

Die Entwicklung und technische Bedeutung der Leuchtstoffchemie im Verlauf der letzten 30 Jahre

Erich Tiede zum Gedächtnis

Am 29. September dieses Jahres jährte sich zum ersten Mal der Todestag von *Erich Tiede*. Sein Name ist wie der kaum eines anderen mit einem Arbeitsgebiet verbunden, dessen Anfänge weit zurückreichen, dessen exakte chemische Bearbeitung aber erst Ende des vorigen Jahrhunderts durch die französischen Chemiker *Lecoq de Boisbaudran* und *Verneuil* eingeleitet wurde. Es ist das Gebiet der anorganischen Leuchtstoffe. Anfang dieses Jahrhunderts trat die chemische Bearbeitung gegenüber der durch *Lenard* begründeten physikalischen Erforschung stark in den Hintergrund, bis sich dann nach Beendigung des ersten Weltkrieges *Tiede* einschaltete. Die Voraussetzungen dazu brachte *Tiede* als Schüler des Atomgewichtsforschers *T. W. Richards* in besonderem Maße mit, denn die Lumineszenzfähigkeit anorganischer Verbindungen wird bekanntlich durch kleinste Mengen beigefügter oder zufällig vorhandener Fremdelemente oder durch anderweitige Gitterstörungen hervorgerufen, so daß es auf eine peinlichst sorgfältige Arbeitsmethodik ankommt.

Erich Tiede wurde am 3. November 1884 als Sohn des Fabrikbesitzers *Paul Tiede* geboren. Sein Vater war einer der ersten Inhaber von *Sarotti*, während seine Mutter dem Verlagshaus *Parey* entstammte. Zusammen mit mehreren Geschwistern verlebte er eine glückliche Jugendzeit, lediglich getrübt durch einen in früher Kindheit erlittenen Unglücksfall, der seinen ganzen Lebensweg etwas überschattete. Bei der ihm angeborenen geistigen Beweglichkeit, verbunden mit einer frohen Lebensbejahung, überwand er jedoch alle Schwierigkeiten. Ab 1903 studierte *Tiede* an den Universitäten Berlin und Freiburg Chemie und promovierte 1908. Seine Dissertation über „Das Atomgewicht des Stickstoffs“ wurde angeregt durch den als Gastprofessor in Berlin weilenden amerikanischen Forscher *T. W. Richards*. Eine wesentliche Schulung, besonders in experimenteller Hinsicht, war es für *Tiede*, daß er nach der Promotion noch eine Zeitlang als Mitarbeiter von *Franz Fischer*, damals Abteilungsleiter in Berlin, tätig war, bevor er sich eigenen Arbeiten zuwandte. Diese führten dann vom Leuchten des aktiven Stickstoffs zum Leuchten der Phosphore, d. h. zu dem Arbeitsgebiet, dem *Tiede* dann bis zum Ende seines Lebens treu geblieben ist. Während seiner akademischen Laufbahn ist *Tiede* infolge einer Verkettung verschiedener Umstände aus Berlin nicht herausgekommen: Er hat sich dort habilitiert, wurde zum Abteilungsleiter und schließlich zum Ordinarius für Anorganische Chemie berufen. Der Krieg und dessen Ausklang legten ihm in dieser Stellung besondere Belastungen auf, die seine Körperkräfte übermäßig beanspruchten. Aber erst Anfang 1945 entschloß sich *Tiede* zu einer Verlagerung nach Hoya/Weser, wo er auch die letzten Jahre seines Lebens verbrachte, vornehmlich mit literarischer Arbeit beschäftigt. Seiner Feder entstammt der FIAT-Bericht über die „chemische Leuchtstoff-For-

schung“ 1939–46 und der Abschnitt „Leuchtstoffe“ in dem im Erscheinen begriffenen Handbuch der präparativen anorganischen Chemie von *G. Brauer*. Den entsprechenden Abschnitt des neuen Ullmann konnte *Tiede* nicht mehr vollenden. *Tiede* war in erster Ehe mit Frau *Adelheid* geb. *Rebers* verheiratet. Dieser Ehe entstammten eine Tochter und ein Sohn, der in Rußland gefallen ist. In zweiter Ehe stand ihm Frau *Christa* geb. *Ziegenhirt* zur Seite.

