh und Lundquist hoben auch hervor, daß die Sekundärstrahlungsmethode besser geeignet ist, die Einwirkung der chemischen Bindung des emittierenden Atoms auf die Röntgenspektrallinien zu untersuchen, da bei dieser Methode die chemischen Reaktionen zwischen Antikathodenmaterial und emittierender Substanz vermieden werden. Inzwischen sind in letzter Zeit einige Arbeiten von Jellinek-Zakowsky¹⁾ und Britzke-Kapustinsky²⁾ über die Affinität der Metalle zum Schwefel erschienen, die, wie ich im folgenden zeigen will, es möglich machen, unter gewissen Bedingungen einen Einblick in den Mechanismus der auf der Antikathode stattfindenden chemischen Reaktionen zu bekommen, wenn freier Schwefel und Sulfide als emittierende Substanzen benutzt werden. Mit der Kenntnis der erwähnten Reaktionen wird es dann möglich, Emissionsspektren mit größerer Sicherheit als vorher zu studieren. Das spektroskopische Vergleichsmaterial habe ich den Arbeiten von Lindh und Lundquist³⁾ und der kürzlich erschienenen Dissertation von Lundquist⁴⁾ entnommen.

Wird einem Metallsulfid MeS , wo Me ein zweiwertiges Metall bezeichnet, eine hohe Temperatur gegeben, so tritt eine thermische Dissoziation ein und es gilt:



und

$$K'_p = \frac{p_{\text{Me}}^2 \cdot p_{\text{S}_2}}{p_{\text{MeS}}^2}$$

K'_p ist die Gleichgewichtskonstante und p_{Me} , p_{S_2} und p_{MeS} bezeichnen die Partialdrucke für Me bzw. S_2 und MeS . Zwei der Reaktionspartner, das Me und das MeS , liegen als Bodenkörper vor. Die zugehörigen Drucke p_{Me} und p_{MeS} können nicht alle Werte annehmen, sondern müssen — je nach der herrschenden Temperatur — den Dampfdrücken jener

¹⁾ E. Jellinek u. J. Zakowsky, ZS. f. anorg. Chem. **142**, 1, 1925.

²⁾ E. V. Britzke u. A. E. Kapustinsky, ebenda **194**, 323, 1930.

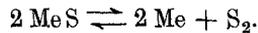
³⁾ A. E. Lindh u. O. Lundquist, l. c.

⁴⁾ O. Lundquist, l. c.

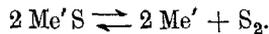
Substanzen gleich sein. Die Gleichung, die das Gleichgewicht bestimmt, gestaltet sich dann folgendermaßen:

$$K_p = p_{S_2}.$$

Die Schwefeltension p_{S_2} wird ein Maß der Gleichgewichtskonstante. Wird die Schwefeltension größer als K_p , so verläuft die Reaktion nach links, wird die Schwefeltension dagegen kleiner als K_p , so verläuft die Reaktion nach rechts. Die Schwefeltension ist eine Funktion der absoluten Temperatur und kann bei jeder Temperatur nur einen einzigen Wert annehmen. Es fragt sich dann, was zu erwarten ist, wenn ein Metallsulfid auf die Antikathode einer Röntgenröhre gelegt wird. Wenn das Antikathodenmetall dasselbe ist wie das Metall in dem Sulfid, so kann man nur eine Dissoziation des Sulfids erwarten. Ist dagegen das Antikathodenmetall ein anderes wie das Metall in dem Sulfid, so treten unter gewissen Umständen chemische Reaktionen ein. Legen wir das Metallsulfid MeS auf das Antikathodenmaterial Me' , so geschieht folgendes. MeS wird zunächst zum Teil dissoziiert:



Der entbundene Schwefel kann mit dem Antikathodenmaterial Me' reagieren und man erhält die Beziehung:



