

Fortschritte auf dem Gebiete der Luminescenz fester Stoffe

Von Dr. N. RIEHL

Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Auegesellschaft, Berlin

Eingeg. 3. Mai 1938

Das Interesse für die Erforschung lumineszierender Stoffe (Luminophore) ist in den letzten Jahren stark gestiegen. Die Gründe hierfür dürften erstens darin liegen, daß es gelungen ist, wichtige technische Anwendungsbereiche für diese Art von Stoffen zu erschließen, so insbes. in der Lichttechnik¹⁾ sowie in der Fernseh- und Röntgen-technik²⁾. Zweitens aber ist dieses erhöhte Interesse darauf zurückzuführen, daß die Erforschung der Luminescenzerscheinungen heute den Charakter einer Spezialwissenschaft verloren hat. Ihr heutiger Entwicklungsstand ermöglicht Anknüpfungspunkte an zahlreiche andere Gebiete der Physik und Chemie.

Vorliegender Bericht soll eine Zusammenfassung der in letzter Zeit gewonnenen eigenen und fremden Ergebnisse in ihrer Beziehung zum bisherigen Stand der Forschung bringen, soweit sie über das Gebiet der speziellen Luminescenzforschung hinaus von Interesse sind, und soll gleichzeitig die Ansätze für die weitere Entwicklung aufweisen.

Bei der Untersuchung lumineszierender Stoffe kann man von zwei Fragestellungen ausgehen. Die eine richtet sich hauptsächlich auf die energetischen Verhältnisse innerhalb des Luminophors. Diese rein physikalische Forschungsrichtung sucht nach der Aufklärung der Emissions- und Erregungsbedingungen, der Spektren, des Verbleibs der in den Luminophor eingestrahlten Energie. Die andere Fragestellung ist die nach der räumlichen Anordnung der Atome, die am Aufbau des Luminophors beteiligt sind. Hierher gehört z. B. die Frage, in welcher Weise das sog. aktivierende Metallatom (Phosphorogen-Atom) im Gitter des Grundmaterials untergebracht ist und wie das Gitter beschaffen sein muß bzw. welche Abweichungen vom normalen Bau es aufweisen muß, um lumineszenzfähig zu sein. Diese Forschungsrichtung kann man als eine kristall-chemische bezeichnen. Wir können demgemäß das gesamte Forschungsmaterial in 2 Gruppen unterteilen, von denen wir die eine als Physik der Luminophore, die andere als Kristallchemie der Luminophore bezeichnen wollen. Auf rein chemische, d. h. präparative Dinge soll in diesem Bericht nicht eingegangen werden.

Zur Physik der Luminophore.

1. Die Energieaufnahme bei der Erregung.

Über den Mechanismus der Energieaufnahme und Erregung war bis vor kurzem noch wenig bekannt. Man wußte lediglich, daß zwischen der erregenden und emittierten Wellenlänge eine Beziehung gemäß der Stockesschen Regel bestehen muß, d. h. das ausgestrahlte Licht muß längerwellig sein als das eingestrahlte. Ferner war bekannt, daß nicht alle Spektralbezirke für die Erregung der Luminescenz gleich gut geeignet sind. Als erregende Strahlung scheiden erstmals alle die Spektralbezirke aus, die von dem Luminophor nicht absorbiert werden. Aber auch innerhalb der vorhandenen Absorptionsebiete ergeben sich noch Unterschiede in bezug auf die Fähigkeit, Luminescenz zu erregen.

¹⁾ N. Riehl u. P. M. Wolf, Das Licht 6, 41 [1936]; A. Rüttner, Z. techn. Physik 17, 384 [1936]; N. Riehl, Das Licht, erscheint demnächst.

²⁾ R. Berthold, N. Riehl u. O. Vaupel, Z. Metallkunde 27, 63 [1935]; N. Riehl u. P. M. Wolf, I. c.; P. M. Wolf u. N. Riehl, Z. techn. Physik 16, 142 [1935], 18, 89 [1937]; R. Berthold u. N. Riehl, Fortschr. Gebiet Röntgenstrahlen 54, 391 [1936].

Eine systematische Untersuchung der Absorptionseigenschaften der Luminophore in ihrer Beziehung zur lumineszenzerregenden Absorption hat noch völlig gefehlt. Dabei kommt — wie wir sehen werden — dieser Frage eine sehr große Bedeutung zu. So stellt die Untersuchung des Absorptionskoeffizienten der Luminophore für verschiedene Gebiete des kurzwelligen Spektrums eine wichtige Aufgabe für die nächste Zukunft dar. Diese Untersuchung ist allerdings experimentell dadurch erschwert, daß die meisten Luminophore pulverförmige, kleinkristalline Stoffe sind. Nur die Pöhl'schen Alkali-Halogenid-Phosphore sind in Form von schönen, großen Kristallen gewonnen worden. Hier liegen auch seitens Pöhl und seiner Mitarbeiter ausführliche Messungen der Absorptionsfähigkeit vor. Doch ist dies auch bei einem pulverförmigen Stoff keineswegs ein unlösbares Problem. Es ist hierzu lediglich notwendig, die neben der Absorption auftretende Streuung mit zu berücksichtigen. Man muß also den Lichtstrom messen, der nach allen Seiten von dem Luminophor gestreut wird, d. h. die Messung in einer Ulbrichtschen Kugel oder einer ähnlichen, integrierenden Apparatur vornehmen.

