

Heer nicht verzichten kann. Schließlich mußte bei der Absperrung von Zufuhren dafür gesorgt werden, daß an Stelle der gewohnten Rohstoffe neue vollwertige Werkstoffe traten.

Die Grundlagen dafür waren im Prinzip vorhanden. Chemische Forschung in Deutschland hatte eine Fülle von Fragestellungen erfolgreich bearbeitet und Ergebnisse geschaffen, auf denen aufgebaut werden konnte. Eine Reihe von Problemen war indes offen geblieben, weil sie als bearbeitungsbedürftig einem weiteren Kreise nicht bekannt waren. Unter Beckers Einfluß wurden solche Probleme den Forschern nahe gebracht; diese wurden mit Mitteln und Menschen ausgerüstet, sie zu fördern, und es wurde dafür gesorgt, daß die Ergebnisse umgehend praktisch verwirklicht wurden. Beckers Wirken führte also zu einer weitest gehenden Ausnutzung der Ergebnisse grundlegender Forschung und zu einem Ausbau und zur Organisation ihrer technischen Nutzung; dabei blieb kein Gebiet der Chemie unberührt; die Ausnutzung armer metallischer Lagerstätten, die Schaffung neuer metallischer Werkstoffe auf der Basis der Leichtmetalle, die Erkundung, Gewinnung und Vervollkommnung organischer Werkstoffe aller Art (Kunststoffe, synthetische Fasern) wurden ebenso gefördert wie die Chemie der Wirkstoffe und Heilmittel. An allem nahm Becker tätigen Anteil.

Aus der Universalität seines Denkens und Arbeitens erklärt sich dabei, daß Beckers Aufstieg als Soldat begleitet wurde von einer Reihe von Marksteinen seines Wirkens als Wissenschaftler. 1929 promovierte ihn die philosophische Fakultät der Universität Königsberg zum Ehrendoktor. 1932 wurde er Honorarprofessor an der Universität Berlin, 1933 ord. Professor an der Technischen Hochschule Berlin. Er übernahm dabei das ständige Dekanat der Fakultät für allgemeine Technologie, der späteren wehrtechnischen Fakultät. 1934 wurde er ord. Mitglied der Akademie für Bauwesen; 1935 bestätigte der Reichserziehungsminister seine Wahl zum ord. Mitglied der preußischen Akademie der Wissenschaften. Im gleichen Jahre wurde er Senator der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft. 1936 übernahm er als Nachfolger von Carl Cramz die Leitung des Instituts für technische Physik und Ballistik an der Technischen Hochschule Berlin. 1937 ernannte ihn der Führer zum ersten Präsidenten des neu gegründeten Reichsforschungsrates; sein Wirken dabei diente der deutschen Forschung und ihrer Anwendung zum höchsten Gewinn. Schließlich wurde er vom Führer durch die Verleihung der Goethe-Medaille für Kunst und Wissenschaft ausgezeichnet.

Vorwiegend unter dem Einfluß von Karl Becker wurde seit der Machtübernahme die Notwendigkeit und Aufgabe einer

Wehrchemie als Problem zunehmend erkannt und anerkannt. Die Renaissance des Denkens, die mit allen Lebensäußerungen des Volkes auch die Wissenschaft erfaßte, lehrte, daß reine Forschung und Zweckforschung keine Gegensätze seien, daß vielmehr die verschiedenen Auffassungen eines Problems sich wechselseitig anregen und befruchten. Es bedurfte freilich einer festen und sicheren Hand und einer überlegenen Ruhe, um den roten Faden in der Vielgestaltigkeit der Dinge zu finden und zu verfolgen. Es war nötig, zunächst eine Rangordnung der bearbeiteten Themen zu schaffen. Demgemäß ließ sich eine Beschränkung in der Auswahl der Probleme zunächst nicht umgehen. Innerhalb dieser Fragestellungen wurde völlige Freiheit der Bearbeitung gesichert. Als unumgängliche Forderung blieb dabei jedoch stets die Notwendigkeit einer engen Synthese von Wissenschaft und Praxis bestehen, auf die Becker immer wiederholte eindringlich und mit Erfolg hinarbeitete.