Mit ihr betrauern wir, seine Schüler, Freunde und Kollegen den viel zu frühen Tod des Lehrers, Forschers und Menschen *Erich Tiede*. Bis zum Schluß seines Lebens lebte er seinem Wahlspruch, der Vergilschen Sentenz: „*Felix, qui potuit rerum cognoscere causas*“, der jetzt seinen Grabstein in Hoya zielt.

Bis zu Anfang der dreißiger Jahre wurde die Leuchtstoff-Forschung nur an wenigen Stellen, vornehmlich in Deutschland, betrieben. Von den chemischen Hochschullaboratorien war es dasjenige von *Tiede* und ferner das des Verfassers, der 1920 bei *Tiede* promoviert hatte, die sich mit den anorganischen Leuchtstoffen befaßten. Parallel damit, zum Teil in Zusammenarbeit mit den Genannten, wurde die physikalische Erforschung, vom *Lenardschen* Arbeitskreis ausgehend, besonders von *Tomaschek* und seinen Schülern weitergetrieben. Ferner wurde das Leuchtstoffgebiet durch die allmählich einsetzende Industrieforschung

gefördert, zunächst wegen der praktischen Bedeutung der Leuchtstoffe für die Herstellung radioaktiver Leuchtfarben durch die *Auergesellschaft* (*Max Wolf* und *Riehl*) und dann wegen ihrer Anwendung in der *Braunschen Röhre* durch *Telefunken* (*Fritz Schröter*).

Ein wesentlicher Fortschritt dieses Zeitabschnittes wurde durch die Anwendung der röntgenographischen Kristallstrukturanalyse auf die Leuchtstoffsysteme herbeigeführt. Dabei stellte sich heraus, daß das Auftreten der Lumineszenzfähigkeit anorganischer Verbindungen vornehmlich an deren kristallinen Zustand gebunden ist, und daß man sich dementsprechend die leuchtfähigen Molekeln, die Phosphoreszenzzentren, als isomorphe Einlagerungen fremder Atome bzw. Ionen in das jeweilige Grundmaterialgitter vorzustellen hat. Ein Leuchtzentrum besteht danach aus der zumeist homöometrischen, z. B. oktaedrischen oder tetraedrischen Anionenzelle mit den durch das Wirtsgitter gegebenen Dimensionen und dem eingelagerten Fremdkation. Der scheinbare Widerspruch zu den von *Tiede* zuerst beschriebenen und später von *Tomaschek* physikalisch untersuchten, aus glasiger Borsäure bestehenden



Privatphoto

Phosphoren löste sich, nachdem es *Tiede* und Mitarbeitern gelungen war, als Leuchtzentren eingelagerte organische Molekeln zu erkennen, die auch in flüssiger Lösung als Fluorophore fungieren. Außer den Borsäurephosphoren wurden im Verlauf der zwanziger Jahre im *Tiedeschen* Laboratorium noch das Magnesiumsulfid mit Antimon, Mangan oder seltenen Erden als Aktivatoren und die mit Eisen oder Kupfer aktivierbaren Alkalisulfide untersucht. Besonderes Interesse erregte die Entdeckung des Kohlenstoffs als Aktivator im Bornitrid und Aluminiumsulfid und des Siliciums im Aluminiumnitrid. Ein wichtiges Ergebnis des Zeitabschnitts war die Entdeckung der Zinkcadmiumsulfid-Leuchtstoffe durch den französischen Chemiker *Guntz*, der fand, daß sich die Emission eines Zinksulfidphosphors mit steigendem Cadmium-Gehalt nach längeren Wellen verschiebt. Im Laboratorium des Verfassers wurde gefunden, daß das Zinksulfid und die Zinkcadmiumsulfide nach entsprechender Präparation (Glühkristallisation) auch ohne besondere Fremdmetallaktivierung lumineszenzfähig erhalten werden können. Das reine Zinksulfid leuchtet blau mit geringem Nachleuchten und die reinen Zinkcadmiumsulfide mit steigendem Cadmiumsulfid-Gehalt von blau bis rot mit abnehmendem Nachleuchten. Durch Kupfer-Aktivierung wird die Emission der gesamten Reihe nach längeren Wellen verschoben und Nachleuchten hervorgerufen. Im Gegensatz dazu verschiebt Silber-Aktivierung die Emission nach kürzeren Wellen, und zwar mit geringerem Nachleuchten als der entsprechende unaktivierte Phosphor gleicher Farbeinstellung. In derselben Arbeit wurde die Lumineszenz des reinen unaktivierten Zinkoxyds beschrieben.