Abgrenzung der erregenden Absorption gegenüber der gewöhnlichen Lichtabsorption. Es ist in diesem Zusammenhang notwendig, auf den grundsätzlichen Unterschied zwischen lumineszenzerregender Absorption und gewöhnlicher Absorption sowie zwischen Lumineszenzstrahlung und Temperaturstrahlung hinzuweisen. Gewöhnliche Absorption liegt dann vor, wenn die absorbierte Strahlung in Wärme umgewandelt wird. Das setzt voraus, daß das absorbierende System in energetischer Wechselwirkung mit seiner Umgebung steht. Die absorbierte Strahlungsenergie verteilt sich über alle Freiheitsgrade aller Atome, d. h. sie wird dem Wärmeverrat des Körpers zugeführt. Entsprechend wird die emittierte Temperaturstrahlung von dem Wärmeverrat des Körpers gespeist. Anders bei lumineszenzerregender Absorption und Lumineszenzstrahlung. Lumineszenzerregung liegt dann vor, wenn das absorbierende System gegenüber seiner Umgebung mehr oder weniger isoliert ist, d. h. also die energetische Wechselwirkung gering ist. Die aufgenommene Energie wird in diesem Falle nicht oder nicht sofort dem Wärmeverrat des Körpers zugeführt, sie verbleibt örtlich lokalisiert in Form von potentieller Energie. Sie kann daher ganz oder teilweise wieder ausgestrahlt werden, ohne den Umweg über Wärme gewacht zu haben.

Diese grundsätzlichen Feststellungen, die sich schon aus den elementaren Grundsätzen der Wärmestrahlungslehre ergeben, erlauben recht interessante Schlußfolgerungen. Sie besagen, daß man nach fluoreszenzfähigen Systemen dort zu suchen hat, wo die Wechselwirkung zwischen dem absorbierenden System und seiner Umgebung gering ist. Das sind (neben den Gasen) alle diejenigen Gebilde, die ein gewisses Maß von Starrheit aufweisen, d. h. Kristalle und feste Körper, sowie Moleküle von nicht zu geringem Molekulargewicht. — Weiter muß man erwarten, daß bei tiefer Temperatur Luminescenzerscheinungen stärker auftreten als bei hoher, denn bei tiefer Temperatur ist die Wechselwirkung zwischen den Atomen vermindert. Auch diese Konsequenz entspricht völlig den Tatsachen. Bei tiefer Temperatur sind fast alle organischen und eine große Anzahl anorganischer Stoffe lumineszenzfähig. Durch Erhöhung der Temperatur wird die Lumineszenzfähigkeit aller festen Stoffe herabgesetzt. Oberhalb 500° sind die meisten der bekannten Luminophore überhaupt nicht mehr lumineszenzfähig³⁾, eben weil die Wechselwirkung zwischen Atomen so groß ist, daß die absorbierte Energie sofort dem Wärmeverrat des Körpers zugeführt wird. — Es ist ferner zu erwarten, daß z. B.

³⁾ N. Riehl, Ann. Physik [5] 17, 587 [1933].

seltere Erden infolge der besonders isolierten Lage ihrer Elektronen als fluoreszierende Systeme besonders begünstigt sind und ihre Luminescenz noch bei höheren Temperaturen bestehen bleibt als bei anderen Systemen. Beides ist durch das Experiment bestätigt. Schließlich ist anzunehmen, daß bei allen Kristallen, die neben einem starren Gitter ein verringertes Temperaturstrahlungsvermögen haben (Selektivstrahler, „Nichtstrahler“⁴⁾), auch noch bei ganz hohen Temperaturen Luminescenzerscheinungen auftreten können. Tatsächlich sind auch bei derartigen Stoffen (z. B. Berylloxyd, Aluminiumoxyd) Lumineszenzen bei Temperaturen von über 1000° beobachtet worden⁵⁾.

Ort der erregenden Absorption. Die erste Frage, die man sich stellen muß, wenn man den Zusammenhang zwischen Absorption und Luminescenz untersuchen will, ist die folgende: Findet die erregende Absorption

1. an den Fremdstoffatomen, die zur Aktivierung des Grundmaterials dienen und emissionsfähig sind, oder
2. im gesamten Gitter des Grundmaterials, oder
3. an bestimmten, bevorzugten Stellen des Gitters, etwa Lockerstellen, statt?

Eine Antwort auf diese Frage gibt eine im vorigen Jahre erschienene Arbeit des Verfassers⁶⁾. Die Untersuchungen über die Ökonomie der Erregung von Cu-aktivierten Zinksulfiden mit Alphastrahlen haben ergeben, daß etwa 80% der kinetischen Energie eines Alphateilchens vom Zinksulfid in Licht umgewandelt werden⁷⁾. Nun wird aber ein Alphateilchen, welches das ZnS-Gitter durchheilt, nicht nur von den wenigen Cu-Atomen, die im ZnS verstreut sind, gebremst, sondern jedes in der Nähe der Alphateilchenbahn gelegene Zink- oder Schwefelatom wird zur Bremsung des Teilchens etwas beitragen und etwas Energie von ihm aufnehmen. Da aber die Energie — wie eben gesagt — fast 100%ig in Licht umgesetzt wird, so heißt das, daß jedes oder fast jedes Zink- oder Schwefelatom in einer solchen Weise Energie vom Alphateilchen aufnehmen kann, daß diese der Luminescenzregung zugute kommt. Mit anderen Worten: Die Absorption der erregenden Energie findet nicht an den Kupferatomen statt, sondern jedes Zink- oder Schwefelatom des ZnS-Gitters ist imstande, diese Energie aufzunehmen und dem leuchtenden System, dem Phosphorogen-Atom, zuzuführen.