Die Schwefeltensionen bei einer bestimmten Temperatur bezeichnen wir mit p_{S_2} und p'_{S_2} . Wir haben drei Möglichkeiten. 1. $p_{S_2} > p'_{S_2}$. 2. $p_{S_2} \cong p'_{S_2}$. 3. $p_{S_2} < p'_{S_2}$. Im ersten Falle wird MeS zerlegt und $Me'S$ wird gebildet und wir erhalten bei den Aufnahmen ein $Me'S$ zugehöriges Spektrum. Im zweiten Falle entsteht ein Gleichgewichtszustand zwischen MeS und $Me'S$, und wir erhalten bei den Aufnahmen eine Überlagerung der für die beiden Sulfide charakteristischen Spektren. Im dritten Falle bleibt MeS unverändert und man erhält ein Spektrum, das MeS charakterisiert. Dies gilt jedoch nur, wenn die Temperatur so hoch wird, daß das Metall mit dem Schwefel merkbar reagiert. Als Beispiele der drei Typen der Reaktionen können folgende genannt werden: 1. Ag_2S auf Cu-Antikathode (siehe die Tabellen für p_{S_2} und p'_{S_2}). 2. FeS auf Cu-Antikathode. 3. Cu_2S auf Ag-Antikathode. Im zweiten Falle hatten wir eine Überlagerung von zwei Linienstrukturen. Eine quantitative Auffassung der Überlagerungserscheinung kann nicht aus den vorliegenden Photometerkurven erhalten werden, weil diese die wirklichen Intensitätsverhältnisse nicht darstellen. Als Beispiel der Überlagerung nannte ich FeS auf Cu-Antikathode. Wenn

man — was in diesem Falle selbstverständlich nicht ganz einwandfrei ist — die Photometerkurven von Cu_2S auf Cu-Antikathode und FeS auf Fe-Antikathode, die den Originalaufnahmen Lundquists¹⁾ direkt entnommen sind, addiert, wird eine Kurve erhalten, die derjenigen Kurve sehr ähnelt, die Lundquist bei seinen Aufnahmen von FeS auf der Cu-Antikathode erhalten hat.

Eine befriedigende quantitative Auffassung von den Mengeverhältnissen auf der Antikathode ist auch schwer zu bekommen, weil keine genauen Angaben über die Temperatur auf der Antikathode erhalten werden können. Für die folgende qualitative Überlegung nehmen wir als wahrscheinlichste Temperatur etwa 900° abs. an. Glücklicherweise hat dabei eine Unsicherheit der Temperatur von 100° oder mehr wenig zu bedeuten. Die chemischen Daten der Schwefeltensionen sind den oben zitierten Abhandlungen von Jellinek und Zakowsky²⁾, sowie von Britzke und Kapustinsky³⁾ entnommen. Die Schwefeltensionen sind aus den Diagrammen von $\log p_{\text{S}_2}$ als Funktion der Temperatur abgeleitet.

Die Resultate meiner Ausführungen sind in vier Tabellen eingeordnet, eine Tabelle für jedes Antikathodenmaterial Cu, Ag, Fe und Al.

Es folgt hier eine Beschreibung der Tabellen:

Cu-Antikathode. Wenn man Schwefel auf die Cu-Antikathode legt, hat man zu erwarten, daß der Schwefel sich mit Cu vereinigt und Cu_2S gebildet wird. In diesem Falle erhält man auf der photographischen Platte eine Linienstruktur, die für Cu_2S bezeichnend ist. CuS auf der Cu-Antikathode bleibt nicht unverändert, da CuS zum Teil in Cu_2S und S_2 ⁴⁾ zerfällt, und der freie Schwefel sich mit dem Antikathodenmaterial vereinigt. Die Sulfide FeS, CoS und PbS haben Schwefeltensionen, die sich von der Tension des Cu_2S nicht sehr unterscheiden. (Wenn die Logarithmen der Schwefeltensionen für das aufgelegte Sulfid und für das Sulfid des Antikathodenmetalls sich um etwa eine Einheit oder weniger unterscheiden, wird im folgenden eine Überlagerung vorausgesetzt.) Es ist deshalb eine Überlagerung der Spektren von FeS— Cu_2S bzw. CoS— Cu_2S , PbS— Cu_2S zu erwarten. Das von Lundquist untersuchte SnS_2 ⁴⁾ zerfällt schon bei 250°C in SnS und S_2 . Die Schwefeltensionen des Cu_2S und das SnS trennen sich nicht sehr, weshalb eine Überlagerung von Cu_2S - und SnS-

¹⁾ O. Lundquist, Dissertation Lund 1931, S. 41 u. 43.

²⁾ E. Jellinek u. J. Zakowsky, l. c.

³⁾ E. V. Britzke u. A. F. Kapustinsky, l. c.

⁴⁾ F. Damm u. F. Krafft, Ber. d. D. Chem. Ges. **40**, 4778, 1907. E. F. Allen u. R. H. Lombard, Sil. Journ. (4) **43**, 175, 1917.

Tabelle I. Cu-Antikathode.