Im Lauf der dreißiger Jahre nahm das Interesse an der Leuchtstoff-Forschung und Entwicklung stark zu, wobei auch die ausländische Forschung in immer stärkerem Maße in Erscheinung trat. Man erkannte, daß die Leuchtstoff-Forschung nicht nur ein wesentliches Hilfsmittel ist, um in der Festkörper-Physik und -Chemie weiterzukommen, sondern die Voraussetzung darstellt, um den verschiedenartigen Forderungen der technischen Anwendung der Leuchtstoffe als Strahlungstransformatoren gerecht zu werden. Die Braunsche Röhre für den Fernsehempfang benötigt einen Bildschirm großer Lichtausbeute, weißer Farbe und einer merklichen Abklingdauer von höchstens $\frac{1}{25}$ Sekunde. Erfüllt wurde diese Forderung auf Vorschlag des Verfassers bereits 1930 durch Anwendung von Mischungen von Zinksulfid und Silber-aktivierten Zinkcadmiumsulfiden, die bis in die neueste Zeit hinein für diesen Zweck Verwendung finden. Auch für die Röntgendurchleuchtung hat sich Silber-aktiviertes Zinkcadmiumsulfid bis heute als am geeignetsten erwiesen. Solche Schirme wurden zuerst 1933 von den Siemens-Reiniger-Werken (*J. Hartmann*) herausgebracht, da sie die Lichtausbeute der früher benutzten Schirme aus Mangan-aktiviertem Zinksilicat weit übertreffen. Für die Verwendung in Fernsehabschirmen sind die Zinkcadmiumsulfide wegen ihres für diesen Zweck viel zu langen Nachleuchtens nicht geeignet, da hierfür entsprechend der Bildpunktzahl die Abklingzeit unter 10^{-6} Sekunden liegen sollte. Es stellte sich heraus, daß diese Forderung annäherungsweise vom lumineszenzfähigen Zinkoxyd erfüllt wird. Die Transformation ultravioletter Strahlung in sichtbares Licht hat erst ab etwa Mitte der dreißiger Jahre praktische Bedeutung erlangt. Nachdem man gefunden hatte, daß sich in Quecksilber-Niederdrucklampen die Quecksilber-Resonanzlinien 2537 und 1850 Å mit einer Energieausbeute von etwa 75% herstellen lassen, war es naheliegend, diese hohe Strahlungsausbeute mit Hilfe von geeigneten Leuchtstof-

fen in sichtbares Licht umzuwandeln. Die Entwicklung der jetzt allgemein bekannten Leuchtstofflampen wurde 1932 von der Osram-Studiengesellschaft (*Rüttenauer*) und etwa gleichzeitig auch in anderen Ländern in Angriff genommen. Erforderlich waren Leuchtstoffe, deren Haupterregungsgebiet mit den Quecksilber-Resonanzlinien, insbesondere 2537 Å, zusammenfällt und deren Emission einen möglichst breiten Bereich des sichtbaren Spektrums überdeckt. Die oben genannten Sulfid-Leuchtstoffe erfüllen nur die zweite dieser Forderungen. Dagegen gibt es eine ganze Reihe von Silicat-, Phosphat-, Borat- und Wolframat-Leuchtstoffen, zu deren Kenntnis von *Tiede* und seinen Mitarbeitern manche Vorarbeit geleistet wurde, die auch die erste Forderung erfüllen. Besondere technische Bedeutung erlangte das vom Verfasser gemeinsam mit *Walter Schmidt* synthetisierte Mangan-aktivierte Zinkberylliumsulfid, das mit einer grünen und einer gelben Bande einen weiten Bereich des mittleren Spektralgebiets überdeckt, wobei sich die relative Intensität der beiden Banden durch das Verhältnis Zink zu Beryllium weitgehend beeinflussen läßt. Um das ganze sichtbare Gebiet zu erfassen, ist es noch erforderlich, nach der kurzwelligen und der langwelligen Seite Verlängerungen vorzunehmen, eine Forderung, die sich durch Leuchtstoffe wie Magnesiumwolframat bzw. Cadmiumborat erfüllen läßt.