Dies Ergebnis gilt nicht nur für die Erregung durch Alphastrahlen, sondern auch für die Erregung durch Ultraviolet. Die Untersuchungen des Verfassers haben gezeigt, daß die Absorptionsfähigkeit im langwelligen Ultraviolet (366 m μ) fast unabhängig von der Anwesenheit des Phosphorogens ist. Die Absorptionsfähigkeit für das langwellige Ultraviolet, das sich gerade besonders zur Erregung der Luminescenz eignet, ist also eine Eigenschaft, die nicht dem Phosphorogen oder dem Leuchtzentrum zukommt, sondern dem ZnS-Gitter selbst. Die eingestrahlte Energie wird vom gesamten ZnS-Gitter absorbiert und erst dann auf die leuchtfähigen Gebilde, d. h. auf die Atome des Phosphorogens, übertragen. Die Energieausbeute ist bei Erregung mit Ultraviolet fast ebenso quantitativ wie bei Erregung mit Alphastrahlen, d. h. auf jedes absorbierte Lichtquant kommt ein emittiertes. Wir haben hier also denselben Mechanismus wie bei der Erregung durch Alphastrahlen: Absorption der eingestrahlten Energie durch das gesamte Gitter, Übertragung dieser Energie auf bestimmte bevorzugte Stellen des Gitters, in denen die Phosphorogenatome sitzen, Emission der Energie durch das Phosphorogen-atom.

⁴⁾ Skaupy u. G. Liebmann, Physik. Z. **31**, 373 [1930].

⁵⁾ S. B. Nichols u. Howes, J. opt. Soc. America VI, 42 [1922].

⁶⁾ N. Riehl, Ann. Physik [5] **29**, 640 [1937].

⁷⁾ P. M. Wolf u. N. Riehl, ebenda [5] **11**, 108 [1931].

In diesem Zusammenhang kann noch die Frage 3, die wir oben erwähnten, besprochen und entschieden werden. Es wäre denkbar, daß die Absorption doch nicht an jedem Schwefel- oder Zinkatom stattzufinden vermag, sondern nur an irgendwelchen bevorzugten Zink- oder Schwefelatomen, etwa in den *Smekalschen Lockerstellen*. Diese Annahme würde insofern diskutabel sein, als man dann annehmen könnte, daß die Phosphorogenatome sich bei ihrem Einbau ebenfalls an die Lockerstellen begeben und so in der Nähe der Absorptionsstelle liegen, so daß man sich dann einen Übertragungsmechanismus von der Absorptionsstelle auf das Phosphorogenatom leicht vorstellen könnte. Diese Annahme ist jedoch unhaltbar. Erstens würde diese Vermutung nur für den Fall der Erregung durch Licht oder ultraviolettes Licht Geltung haben, denn bei Erregung mit Alphastrahlen besteht ja gar kein Zweifel, daß alle Atome des Gitters am Absorptionsakt teilzunehmen vermögen, da ja jedes in der Nähe der Alphateilchenbahn liegende Zink- oder Schwefelatom zur Bremsung des Alphateilchens etwas beiträgt. Aber noch eine weitere Tatsache spricht gegen die oben angedeutete Vermutung. Wenn die Absorptionsfähigkeit durch die Lockerstellen bedingt wäre, so müßte sie stark von der thermischen Vorgeschichte des Materials abhängen (d. h. von Erhitzungstemperatur, Abkühlungsgeschwindigkeit, Schmelzmittel usw.), da ja die Zahl der Lockerstellen von diesen Faktoren zweifelsohne abhängig ist. Eine derartige Abhängigkeit ist jedoch nicht zu beobachten.

Energiewanderung im Gitter⁸⁾. Es ist sehr interessant, sich zu vergegenwärtigen, daß jedes Kupferatom von etwa 10000 Zink- oder Schwefelatomen umgeben ist. Die Kantenlänge eines Zinksulfidwürfels, der einem Kupferatom zugeordnet werden kann, beträgt also etwa 20 Netzebenenabstände. Absorbiert wird die erregende Energie von allen Zink- oder Schwefelatomen. Die so verschluckte Energie muß also auf irgendeine Weise einen Weg von etwa 20 (bzw. 10) Netzebenenabständen zurücklegen, um zum Phosphorogenatom (Kupferatom) zu gelangen.

Man könnte vermuten, daß diese Übertragung durch Strahlung stattfindet. Denn, wie die Arbeiten von Schleede und Riehl gezeigt haben, ist das phosphorogenfreie Zinksulfid auch leuchtfähig. Man könnte also vermuten, daß die im Zinksulfid selbst erregte Strahlung sich innerhalb des Kristalles ausbreitet, von den darin verteilten Kupferatomen aufgefangen und so für die Emission verwertet wird. Eine solche Vermutung ist jedoch nicht haltbar. Die Eigenstrahlung des Zinksulfids liegt im Gebiet zwischen 425 und 525 m μ . Die Emission des Phosphorogens liegt aber bei manchen der untersuchten Phosphore bei kürzeren Wellenlängen, so z. B. beim Zn₂Ag. Die vom Zinksulfid selbst eingestrahlten Lichtquanten sind also zu energiearm, um das Phosphorogenatom (Silberatom) zu erregen. Außerdem müßte ein mit einem Phosphorogen versetztes Zinksulfid eine beträchtliche Absorptionsfähigkeit für das zwischen 425 und 525 m μ liegende blaue Licht aufweisen. Es müßte infolgedessen auch eine gelbe Körperfarbe besitzen. Von einer derartigen Absorptionsfähigkeit in dem erwähnten Spektralbezirk ist aber keine Spur vorhanden.