Substanz	log p_{S_2} in Atm.	log p_{S_2} in Atm.	Autoren ¹⁾ der p_{S_2} - Messungen	Linien-Struktur zu erwarten	Gefundene Linien- Struktur	Autoren der Spektral- aufnahmen ²⁾
S	— 9,7	—		Cu ₂ S	Cu ₂ S	L—L, L
FeS . . .	(J-Z, B-K)	— 9,8	J-Z, B-K	Cu ₂ S — FeS ²⁾	Cu ₂ S — FeS	L—L, L
CoS . . .		— 9,8	J—Z	Cu ₂ S — CoS	Cu ₂ S — CoS	L
CuS . . .		— 9,7	—	Cu ₂ S + CuS	Cu ₂ S	L—L, L
Cu ₂ S . . .		— 9,7	J—Z	Cu ₂ S	Cu ₂ S	L
ZnS . . .	(T=1000 ⁰) (— 8,4)	(T=1000 ⁰) (— 10,8)	J—Z	ZnS	(ZnS) ⁵⁾	L—L, L
Ag ₂ S . . .		— 6,1	J—Z	Cu ₂ S	Cu ₂ S	L—L, L, D
CdS . . .		— 14,0	B—K	CdS	(CdS) ⁵⁾	L—L, L, D
SnS(SnS ₂)		— 9,3	J-Z, B-K	Cu ₂ S—(SnS)	Cu ₂ S ⁵⁾	L (SnS ₂)
Sb ₂ S ₃ . . .		— 5,0	J-Z, B-K	Cu ₂ S	Cu ₂ S	L
HgS . . .		— 2,2	J—Z	Cu ₂ S	Cu ₂ S	L
PbS . . .		— 9,3	J—Z ⁴⁾	Cu ₂ S — PbS	Cu ₂ S — PbS	L—L, L
Bi ₂ S ₃ . . .		— 3,8	J-Z, B-K	Cu ₂ S	Cu ₂ S	L

Strukturen zu erwarten ist. Der entbundene Schwefel von SnS₂ aber reagiert mit dem Antikathodenmetall und Cu₂S wird gebildet. Wir haben also bei SnS₂ auf Cu-Antikathode eine überwiegende Cu₂S-Struktur zu erwarten. Die Schwefeltensionen der Sulfide Ag₂S, Sb₂S₃, HgS und Bi₂S₃ haben viel größere Werte als die Schwefeltension des Cu₂S. Auf der photographischen Platte ist in diesem Falle Cu₂S-Struktur zu erwarten. Die Schwefeltension des ZnS ist nur in der Literatur für 1000⁰ abs. angegeben, weshalb die Schwefeltension des ZnS mit der des Cu₂S bei 1000⁰ abs. zusammengestellt wird. Ein ZnS zugehöriges Spektrum ist zu erwarten. Die Schwefeltension des CdS ist kleiner als die des Cu₂S, weshalb eine CdS-Struktur zu erwarten ist.

Bei ZnS und CdS auf Cu-Antikathode hatten wir ZnS- und CdS-Strukturen zu erwarten, aber wenn die erhaltenen Strukturen mit denen verglichen werden, die auf der Ag- und Al-Antikathode erhalten werden, sind sie nicht gleich. Bei CdS auf Cu-Antikathode findet Lundquist⁶⁾ ein Schwärzungsband, dessen Intensitätsmaximum nahe bei 5016,9 X-E. liegt. Weiter findet er eine schwache Linie bei 5032,4 X-E. CdS auf Ag- und Al-Antikathode gibt drei Linien. Die stärkste Linie 5016,9 X-E. fällt

¹⁾ J-Z: Jellinek u. Zakowski; B-K: Britzke u. Kapustinsky.

²⁾ Cu₂S — FeS bedeutet eine Überlagerung der Spektren von Cu₂S und FeS.

³⁾ L-L: Lindh—Lundquist; L: Lundquist; D: Deodhar.

⁴⁾ E. Jellinek u. E. Deubel (ZS. f. Elektrochem. **35**, 385, 1929) haben die Schwefeltension von PbS untersucht.

⁵⁾ Siehe die Beschreibung der Tabelle.