Wie immer, wenn sich auf einem Gebiet technische Erfolge abzeichnen beginnen, nimmt die Zahl der Bearbeitungen und damit der Fortschritt der Erkenntnis außerordentlich zu. Auf dem Leuchtstoffgebiet trat in dieser Hinsicht auch während des Krieges keine nennenswerte Unterbrechung ein. Da jedoch die privatwirtschaftlichen Belange gegenüber der Kriegswirtschaft stark zurücktreten mußten, konnten in dem bis zum äußersten angespannten, zerschlagenen und gehemmten Deutschland die bereits vor dem Krieg fertig entwickelte Leuchtröhre und das ebenfalls fertige Fernsehen erst geraume Zeit nach dem Kriege eingeführt werden. Über die in der Kriegszeit in Deutschland auf dem Leuchtstoffgebiet ausgeführten Forschungs- und Entwicklungsarbeiten geben die FIAT-Berichte von *Tiede* (Chemie) und von *Hantle* (Physik) einen Überblick, während der in Amerika und in England erreichte Stand der Erkenntnis in dem Symposiumsbericht von *Fonda* und *Seitz* und in einigen inzwischen erschienenen Monographien zum Ausdruck kommt.

Die Leuchtstoffchemie, auf die sich *Tiede* in seinen Arbeiten vornehmlich konzentrierte, ist im Verlauf der letzten zwanzig Jahre durch eine zähe analytische und synthetische Kleinarbeit gekennzeichnet. Es stellte sich heraus, daß es nicht nur eine noch nicht übersehbare Zahl von Kombinationsmöglichkeiten gibt, sondern daß sich diese Zahl noch vervielfacht, da sich die Konzentration des oder der Aktivatoren und die chemischen und kristallchemischen Präparationsbedingungen zum Teil in weiten Grenzen variieren lassen. Bei der Vielheit der Arbeiten des genannten Zeitabschnitts ist es im Rahmen dieses Aufsatzes nur möglich, über einige Fortschritte zu berichten, die vom chemischen Standpunkt aus gesehen von besonderem Interesse sind.

Die Voraussetzung für Leuchtstoffsynthesen sind reinste Ausgangsmaterialien. Man hat dafür den Ausdruck „phosphoreszenzchemisch rein“ geprägt, da für bestimmte Verunreinigungen, die von Fall zu Fall verschieden sein können, die Reinheitsforderung über den Begriff „chemisch rein“ weit hinausgeht. Konzentrationen von 10^{-7} können bereits schädlich sein. In dieser Beziehung sind nun im Verlauf der letzten zwanzig Jahre mannigfaltige Verfahren entwickelt worden, die zumeist darauf

hinauslaufen, daß eine Reihe spezifischer Reinigungsstufen aufgebaut und das Eindringen von zufälligen Verunreinigungen durch apparative Einrichtungen peinlichst vermieden wird. Bereichert wurden die phosphoreszenzchemischen Reinigungsverfahren durch das von *Tiede* eingeführte Aluminiumoxyd als Adsorbens für Schwermetalle wie z. B. Kupfer.