Es besteht also kein Zweifel, daß — wenigstens beim Zinksulfid — die absorbierte Energie über eine Anzahl von Gitterebenen strahlungslos zum Phosphorogenatom zu wandern vermag. Dieses Ergebnis ist sehr interessant und greift weit über den Interessenkreis der reinen Lumineszenzforschung hinaus. Die an den Luminophoren gefundene Energiewanderung steht übrigens nicht vereinzelt da, sondern es sind etwa gleichzeitig auf zwei ganz anderen Gebieten ähnliche Erscheinungen gefunden worden.

Einmal ist bei der Kohlensäureassimilation gefunden worden⁹⁾, daß die Energien von verschiedenen in einem Komplex von etwa 2000 Chlorophyllmolekülen absorbierten Lichtquanten an einer Stelle des Komplexes zusammenwirken

⁸⁾ N. Riehl, Ann. Physik [5] **29**, 640 [1937].

⁹⁾ H. Gaffron u. K. Wohl, Naturwiss. **24**, 81 [1936].

müssen, zweitens wurden auch innerhalb von Chromosomen¹⁰⁾ bei Strahlungsmutationen Erscheinungen beobachtet, die eine derartige Energiewanderung sehr wahrscheinlich machen. F. Möglich und M. Schön¹¹⁾ haben in allerjüngster Zeit darauf hingewiesen, daß eine derartige Energiewanderung an Kristallen und an anderen Komplexen gleichartiger Moleküle keineswegs unverständlich sei. Denn, wie schon die Ausbildung der Energiebänder zeigt, treten innerhalb der Kristalle die Elektronen miteinander in Austausch, so daß es nicht möglich ist, die Elektronen in den ausgebildeten Bändern innerhalb eines Kristalles zu lokalisieren. Jedes dieser Elektronen gehört dem ganzen Kristall an. Demgemäß wird bei einer Lichtabsorption, bei der ein Elektron aus einem Energieband in ein anderes gehoben wird, der ganze Kristall angeregt und nicht etwa nur ein einzelnes seiner Atome. Da diese Einheit durch den quantenmechanischen Austausch bedingt ist, gelten diese Überlegungen ganz allgemein in sämtlichen Fällen, in denen Wechselwirkungen an Atom- und Molekülgesamtheiten auftreten, was man für den Chlorophyllkomplex und wohl auch für die fraglichen Gen-Komplexe annehmen kann. Die weitere Frage ist, wie es kommt, daß die Energie nach ihrer Wanderung an bestimmten Stellen im Kristall oder im Molekülkomplex lokalisiert wird. Diese Stellen sind in irgendeiner Weise von dem übrigen Gitter ausgezeichnet.

Man sieht, daß die eingehende Untersuchung der Erregungsverhältnisse von Phosphoren zu einem Ergebnis geführt hat, welches weit über den ursprünglichen Rahmen hinausführt und zu einem Schluß berechtigt, der auf zahlreiche andere Gitter- und Atomkomplexe übertragbar ist und wahrscheinlich in dem energetischen Haushalt der Kristalle und anderer Atomkomplexe eine maßgebende Rolle spielt.

2. Ausstrahlung der Energie. Abklingung.

Es herrschte bis vor kurzem Unklarheit bezüglich der Unterscheidung zwischen den Begriffen Nachleuchten — Phosphorescenz, Momentanleuchten — Fluorescenz. In der Literatur fand man immer wieder die alte Lenardsche Anschaugung, wonach in einem Luminophor Zentren verschieden langer Dauer vorhanden sein sollten. Dieser Standpunkt ist inzwischen überholt¹²⁾.

Es wird wohl auch zweckmäßig sein, den Ausdruck „Zentrum“ möglichst wenig zu benutzen. Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei gesagt, daß in diesem Bericht das Wort „Zentrum“ als Bezeichnung für das emittierende System benutzt wird. Wollte man auch das absorbierende System als zum Zentrum gehörig ansehen, so müßte man — auf Grund der Ausführungen im vorigen Kapitel — den gesamten Kristall des Luminophors aus lauter Zentren zusammengesetzt denken, denn der Vorgang der erregenden Absorption findet ja im gesamten Kristall statt. Es ergeben sich hier also Möglichkeiten für Mißverständnisse, und es wäre daher richtig, den Ausdruck „Zentrum“, der ja lediglich eine Bezeichnung für etwas bisher noch nicht Bekanntes sein sollte, fallen zu lassen und sich der Bezeichnungsweise der heutigen Physik und Kristallchemie zu bedienen.

Wir haben gesehen, daß die sog. „Fluorescenz“ des Zinksulfids nicht unmittelbar an den Phosphorogenatomen (Cu- oder Ag-Atomen) angeregt wird, sondern daß die erregende Energie von den Zn- oder S-Atomen aufgenommen und erst hinterher auf die Phosphorogenatome übertragen wird. Schon dieser Umstand legt es nahe, die Erscheinung nicht als Fluorescenz im engeren Sinne anzusprechen.

Direkte Messungen¹³⁾ der Abklingung an Zinksulfiden, Erdalkalisulfiden und anderen anorganischen Luminophoren haben gezeigt, daß das während der Erregung vorhandene Leuchten nach Abschaltung der erregenden Strahlenquelle kontinuierlich in ein Nachleuchten übergeht. Eine

¹⁰⁾ N. W. Timoféeff-Ressovsky u. H. Delbrück, Z. induktive Vererbungslehre **61**, 331 [1936].

¹¹⁾ Naturwiss. **26**, 199 [1938].

¹²⁾ P. Pringsheim: Fluorescenz und Phosphorescenz, 3. Auflage, S. 157, Berlin 1928; R. Tomaschek, S.-B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg **63**, 127 [1929]; S. Rothschild, Physik. Z. **37**, 762 [1936].