⁶⁾ O. Lundquist, Diss. Lund, 1931, S. 46.

mit dem soeben erwähnten Intensitätsmaximum zusammen und die schwache Linie bei 5032,4 X-E. findet man bei allen drei Antikathodenmetallen. Eine zwischen den genannten Linien gelegene Linie bei 5021,8 X-E. fehlt bei CdS auf der Cu-Antikathode. Das Schwärzungsband bei CdS auf der Cu-Antikathode kann durch eine Überlagerung erklärt werden. Der Unterschied der Logarithmen der Schwefeltensionen von CdS und Cu_2S ist bei der angenommenen Temperatur so groß, daß eine Überlagerung nicht zu erwarten ist, aber wie man in den Diagrammen von Britzke und Kapustinsky sieht, nähern sich die Schwefeltensionen sehr schnell, wenn die Temperatur höher wird, so daß man bei etwas höherer Temperatur eine Überlagerung zu erwarten hat. Bei ZnS auf Cu-Antikathode kann mit Sicherheit keine derartige Diskussion geführt werden, weil die Änderung der Schwefeltension für ZnS mit der Temperatur nicht bekannt ist, aber man kann vermuten, daß ZnS auf der Cu-Antikathode sich wie CdS auf der Cu-Antikathode verhält.

Ag-Antikathode. Bei der Ag-Antikathode finden wir, daß die Werte der Schwefeltensionen für FeS, CoS, PbS, Cu_2S , ZnS und CdS viel niedriger sind als der Wert für Ag_2S . Wir finden hier auch die für die erwähnten Sulfide charakteristischen Linienstrukturen. Das von Lundquist untersuchte SnS_2 zerfällt in SnS und S_2 , wie bereits erwähnt worden ist. Eine direkte Reaktion zwischen SnS und Ag findet nicht statt, weil

Tabelle 2. Ag-Antikathode.

Substanz	$\log p_{\text{S}_2}$ in Atm.	$\log p_{\text{S}_2}$ in Atm.	Autoren der p_{S_2} - Messungen	Linien-Struktur zu erwarten	Gefundene Linien- Struktur	Autoren der Spektral- auf- nahmen
FeS . . .	— 6,1	— 9,8	J-Z, B-K	FeS	FeS	L
CoS . . .	(J-Z)	— 9,8	J-Z	CoS	CoS	L
CuS . . .		— 9,7	—	$\text{Cu}_2\text{S} + (\text{Ag}_2\text{S})?$	Cu_2S	L, D
Cu_2S . . .		— 9,7	J-Z	Cu_2S	Cu_2S	L
ZnS . . .	($T=1000^0$ — 5,3)	($T=1000^0$ — 10,8)	J-Z	ZnS	ZnS	L
Ag_2S . . .		— 6,1	J-Z	Ag_2S	Ag_2S	L, D
CdS . . .		— 14,0	B-K	CdS	CdS	L
$\text{SnS}(\text{SnS}_2)$		— 9,3	J-Z, B-K	$\text{SnS} - \text{Ag}_2\text{S}$	$\text{SnS} - \text{Ag}_2\text{S}$	L (SnS_2)
Sb_2S_3 . . .		— 5,0	J-Z, B-K	$\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{S}$	$\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{S}$	L
HgS . . .		— 2,2	J-Z	Ag_2S	Ag_2S	L
PbS . . .		— 9,3	J-Z	PbS	PbS	L
Bi_2S_3 . . .	($T=810^0$ — 6,7)	— 3,8	J-Z, B-K	$\text{Ag}_2\text{S} - (\text{Bi}_2\text{S}_3)$	$\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3$	L
		($T=810^0$ — 6,7)				

eine große Differenz zwischen den Schwefeltensionen für Ag_2S und SnS besteht, aber der entbundene Schwefel reagiert mit dem Antikathodenmetall und Ag_2S wird gebildet. Wir haben also in diesem Falle eine Überlagerung von SnS - und Ag_2S -Strukturen zu erwarten. Bei CuS auf Ag -Antikathode könnte man eine Überlagerung von Cu_2S - und Ag_2S -Strukturen erwarten, da CuS in Cu^2S und S zerfällt und der freie Schwefel sich mit dem Antikathodenmaterial vereinigt. Die Spektralaufnahmen aber zeigen nur Cu_2S -Struktur, was dadurch erklärt werden kann, daß CuS und Cu_2S in größerer Menge als Ag_2S vorkommen, so daß das erhaltene Spektrum CuS und Cu_2S charakterisiert. Die Schwefeltensionen der Sulfide Sb_2S_3 und Bi_2S_3 sind nicht sehr von der Schwefeltension von Ag_2S verschieden und man hat hier eine Überlagerung von Sb_2S_3 — Ag_2S und Bi_2S_3 — Ag_2S . Bei Bi_2S_3 auf der Ag -Antikathode ist die Differenz zwischen $\log p'_{\text{S}_2}$ und $\log p_{\text{S}_2}$ bei 900° abs. 2,3. Man sollte also bei dieser Temperatur überwiegend die Struktur des Ag_2S erwarten. Indessen variiert die Schwefeltension des Bi_2S_3 besonders stark mit der Temperatur, mehr als irgendeine der anderen erwähnten Sulfide, was man unmittelbar aus den Diagrammen über $\log p_{\text{S}_2}$ als Funktion der Temperatur ersieht. Die Temperatur braucht nur um 90° erniedrigt zu werden, damit die erwähnte Differenz Null wird; und es ist deshalb durchaus verständlich, daß Lundquist eine Überlagerung gefunden hat. Die Schwefeltension des HgS ist viel größer als die des Ag_2S , weshalb zu erwarten ist, daß es auf der Platte eine Ag_2S -Struktur ergibt.