Aktivierende Fremdmetalle können in demselben Grundmaterial in ganz verschiedenen Konzentrationen wirksam sein. Im Zinksulfid z. B. wirken Kupfer und Silber in Konzentrationen von etwa 10^{-6} bis 10^{-4} . Die Vergleichszahl für Mangan ist 10^{-3} , während sich Eisen, Kobalt und Nickel bereits bei Konzentrationen von 10^{-7} und 10^{-8} bemerkbar machen. Eigenartig sind die Wirkungen von Nickel und Kobalt. Wie etwa gleichzeitig von *Levy* (England) und vom Verfasser mit *Bartels* gefunden wurde, setzt Nickel in der besagten Konzentration das Nachleuchten des Kupfers in Zinksulfid herunter, während *Podschus* und unabhängig davon *Tiede* und *Julius* fanden, daß Kobalt in derselben Konzentration das Nachleuchten eines Zinksulfid-Kupfer-Phosphors zu verlängern vermag. In etwas höheren Konzentrationen wirken die Elemente der Eisengruppe vernichtend auf die Leuchtfähigkeit. Solche Elemente werden jetzt allgemein als „Killer“ bezeichnet. Die Elemente der Eisengruppe sind nicht immer Killer, sondern können auch Aktivatoren sein. So konnten *Tiede* und *Reinicke* im Natriumsulfid und *Tiede* und *Lüders* im Aluminiumoxyd aktivierende Wirkungen des Eisens feststellen.

Während es für den Leuchtstoffchemiker relativ leicht ist, mit Bezug auf ein Grundmaterial durch Synthese die aktivierende oder killende Wirkung eines Fremdmetalls festzustellen, ist es ungleich schwieriger, die Leuchtfähigkeit eines unaktivierten Materials diesem selbst zuzuschreiben. Ein solcher Fall war das Magnesiumtitanat, dessen rote Lumineszenzfähigkeit zunächst diesem selbst zugeschrieben worden war, bis *Tiede* und *Villain* als aktivierende Ursache Mangan feststellten. Ein anderer Fall ist das bis in die neueste Zeit hinein viel untersuchte Zinksulfid. Es kann, wie bereits erwähnt, durch verschiedene Schwermetalle aktiviert werden, wird aber, wie zuerst vom Verfasser mit *Körner* und *Bartels* sichergestellt werden konnte, nach entsprechender Präparation auch ohne zusätzliche Aktivierung mit blauer Emission lumineszenzfähig erhalten. Durch Versuche mit *Glassner* und *Schaefers* konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß als Ursache für die Lumineszenzfähigkeit des Zinksulfids und diejenige des reinen Zinkoxyds eine spurenweise Disproportionierung im Sinne eines Zink-Überschusses angesprochen werden muß. Von wesentlicher Bedeutung ist dabei die Gegenwart von Chlor-Ionen, die bei der Glühkristallisation als sog. Schmelzmittel, z. B. Natriumchlorid, hinzugegeben werden. Aus dem gleichartigen Verhalten der Zink- und der Kupfer-Bande im Zinksulfid wurde dabei geschlossen, daß beide Aktivatoren in gleicher Weise in das Zinksulfidgitter eingebaut sind, das Kupfer als Kupfer(I)-chlorid, das für sich allein im Zinkblendegitter kristallisiert, und das Zink entsprechend als Zink(I)-chlorid. Wenn im Vakuum geglüht wird, verschwindet die Lumineszenzfähigkeit des reinen Zinksulfids. Während sich *Glassner* mit der obigen Schlußfolgerung noch auf das Blendegitter beschränkte und für das Wurtzitgitter überschüssiges Metall annahm (wahrscheinlich als Ion eingebaut mit Elektronen in Anionenleerstellen), konnten neuerdings *Kröger*, *Hellingman* und *Smit* auch für das Wurtzitgitter den wesentlichen Einfluß der Gegenwart der Chlor-Ionen experimentell nachweisen. Sie führten hierfür die Präparationen in sorgfältig kontrollierten Gasatmosphären von Salzsäure- und Schwefelwasserstoffgas durch.