¹³⁾ N. Riehl, Ann. Physik [5] **29**, 648 [1937]; N. Riehl u. H. Ortmann, ebenda [5] **29**, 561 [1937].

Fluorescenz, die mit der Geschwindigkeit atomarer Vorgänge (etwa 10^{-8} s) abklingt, ist also nicht vorhanden. Vielmehr besteht das Leuchten sowohl bei Zink- und Zink-cadmiumsulfiden als auch bei Erdalkalisulfiden und Silicaten nur aus Nachleuchten.

Welches ist der Unterschied zwischen diesem Nachleuchten und der Phosphorescenz? Die Dauer des Nachleuchtens ist nicht das maßgebende Unterscheidungsmerkmal zwischen den beiden Erscheinungen. Vielmehr kommt es auf folgendes an:

Bei der Phosphorescenz wird die aufgespeicherte Lichtsumme nur unter Zuhilfenahme der Wärmebewegung wieder ausgestrahlt. Das Phosphoreszenzleuchten ist demnach einfrierbar; die Ausstrahlung der aufgespeicherten Lichtsumme kann völlig unterbunden werden, wenn man den Phosphor tief genug abkühlt. Anders bei dem Nachleuchten, von dem die Rede ist. Dieses Nachleuchten wird völlig spontan, ohne Zuhilfenahme der Wärmebewegung, ausgestrahlt. Selbst bei der Temperatur des flüssigen Wassersstoffes findet es mit unverminderter Stärke statt, und die Abklingungskurve wird fast gar nicht von der Temperatur beeinflußt.

Um Verwechslungen zu verhindern, schlägt Verf. vor, das nicht einfrierbare Nachleuchten als „spontanes Nachleuchten“ zu bezeichnen. Der Ausdruck „Phosphorescenz“ verbleibt wie bisher für das einfrierbare Nachleuchten.

Es besteht ein zweiter grundsätzlicher Unterschied zwischen Phosphorescenz und spontanem Nachleuchten. Die Intensität des spontanen Nachleuchtens kann durch Erhöhung der erregenden Strahlung praktisch unbegrenzt gesteigert werden und ist dieser proportional. Die Phosphorescenz dagegen ist bekanntlich nur bis zu einem gewissen Grade (bis zur sog. Vollerregung) zu steigern.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den im vorigen Kapitel ermittelten Tatsachen. Wir haben dort gesehen, daß die erregende Absorption nicht an den verstreut liegenden Phosphorogenatomen stattfindet, sondern im gesamten Gitter. Bei α -Strahlenerregung werden sogar alle in der Nähe der α -Teilchenbahn gelegenen Atome gleichzeitig erregt. Auch bei genügend intensiver UV-Erregung wird ein beträchtlicher Teil der Zn- bzw. S-Atome gleichzeitig in den erregten Zustand versetzt. Daß bei gleichzeitiger Erregung so vieler benachbarter Atome sich ein instabiler Zustand ergeben muß, ist selbstverständlich. Je größer die Zahl der erregten ZnS-Moleküle, um so höher die „Instabilität“ des Zustandes, um so schneller wird also die Rückkehr in den Normalzustand erfolgen. Dies entspricht völlig den von uns gefundenen Abklingungskurven. Schon durch rein elektrostatische Kräfte werden die Atome gezwungen, in ihren ursprünglichen Zustand zurückzukehren und ihre Energie wieder abzugeben (d. h. auf das Phosphorogen zu übertragen). Das Austreiben der vom Kristall aufgenommenen Energie erfolgt also nicht unter Zuhilfenahme der Wärmebewegung, sondern dadurch, daß der Kristall nicht imstande ist, eine so große Energiemenge gleichzeitig aufzuspeichern. Man hat es also mit dem nicht einfrierbaren „spontanen Nachleuchten“ zu tun.

Ein gewisser Teil der Atome bleibt nach Abklingung des „spontanen Nachleuchtens“ erregt, ohne daß hierdurch der Kristall im instabilen Zustand verbleibt. Die nunmehr verbliebene aufgespeicherte Energie kann beliebig lange aufgespeichert werden. Sie läßt sich einfrieren, durch Wärme austreiben usw. Diese noch verbliebene Energie entspricht dem, was man als Phosphorescenz aufzufassen pflegt.

Es gibt also bei den in Frage kommenden Luminophoren nur zwei Typen des Leuchtens: Das spontane Nachleuchten und die Phosphorescenz.

In völligem Einklang hiermit stehen die z. T. noch nicht veröffentlichten Ergebnisse von *M. Schön*¹⁴⁾, die sich auf die Aufstellung eines Ansatzes für eine den experimentellen Tatsachen entsprechende Abklingungskurve beziehen.

Zur Kristallchemie der Luminophore.

Das meiste und das interessanteste Material auf diesem Gebiet ist durch die Untersuchungen am Zinksulfid gewonnen worden. Dieser fluoreszierende Stoff, der einerseits ein sehr typischer und wirksamer Luminophor ist, ist kristallchemisch und chemisch viel einfacher gebaut als die eigentlichen *Lenard-Phosphore*, die chemisch keine stöchiometrisch reinen Sulfide sind, sondern Sulfat und Schmelzmittel enthalten und in bezug auf das Kristallgitter wenig definiert sind.