Fe-Antikathode. Freier Schwefel auf Fe -Antikathode gibt FeS -Struktur. Bei CuS auf Fe -Antikathode ist eine Überlagerung der beiden Linienstrukturen zu erwarten, aber es wird die Cu_2S -Struktur erhalten. Wie vorher erwähnt wurde, erhielt Lundquist bei FeS auf Cu -Antikathode eine Überlagerung von Cu_2S - und FeS -Strukturen. Die Diskrepanz kann erklärt werden, wenn die Temperatur auf der Fe -Antikathode größer ist als auf der Cu -Antikathode. Lindh und Lundquist

Tabelle 3. Fe-Antikathode.

Substanz	$\log p'_{\text{S}_2}$ in Atm.	$\log p_{\text{S}_2}$ in Atm.	Autoren der p_{S_2} -Messungen	Linien-Struktur zu erwarten	Gefundene Linien- Struktur	Autoren der Spektral- aufnahmen
S	— 9,8	—	—	FeS	FeS	$\text{L} - \text{L}, \text{L}$
CuS (Cu_2S) .	—	— 9,7	$\text{J} - \text{Z}$	$\text{Cu}_2\text{S} - (\text{FeS})^1)$	Cu_2S	$\text{L} - \text{L}$
FeS	—	— 9,8	$\text{J} - \text{Z}, \text{B} - \text{K}$	FeS	FeS	$\text{L} - \text{L}, \text{L}$

¹⁾ Siehe die Beschreibung der Tabelle.

haben bei ihren Aufnahmen wahrscheinlich einen größeren Effekt gehabt als Lundquist bei seinen Aufnahmen, weshalb eine höhere Temperatur zu erwarten ist. Weiter ist die Wärmeleitung von Fe viel niedriger als die Wärmeleitung von Cu, woraus folgt, daß die Kühlung der Antikathodenfläche nicht so gut wie bei der Cu-Antikathode ist, was auch dazu beiträgt, daß die Temperatur erhöht wird.

Al-Antikathode. Bei einer Durchforschung der chemischen Literatur über Al_2S_3 finden wir, daß Al und S bei niedrigeren Temperaturen miteinander nicht reagieren. Bei der Herstellung von Al_2S_3 aus den reinen

Tabelle 4. Al-Antikathode.

Substanz	$\log p_{\text{S}_2}'$ in Atm.	$\log p_{\text{S}_2}$ in Atm.	Autoren der p_{S_2} - Messungen	Linien- Struktur zu erwarten	Gefundene Linien- Struktur	Autoren der Spektral- aufnahmen
S		—	—	(S)		
FeS	? ¹⁾	— 9,8	J—Z, B—K	FeS	FeS	L—L, L
CoS		— 9,8	J—Z	CoS	CoS	L
CuS		— 9,7	—	$\text{Cu}_2\text{S} + (\text{S})?$	Cu_2S	L—L, L
Cu_2S		— 9,7	J—Z	Cu_2S	Cu_2S	L
ZnS		($T=1000^0$) —10,8	J—Z	ZnS	ZnS	L—L, L
Ag_2S		— 6,1	J—Z	Ag_2S	Ag_2S	L—L, L
CdS		—14,0	B—K	CdS	CdS	L—L, L
$\text{SnS} (\text{SnS}_2)$		— 9,3	J—Z, B—K	$\text{SnS} + (\text{S})$	$\text{SnS} + (\text{S})$	L—L, L (SnS_2)
Sb_2S_3		— 5,0	J—Z, B—K	Sb_2S_3	Sb_2S_3	L
HgS		— 2,2	J—Z	(HgS) + (S)	(S)	L
PbS		— 9,3	J—Z	PbS	PbS	L
Bi_2S_3		— 3,8	J—Z, B—K	Bi_2S_3	Bi_2S_3	L

