

Deutsche Chemische Gesellschaft.

Sitzung im Hofmannhaus, Berlin, am 13. März 1939.

Prof. Dr. A. Schleede, Berlin: „Zur Kenntnis der anorganischen Leuchtfarben.“

Nach einer Einleitung über die Bedeutung der Leuchtfarben als Lichttransformatoren für die Umwandlung von ultraviolettem und Röntgenlicht oder Kathodenstrahlen in sichtbares Licht und einem Hinweis auf die Verdienste *Lenards* als Begründer der wissenschaftlichen Erforschung der Leuchtfarben berichtete Votr. über die im Verlauf der letzten Jahre von ihm und seinen Mitarbeitern, insbes. *B. Bartels* und *J. Glasner*, auf diesem Gebiet ausgeführten Untersuchungen. Votr. ging dabei zunächst auf die chemischen Erfahrungen ein, die hauptsächlich das Zinksulfid, die Zink-Cadmium-Sulfide, das Zinkoxyd, die Zinksulfidselenide sowie das Zink-Beryllium-Silicat betreffen.

Das Zinksulfid zeigt in aktivierter Form große Ähnlichkeit mit den Erdalkalisulfiden; es unterscheidet sich jedoch von ihnen durch seine Leuchtfähigkeit bei Abwesenheit von aktivierenden Fremdmitteln. Diese (hellblaue) Leuchtfähigkeit entsteht bei der Glühpräparation auf Grund einer Strukturumwandlung von Blende in Wurtzit, durch die das stöchiometrische Verhältnis von Zink zu Schwefel gestört und ein analytisch nicht faßbarer Zinküberschuß erzeugt wird. — Ebenso wie überschüssiges Zink das Zinksulfid zu aktivieren vermag, bewirkt es auch in Zinkoxyd ein (grüngelbes) Leuchten⁴⁾. Während aber beim Zinksulfid die Lichtemission durch Fremdmittel in charakteristischer Weise verändert werden kann (grün durch Kupfer, blauviolett durch Silber), ist dies beim Zinkoxyd nicht der Fall. Die charakteristischen Emissionen wurden vom Votr. an Hand von spektralen Photometerkurven eingehend geschildert.

Bei den Zink-Cadmium-Sulfiden wird durch steigende Mengen Cadmiumsulfid die Emissionsfarbe nach dem langwelligeren Teil des Spektrums hin verschoben. Eine Aktivierung durch Fremdmittel ist möglich und bringt Helligkeitssteigerungen; die mit Silber aktivierten Präparate sind besonders hell und von kurzer Nachleuchtdauer.

Das früher viel verwendete, heute durch die sulfidischen Leuchtfarben verdrängte Zinksilicat wurde neuerdings gelbleuchtend hergestellt, und zwar dadurch, daß ein Teil des Zinks durch Beryllium ersetzt wurde⁵⁾.

Votr. wandte sich hierauf der Frage nach dem Bau der Leuchtfarben und dem Leuchtmechanismus zu. Er gab einen Überblick über die von *Lenard*, *Tomaschek*, *Smekal*, *Tiede* und *Riehl* entwickelten Anschauungen. Ausgehend von den *Lenard*-schen Phosphoreszenzzentren wurde die vom Votr. selbst 1923/24 entwickelte Vorstellung, daß die aktivierenden Metalle isomorph in das Gitter des Grundmaterials eingebaut seien, erörtert und begründet. Die Lockerstellentheorie von *Smekal*, als deren wesentliche Stützen die sog. Druckzerstörung einerseits und das Einwandern von aktivierendem Kupfer bei niedrigen Temperaturen andererseits angesehen worden waren, wurde auf Grund von Arbeiten von *Riehl*, die sich mit der Druckzerstörung und der Einwanderung von Aktivatoren bei niedrigen Temperaturen befassen^{6, 7)}, als zumindest unwahrscheinlich erkannt. Auch die Tatsache, daß Veränderungen der Gitterdimensionen spektrale Verschiebungen der Emission zur Folge haben (z. B. der Übergang Blende → Wurtzit beim Zinksulfid), spricht für einen isomorphen Einbau der aktivierenden Metalle. Ein weiteres Argument für die Gitterbauvorstellung liefern Versuche von *Fromherz* u. Mitarb.⁸⁾. Bei diesen hat sich ergeben, daß die Absorptionsspektren von Halogenidphosphoren, die im Gegensatz zu denjenigen der Erdalkalisulfide für die eingebauten Fremdmittel charakteristisch sind, eine weitgehende Übereinstimmung mit den Absorptionsspektren der komplexen wäßrigen Lösungen aufweisen.

Votr. nahm darauf zu den von *Lenard* aus dem An- und Abklingvorgang gefolgerten Zentren langer und kurzer Dauer und zu den von *Riehl* gebrachten Gegenargumenten Stellung. Im Anschluß daran berichtete er über in seinem Laboratorium

durchgeführte Versuche, bei denen der An- und Abklingvorgang oscillographisch mit Zeitkoordinaten von 1, $\frac{1}{100}$ und $\frac{1}{10000}$ s und Erregungsdauern von $\frac{1}{4}$ der Zeitkoordinaten bei verschiedenen Erregungsarten gemessen wurde⁹⁾. Das Ergebnis dieser Versuche war folgendes:

1. Die Leuchtfarben verhalten sich je nach der Art des Grundmaterials charakteristisch verschieden (ZnO , CaWO_4 , $\text{ZnS}\cdot\text{CdS}$, Zn_2SiO_4).
2. Bei der gleichen Leuchtfarbe wird mit zunehmender Erregungs- und damit Leuchtdichte die Zeitdauer für die Erreichung des Strahlungsgleichgewichts zunehmend verkürzt, so daß grundsätzlich bei genügend großer Leuchtdichte jeder „Phosphor“ in steigendem Maße die Eigenschaften eines „Fluorophors“ erhält.
3. Bei gleicher Leuchtdichte ist die Zeitdauer für die Erreichung des Strahlungsgleichgewichts nur im Bereich der längsten erregenden Wellenlängen von der Größe der eingestrahlten Energiequanten abhängig. Das kurzwelligere UV entspricht bei gleicher Leuchtdichte bereits der Kathodenstrahl-anregung. (Bereits *Lenard* vermutete einen Zusammenhang zwischen seinem UV-Prozeß und der Kathodoerregung.)
4. Mit Senkung der Temperatur kann sich bei gleicher Erregungsdichte die Leuchtdichte verändern, das Strahlungsgleichgewicht wird aber mit sinkender Temperatur schneller erreicht.

Eingehend auf den Erregungs- und Emissionsmechanismus wies Votr. zunächst darauf hin, daß aus den absoluten Erregungsverteilungen von *Lenard* und *Ferd. Schmidt* und ferner aus den α -Strahlen-Lichtausbeute-Versuchen von *Riehl*¹⁰⁾ folgt, daß bei den Sulfidphosphoren die Absorption überhaupt nicht oder nur untergeordnet beim Fremdmittelatom stattfindet, sondern irgendwo im Gitter des Grundmaterials. Die Emission dagegen ist ausgesprochen charakteristisch für das eingelagerte Fremdmittel, der Emissionsort muß also bei dem Fremdmittelatom liegen. Bei den Alkalihalogenidphosphoren dagegen sind auch die langwelligsten Absorptionsstellen charakteristisch für das eingelagerte Fremdmittel¹¹⁾, weshalb anzunehmen ist, daß hier der Erregungsprozeß beim Fremdmittel zu lokalisieren ist. Dieses unterschiedliche Verhalten der Alkalihalogenid- und Erdalkalisulfid-Phosphore ist in Anbetracht der großen Ähnlichkeit der Grundgitter (z. B. KCl und CaS) zunächst überraschend. Der Grund liegt in der verschiedenen Ionisierungsarbeit der Gitterbausteine. Bei Bestrahlung eines Halogenidphosphors mit zunehmend kürzeren Wellenlängen werden zunächst beim Aktivator Elektronen abgespalten, dann bei den Cl^- -Ionen und zuletzt erst bei den Metallionen des Grundmaterials. Bei Bestrahlung eines Sulfidphosphors dagegen beginnt die Abspaltung bei den S^{2-} -Ionen, und dann erst folgen der Aktivator und die Metallionen des Grundmaterials. Beim Übergang zu immer größeren Energiequanten werden auch die tiefer liegenden Schalen angeregt. Es kommt zur Emission von kurzwelliger Strahlung, die unter Aufspaltung in kleinere Energiequanten und teilweiser Überführung in Wärme wieder reabsorbiert und in den Leuchtzentren zum größten Teil in sichtbares Licht transformiert wird. Ein möglicher Übertragungsmechanismus wurde kürzlich von *Schön*¹²⁾ entworfen.

Zum Schluß ging Votr. noch auf die Lichtausbeute bei verschiedenen Erregungsarten ein. Während die Lichtausbeute bei der gewöhnlichen optischen Erregung sehr groß ist, wird sie bei der röntgenoptischen Erregung naturgemäß sehr klein wegen der geringen Absorption der Strahlung im Grundmaterial. Recht gering ist die Lichtausbeute bei der Erregung mit Kathodenstrahlen. Sie beträgt nur etwa 3% der eingestrahlten Elektronenenergie, wächst jedoch mit der Spannung an. Das dürfte damit zusammenhängen, daß mit dem tieferen Eindringen der Elektronen die Möglichkeit zur Reabsorption unsichtbarer Strahlung wahrscheinlicher wird. Sehr groß wird die Lichtausbeute, wie *Riehl*¹⁰⁾ gefunden hat, bei der Erregung mit α -Strahlen. Diese dringen vermöge ihrer großen Geschwindigkeit so tief in den Kristall ein, daß die gesamte Energie quantitativ in Lichtstrahlung übergeführt wird.

⁴⁾ Mit *B. Schaeffers*.⁵⁾ Mit *W. Schmidt*.⁶⁾ *N. Riehl* u. *H. Ortmann*, Ann. Physik [5] **29**, 556 [1937].⁷⁾ *G. Graue* u. *N. Riehl*, diese Ztschr. **51**, 873 [1938].⁸⁾ *H. Fromherz* u. Mitarb., Z. physik. Chem. Abt. B **8**, 1 [1929], Z. physik. Chem. Abt. A **158**, 321 [1929], Z. Physik **68**, 233 [1931].⁹⁾ *Z. T.* referiert in der Z. techn. Physik **11**, 364 [1938].¹⁰⁾ *N. Riehl*, Ann. Physik [5] **29**, 636 [1937].¹¹⁾ *R. W. Pohl* u. Mitarb., s. *R. Hilsch*, Physik. Z. **88**, 1031 [1937].¹²⁾ *M. Schön*, Z. techn. Physik **11**, 361 [1938].