Tiede hat gefunden, daß Phosphorogene in ein gechlühtes Zusatzfreies Zinksulfid schon bei der außerordentlich niedrigen Temperatur von 330° einzudringen vermögen¹⁵⁾. *Tiede* führte die Versuche in der Weise durch, daß er in einem Quarzröhrchen etwas Kupfersulfid mit gechlühtem, schmelzmittelfreiem ZnS überschichtete und das Röhrchen einige Zeit erhitzte. Überschritt die Temperatur 330° , so wies das ZnS, das bis dahin das blaue Leuchten des Zusatzfreien Zinksulfides hatte, nunmehr ein grünes Leuchten auf, so daß man annehmen muß, daß bei dieser Temperatur das Kupfer das Zinksulfid zu aktivieren vermag¹⁶⁾. Verf. hat die *Tiedeschen* Versuche eingehend nachgeprüft und in vielerlei Hinsicht ausgebaut¹⁷⁾.

Es wäre vielleicht denkbar, daß bei dem Versuch von *Tiede* das Kupfer nur längs der Oberfläche der ZnS-Körner diffundiert ist und sich von Korn zu Korn über die ganze Schicht verteilt hat, ohne aber in die Tiefe der Körner einzudringen. Verf. hat daher einen Versuch ausgeführt, um sicherzustellen, ob nur eine solche oberflächliche Verteilung des Kupfers stattfindet, oder ob das Kupfer sich bis in das Innere der Körner hinein gleichmäßig im ZnS verteilt. Es wurde hierzu ein bei 1000° gechlühtes ZnS nach dem *Tiedeschen* Verfahren in Berührung mit Kupfersulfid gebracht und auf 500° erhitzt, bis es ein grünes Leuchten zeigte. Das so gewonnene grüne Leuchtmaterial wurde in warme 50%ige Salzsäure gelegt und allmählich aufgelöst. Würden die Kupferatome nur in den Außenpartien der Körner sitzen, so müßte nach Ablösen der Außenanteile der Körner die Lumineszenzfarbe wieder von Grün nach Blau umschlagen. Ist dagegen das Kupfer bis ins Innere der Körner vorgedrungen, so muß das Leuchten grün bleiben, auch wenn ein großer Teil des Kornes bereits aufgelöst ist. Der Versuch ergab eindeutig, daß beim Auflösen der Körner in Salzsäure das Leuchten bis zuletzt grün blieb, auch wenn das ZnS schon fast aufgelöst war und nur noch als schwache Trübung sich in der Flüssigkeit bemerkbar machte. Hieraus folgt also, daß das Kupfer und wohl auch alle anderen Phosphorogene schon bei der erwähnten niedrigen Temperatur ins Innere der ZnS-Körner eindringen und sich gleichmäßig im Kristall verteilen. Dies Ergebnis ist sehr interessant, denn es besagt, daß die Phosphorogene innerhalb des ZnS-Kristalles leicht beweglich sind, jedenfalls weit beweglicher als die gitterbildenden Zink- und Schwefelatome.

Es sind viele Andeutungen dafür vorhanden¹⁸⁾, daß ein Metallatom als Phosphorogen nicht wirksam sein kann, wenn sein Durchmesser eine bestimmte Grenze überschreitet. Der Zahlenwert dieser Grenze hängt mit dem Durchmesser des gitterbildenden Metallatoms zusammen.

¹⁴⁾ Verh. dtsch. physik. Ges. [3] 18, 70 [1937].

¹⁵⁾ E. *Tiede* u. E. *Weiß*, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 371 [1932].

¹⁶⁾ Ähnliche Effekte wurden auch an einer Reihe anderer Stoffe gefunden.

¹⁷⁾ Ann. Physik [5] 20, 654 [1937].

¹⁸⁾ E. *Tiede*, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 364 [1932].

Er ist bei sperrigen Gittern größer als bei dichteren. Verf. hat geprüft, ob die Metalle, die ein zu großes Volumen haben, um als Phosphorogene wirksam zu sein, zwar ins ZnS-Gitter einwandern, aber keinen Luminophor ergeben, oder ob sie überhaupt nicht in das Gitter einzudringen vermögen. Diese Frage wurde entschieden, und zwar dank dem Umstande, daß einige der in Frage kommenden Metalle radioaktive Isotope besitzen, die man infolge ihrer Strahleneinwirkung in sehr geringen Mengen noch nachweisen kann¹⁹⁾. So besitzt das Blei und das Wismut radioaktive Isotope, die leicht der Untersuchung zugängig sind. Diese beiden Metalle sind besonders interessant, weil sie zwar beim Calcium- und Strontiumsulfid als hervorragende Phosphorogene wirksam sind, beim Zinksulfid aber merkwürdigerweise nicht. Die Versuche ergaben, daß beim Glühen von ZnS mit Blei (Thor B) und Wismut (Thor C) diese Elemente in das ZnS nicht eindringen, und zwar wird auch die ganz geringe Menge von 10^{-6} mg, die bei einigen der Versuche angewandt wurde, nicht vom ZnS-Kristall aufgenommen. — Auf Grund der obigen Versuche kann also behauptet werden, daß die untersuchten Metalle, die nicht als Phosphorogene wirken, deswegen nicht wirksam sind, weil sie gar nicht erst in das Gitter eingebaut werden.