Elementen muß die absolute Temperatur 1400^0 sein. In den Beschreibungen über die Herstellung von Al_2S_3 aus Al und anderen Sulfiden²⁾ wird überall darauf hingewiesen, daß — trotzdem pulverisiertes Al verwandt worden ist — die Reaktionstemperatur immer höher gewesen ist, als diejenige, die wir auf der Al-Antikathode erhalten können. Die Schwefeltension des Al_2S_3 ist nicht bekannt, wenn aber eine angenäherte Berechnung mit Kenntnis der Bildungswärme³⁾ gemacht wird, erhält man einen Wert von etwa — 20 für den Logarithmus der Schwefeltension. Trotzdem alle Sulfide, deren $K\beta$ -Spektren untersucht worden sind, und deren Schwefeltensionen bekannt sind, größere Werte der Schwefeltensionen haben als Al_2S_3 , ist deshalb nach der soeben geführten Diskussion das für jedes Sulfid charakteristische Spektrum zu erwarten. Bei S auf Al-Antikathode ist nach der-

¹⁾ Siehe die Beschreibung der Tabelle.

²⁾ N. Parravano u. P. Agostini, Gazz. chim. ital. 49 [1], 103, 1919.

³⁾ E. Jellinek u. J. Zakowsky, l. c. S. 52.

selben Überlegung, die für S charakteristische Linienstruktur zu erwarten. (Die von Lundquist nach der Primärmethode erhaltene Linienstruktur von S auf Al-Antikathode ist ein Schwärzungsband, mit der Sekundärmethode erhält er dagegen drei Linien. Dieser Unterschied der Linienstrukturen kann vielleicht dadurch erklärt werden, daß die Temperaturen bei den beiden Emissionsvorgängen sich wahrscheinlich um etwa 600° unterscheiden und daß nach der Primärmethode der Schwefel in fließendem Zustand, nach der Sekundärmethode in festem Zustand vorkommt.) Das HgS auf der Al-Antikathode wird beinahe vollständig dissoziiert, und es ist ein Spektrum, das für S auf Al bezeichnend ist, zu erwarten. Bei SnS_2 auf Al ist eine Linienstruktur, die für $\text{SnS} + \text{S}$ charakteristisch ist, zu erwarten, weil SnS_2 , wie ich oben hervorgehoben habe, bei 250°C in SnS und S zerfällt. Dasselbe ist bei CuS auf Al-Antikathode zu erwarten, da CuS in S und Cu_2S zerfällt. Wir haben dann eine Überlagerung von S/Al und Cu_2S -Strukturen zu erwarten. Die Spektralaufnahmen aber zeigen ausschließlich Cu_2S -Struktur. Dies kann dadurch erklärt werden, daß nur ein kleiner Teil von CuS dissoziiert wird, so daß nur eine kleine Menge von freiem Schwefel gebildet wird. Weiter kann auch eine Ursache der Cu_2S -Struktur sein, daß die Intensität von Cu_2S größer ist als die von S/Al.

Wie aus der vorliegenden Untersuchung hervorgeht, ist es möglich, mit größerer Sicherheit als vorher die Spektren der Sulfide zu deuten. Lindh und Lundquist haben immer an die Möglichkeit chemischer Reaktionen gedacht und aus früher angegebenen Gründen keine Deutung der erhaltenen Linienstrukturen gegeben. Außer den von mir benutzten Materialien von Lindh und Lundquist über Spektren liegt die oben zitierte Arbeit von Deodhar vor. Nach dem, was ich oben angeführt habe und besonders mit Rücksicht auf die verschiedenen Linienbilder, die ein und dasselbe Sulfid je nach dem benutzten Antikathodenmaterial gibt, scheint es mir, als ob mehrere der von Deodhar gezogenen Schlüsse weniger zuverlässig sind.

Den Herren Professoren Dr. John Koch und Dr. A. E. Lindh und dem Herrn Privatdozenten Dr. O. Lundquist schulde ich den besten Dank für kritische Diskussionen.

Lund, Fysiska Institutionen, Januar 1932.