Im aktivierten Zinksulfid liegt immer eine Doppelaktivierung vor, ZnCl plus CuCl oder AgCl . Die Doppelaktivierungen, die zuerst von *Rothschild* an einer Reihe von Erdalkalisulfid- und Oxydphosphoren eingehend untersucht wurden, spielen nicht nur für das weitere Eindringen in den Phosphoreszenzmechanismus, sondern auch für die technische Anwendung eine steigende Rolle. Ein interessanter, von *Swindell* untersuchter Fall ist der des Calciumwolframats. Dieses fluoresziert ohne Aktivator mit blauer Emission bei Erregung mit Kathodenstrahlen, Röntgenstrahlen und kurzwelligem UV (Quecksilberresonanzlinien). Bei Zusatz von Samarium als Aktivator tritt eine rote Bande hinzu. Bei Zugabe von Blei erscheint dagegen keine neue Bande, aber die Wolfram-Bande wird für UV-Erregung verstärkt. Ist nun gleichzeitig Samarium vorhanden, so wird auch dieses sehr verstärkt. Offenbar hängt das damit zusammen, daß das Blei die UV-Absorption verbreitert und verstärkt. Es wirkt also als Sensibilisator. Ohne auf den Leuchtmechanismus bei der Doppelaktivierung, der für die seltenen Erden (Eu, Sm) besonders durch die Arbeiten von *P. Brauer* weitgehend geklärt wurde, näher einzugehen, sei nur noch darauf hingewiesen, daß die Kombinationen von Mangan mit Elementen wie Silber, Thallium, Zinn, Blei, Antimon und Cer besondere technische Bedeutung erlangten. Solche kombinierten Aktivierungen wurden von *Kutzelnigg* für die Cadmiumhalogenide, von *Hüniger* und *Panke* für Phosphate und Borate, von *McKeag* und *Ranby* für die Erdalkalihalophosphate (Apatite) angegeben und von verschiedenen anderen Autoren untersucht.

Nicht nur bei der Präparation sulfidischer, sondern auch oxydischer Leuchtstoffe ist, wie von *Tiede* und *Villain* im Fall des Mangan-aktivierten Magnesiumtitanats festgestellt wurde, die Art des im Glühraum befindlichen Gases von Bedeutung. Eine eingehende Untersuchung über die Wertigkeit des Mangans als Aktivator wurde von *Kröger* ausgeführt.

Es würde zu weit führen, um noch ausführlich auf die den Chemiker besonders interessierende Frage nach der Lokalisierung der Aktivator-Ionen im Wirtsgitter einzugehen, ob mit der einfachen Annahme eines isomorphen Einbaus auszukommen ist oder inwieweit auch Einlagerungen im Zwischengitterraum in Betracht zu ziehen sind. Es sei hier nur auf eine schöne, mit dieser Frage zusammenhängende Versuchsmethodik hingewiesen, die von *Tiede* und *Weiß* angegeben wurde und die darin besteht, daß in durchsichtigen Quarzröhrchen Grundmaterial- und Aktivatorsubstanz übereinandergeschichtet und anschließend auf verschieden hohe Temperatur erhitzt werden. Der Einwanderungsvorgang läßt sich nach dem Erkalten durch den Fortschritt der Lumineszenz verfolgen. Die vorstehenden Versuche in Verbindung mit weiterem, besonders im *Tiedeschen* Laboratorium erarbeitetem Material führten *Tiede* zu einer Diskussion der Frage, weshalb in bestimmten Grundmaterialien bestimmte Metalle aktivierend wirken. Er stellte dafür eine mit den Atomdimensionen in Zusammenhang stehende Regel auf. Diese muß als erster Versuch in dieser Richtung gewertet werden.

Es wird eines der wichtigsten Ziele der zukünftigen kristall-chemischen Leuchtstoff-Forschung sein müssen, von möglichst vielen Grundmaterialien die Kraftfelder der für eine Einlagerung in Betracht kommenden Gitterzellen nach Größe und Symmetrie und ferner den Ionisierungszustand der Aktivatoren zu kennen, um zu einem umfassenden Bild des Phosphoreszenzzentrums zu gelangen.

Arthur Schleede