Wir haben gesehen, daß die Phosphorogenatome den ganzen ZnS-Kristall schon bei überaus tiefen Temperaturen (330°) zu durchsetzen vermögen, d. h. also, eine weit größere Beweglichkeit innerhalb des Gitters haben als die gitterbildenden ZnS- und S-Atome. Es entsteht die Frage, ob diese Diffusion durch den Kristall in irgendwelchen Gitterstörungsebenen oder Kanälen oder im idealen Gitter selbst stattfindet. Gilt die erste Annahme, so müssen die Phosphorogenatome nicht im ganzen Gitter verteilt sein, sondern nur in den Ebenen oder Kanälen, die durch besonders lockere Bindungen und erhöhte Beweglichkeit der Atome ausgezeichnet sind. Nun hat aber Verf. gemeinsam mit *Ortmann* gezeigt²⁰⁾, daß bei der sog. Druckstörung der Phosphore die Riß- und Bruchflächen keineswegs bevorzugt durch die Zentren, d. h. also durch den Sitz der Phosphorogenatome gehen. Der Sitz des Phosphorogenatoms ist also kein Ort geringeren Widerstandes im Kristallgitter, und es ist unter diesen Umständen mehr als unwahrscheinlich, daß die Phosphorogenatome an Stellen mit gelockerter Bindung sitzen²¹⁾. — Wenn aber die Diffusion des Phosphorogenatoms nicht längs den Flächen verminderter Bindung stattfindet, so folgt, daß die Phosphorogenatome in das normale Gitter bei 330° einzudringen vermögen, und es erhebt sich die Frage, wie eine solche Diffusion im normalen Gitter schon bei so tiefer Temperatur zustande kommen kann. Eine plausible Antwort hierauf ergibt sich, wenn man sich die Verhältnisse im ZnS-Gitter näher ansieht. Man kann sich den Bau des Zinksulfides auf Grund seiner Kristallstruktur so denken, daß der ganze Kristall aus ineinandergebauten Tetraedern gebildet wird, deren Ecken von Schwefelatomen besetzt sind. Der Mittelpunkt jedes zweiten Tetraeders ist von einem Zinkatom besetzt. Die Hälfte aller Tetraeder ist also unbesetzt. In diesen unbesetzten Tetraedern ist genügend Platz für die Unterbringung des Phosphorogenatoms (bzw. Ions). Da die unbesetzten Tetraeder überdies aneinandergrenzen, so ist auch die leichte Diffusion des Phosphorogenatoms von einem unbesetzten Tetraeder zum anderen zu verstehen. Auch bei einer Reihe anderer Stoffe sind — wie inzwischen ausgeführte Versuche ergeben — ähnliche Verhältnisse vorhanden. Der Gitterbau bietet in zahlreichen Fällen genügend

¹⁹⁾ Vgl. z. B. H. *Käding* u. N. *Riehl*, diese Ztschr. 47, 263 [1934].

²⁰⁾ N. *Riehl* u. H. *Ortmann*, Ann. Physik [5] 29, 556 [1937].

²¹⁾ Es sprechen außer den angeführten Gründen auch noch andere Tatsachen gegen eine Wanderung längs den Gitterstörungsebenen.

Raum für die Unterbringung und Diffusion von Fremdstoffatomen zwischen den Gitterpunkten. Selbstverständlich dürfen dabei die Volumina der einzubauenden Fremdstoffatome bestimmte Grenzen nicht überschreiten, da dann die Verzerrung des Gitters zu groß und nicht mehr tragbar wird. Daher kommt es, daß z. B. beim Zinksulfid die Atome mit besonders großem Volumen, wie Blei und Wismut, in das Gitter nicht einzudringen vermögen. Verständlich werden ferner auch unsere Beobachtungen, wonach ein Phosphorogen in um so größeren Mengen in das Grundmaterial eingebaut werden kann, je kleiner der Durchmesser seines Atoms oder Ions.

Unter dem gleichen Gesichtspunkt kann man auch die Beobachtungen und Überlegungen von A. Kutzelnigg auffassen, der gefunden hat²²⁾, daß Schichtengitter eine besondere Neigung zur Bildung von Luminophoren zeigen. So ist es ihm gelungen, in das Schichtengitter von Cadmiumjodid recht beträchtliche Mengen Mangan einzubauen, und so Luminophore von beträchtlicher Helligkeit zu erhalten. Auch hier ist die Einbaufähigkeit des Phosphorogens dadurch bedingt, daß die Abstände zwischen den einzelnen Atomsschichten des Schichtengitters besonders groß sind, so daß die Phosphorogenatome zwischen den einzelnen Netzebenen in das Gitter hineinwandern vermögen und das Gitter diese Einwanderung aufnehmen kann, ohne hierdurch zerstört zu werden.

Die Ergebnisse, die wir an dem ausführlich geschilderten Zinksulfid, den Schichtgitterluminophoren und einigen anderen, inzwischen untersuchten Luminophoren erhalten, deuten darauf hin, daß der Wanderung von Atomen im Zwischengitterraum, d. h. zwischen den von Atomen besetzten Gitterpunkten, eine größere Bedeutung zukommt, als bisher erwartet werden konnte. Hier kommen wir wieder an einen Punkt, bei dem der Rahmen der speziellen Lumineszenzforschung überschritten wird und allgemeine Fragen des Baues von realen Kristallen angeschnitten werden. Bei Gasen als Fremdstoff ist ja eine solche Diffusion durch Gitter keine unbekannte Erscheinung. Besonders bekannt ist die große Diffusionsfähigkeit von Wasserstoff in Alkalihalogeniden und in Gläsern. Auch auf die Diffusion der Emanationsatome durch Kristalle von Fettsäuresalzen mag hier hingewiesen werden²³⁾. Das von

²²⁾ Diese Ztschr. 49, 267 [1936].

²³⁾ Straßmann, Naturwiss. 19, 502 [1931].

Graue u. Riehl²⁴⁾ gefundene Eindringen der Emanation in Zinksulfid gehört ebenfalls in dieses Gebiet. O. Hahn u. Mitarb. haben bei der Untersuchung des Einbaues von Fremdatomen in auskristallisierende Niederschläge Fälle beobachtet, die nicht als gewöhnliche Mischkristallbildung infolge Isomorphie gedeutet werden können²⁵⁾. Nachdem nun zahlreiche, hier nur zum Teil aufgeführte Beobachtungen darauf hindeuten, daß auch die Phosphorogen-Fremdstoffatome bei Temperaturen durch das Gitter wandern, bei denen das Gitter selbst noch keinen beobachtbaren Platzwechsel aufweist, kann erwartet werden, daß der Einbau von Fremdatomen in geringer Konzentration in den Zwischengitterräumen eine oft vorkommende, vielleicht für unzählige andere Stoffsysteme geltende Erscheinung ist. Daß derartige Erscheinungen bisher vorwiegend mit Hilfe der radioaktiven Stoffe bzw. der Lumineszenz gefunden werden konnten, liegt daran, daß es nur bei diesen beiden Erscheinungsgebieten möglich ist, den Einbau kleinsten Mengen durch das Auftreten auffälliger Phänomene festzustellen. Es liegt aber auf der Hand, daß ein derartiger Einbau in unzähligen anderen Fällen vorliegen kann, bei denen die Radioaktivität oder die Lumineszenz nicht als Nachweismittel zur Verfügung steht. Man kann aber erwarten, daß auch in diesen Fällen viele Eigenschaften der Grundsubstanz, wie z. B. die Festigkeitseigenschaften, eine Beeinflussung erfahren.

Zur Vervollständigung vorliegenden Berichtes gehört noch die Erwähnung der Ergebnisse, die Schleede in jüngster Zeit in bezug auf das fluoreszierende zusatzfreie Zinksulfid und -oxyd gewonnen hat²⁶⁾. Nach diesen ist es nicht notwendig, die Lumineszenzfähigkeit des phosphorogenfreien Zinksulfides auf besondere, aus dem Rahmen fallende Ursachen zurückzuführen. Vielmehr ist diese Erscheinung auf Spuren von überschüssigem Zink zurückzuführen. Bei dem phosphorogenfreien ZnS bzw. ZnO tritt also das Zink selbst als Aktivator auf. — Ferner müssen die Arbeiten von R. Schenck²⁷⁾ erwähnt werden, bei denen von einem rein chemischen Standpunkt an die Frage nach den Beziehungen zwischen Phosphorogen und Grundmaterial herangetreten wird.

[A. 28.]

²⁴⁾ Naturwiss. 25, 423 [1937]; Z. anorg. allg. Chem. 288, 365 [1937].

²⁵⁾ Z. B. H. Käding, Z. physik. Chem. Abt. A. 162, 174 [1932].

²⁶⁾ Diese Ztschr. 50, 908 [1937].

²⁷⁾ Naturwiss. 25, 260 [1937].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Nordwestdeutsche Gesellschaft für innere Medizin. 26. Tagung am 28. und 29. Januar 1938 in Hamburg.

Wurm, Stettin: „Über Schlafmittel- und Kohlenoxydvergiftungen.“

Es wird über verschiedene Beobachtungen bei 128 Schlafmittel- und Kohlenoxydvergiftungen berichtet, die in den Jahren 1935—1937 auf der Inneren Abteilung des Städtischen Krankenhauses Stettin behandelt wurden. Als prognostisch sehr bedeutsam erwies sich eine rasch ausgeführte intravenöse Injektion von 5,5 cm³ Coramin. Ließ diese Injektion auch nur die geringste Weckwirkung selbst vorübergehender Natur erkennen, so war die Prognose günstig, und es kam unter weiterer Verabreichung von Coramin zur Wiederherstellung. Von 128 behandelten Kranken ließ sich viermal keinerlei Weckwirkung erzielen, und es trat Tod ein. Daraus ergibt sich die überragende Bedeutung der Coraminbehandlung solcher Erkrankungen. — Die cerebralen und Herzschädigungen infolge CO-Vergiftung werden einer besonderen Besprechung unterzogen. An Hand einer Krankengeschichte wird die schwere Myocardschädigung geschildert, die bei einem Kranken infolge chronischer Kohlenoxydintoxikation entstanden war.

Schlingmann, Hamburg: „Demonstration eines Falles von idiopathischer Porphyrie.“

Der vorgestellte Patient weiß bis zum Jahre 1935, d. h. bis zu seinem 42. Lebensjahr, von keinen ernstlichen Erkrankungen. Im Juni 1935 kam es im Anschluß an die Entfernung eines subakut veränderten Wurmfortsatzes zu nächtlichen Erregungszuständen und zu einer zunehmenden Gliederschwäche; außerdem wurde eine auffallend dunkle Urinfarbe beobachtet. Auf Grund dieses Befundes wurde die Diagnose Porphyrie mit einer schweren Polyneuritis als Komplikation gestellt (Neurologische Abtig. U.-K. Eppendorf). Über den Eppendorfer Aufenthalt ist ausführlich von Dr. Bingel in den „Fortschritten für Neurologie und Psychiatrie“ berichtet worden. Im Urin war reichlich Uroporphyrin III nachgewiesen worden. Bei der Entlassung nach einem guten Jahr fanden sich restliche Paresen im Gebiet der Strecker beider Unterarme.

Im April 1937 erfolgte die Aufnahme in das Allg. Krankenhaus St. Georg. Der Grund zur Aufnahme waren sehr heftige kolikartige Leibscherzen, für die ein objektiver Befund nicht zu erheben war. Seit mehreren Tagen Obstipation; psychisch auffallend somnolenter Zustand. Spärlicher Urin von tiefroter Farbe, die von seinem Gehalt an Uroporphyrin III herrührte. Neurologisch die erwähnten Restparesen an den Unterarmen. Während des Anfalls lediglich symptomatische Therapie, nach Abklingen der akuten Erscheinungen, die etwa 8 Tage dauerten,