Wir wissen heute, besonders aus den Erfahrungen der jüngsten Zeit, daß die Breite der Forschung und die Vielgestaltigkeit der technischen Gestaltung auch dem Sinn der Wehrchemie entspricht. Es hat sich immer aufs neue gezeigt, daß die tiefsten Erkenntnisse, neuesten Ergebnisse und modernsten Methoden oft eben ausreichen, um eine vordringliche Fragestellung mit Erfolg anzugehen. In engem Zusammenhang damit steht die Notwendigkeit der Menschenführung. Die Erfolge der letzten Jahre waren nur denkbar durch den vollen Einsatz des Menschen, seines fachlichen Könnens und seiner seelischen Kräfte. Becker hat sich bei ihrem Einsatz mit größtem Erfolge der ständischen und fachlichen Organisationen bedient, die Wissenschaft und Praxis umfassen. Sowohl zur schnellen Lösung plötzlich auftretender Fragen als auch für die Planung von Arbeiten auf lange Sicht bediente er sich der zusammenfassenden Arbeit solcher Gliederungen.

Heute ist die Wehrchemie eine der entscheidenden Wurzeln unserer Rüstung. Sie ist in allen Teilen gesund und entwickelt sich auf der vorliegenden Grundlage klar und folgerichtig dauernd weiter, getragen vom seelischen Auftrieb, vom Können und dem Arbeitswillen der deutschen Chemiker.

Es war Becker noch vergönnt, den unerhört erfolgreichen Einsatz seines Lebenswerkes im Freiheitskampf des deutschen Volkes zu erleben, dessen Gestaltung er bis zu seiner letzten Stunde diente. Karl Becker war in der Verbindung als Soldat, Forscher und Organisator eine einmalige Erscheinung. Sein Wesen und Werk lebt in einer großen Zahl von Schülern, Mitarbeitern und Anhängern fort.

P. A. Thiessen.

[A. 71.]

Fluorescenz und Phosphorescenz von Kristallphosphoren

Von Prof. Dr. A. SCHLEEDE, Anorgan.-chem. Institut der T. H. Berlin

Unter Fluorescenz und Phosphorescenz versteht man in der heute gebräuchlichen Bezeichnungsweise Lichtemissionsvorgänge, die durch primäre Licht-, Röntgen-, Elektronen- oder α -Bestrahlung hervorgerufen werden. Insbes. kennzeichnet Fluorescenz den Emissionsvorgang während der primären Erregung, Phosphorescenz den Emissionsvorgang nach Abschalten der Erregung. Die Fluorescenz vermag für sich allein aufzutreten¹⁾, der Phosphorescenz geht jedoch zumeist Fluorescenz voraus. Es kann aber auch vorkommen, daß während der primären Bestrahlung kein Leuchten erfolgt, daß dieses jedoch bei nachfolgender Temperaturerhöhung herauskommt. In diesem Fall spricht man von Thermoluminescenz. Nur in seltenen Fällen vermag die Fluorescenz als Resonanzstrahlung mit der gleichen Wellenlänge aufzutreten. Im allg. folgen Fluorescenz und Phosphorescenz der Stokeschen Regel, die besagt, daß die erregenden Energiequanten größer sind als die Quanten des emittierten Lichts.

Die Fluorescenz ist vornehmlich an den gasförmigen und gelösten (flüssigen) Zustand gebunden. Bei diesen klingt die Emission praktisch zeitlos in größtenteils 10^{-8} s ab. Auch bei festen Substanzen spricht man von Fluorescenz, doch ist eigentliche Fluorescenz mit praktisch zeitlosem Abklingen des Leuchtens bisher noch nicht nachgewiesen worden. Kurzzeitige Phosphorescenzen erscheinen dem Auge, das Vor-

gänge unter 10^{-1} s Zeitdauer nicht mehr zu registrieren vermag, als Fluorescenz. Ersetzt man das Auge durch eine Photzelle, so ergeben nach neueren Untersuchungen des Verfassers gemeinsam mit B. Bartels²⁾ u. J. Glassner³⁾ selbst typische

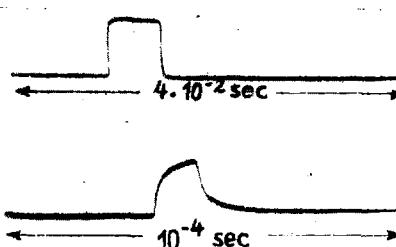


Abb. 1. An- und Abklingkurve von ZnO bei Erregung durch Elektronenstrahlen mit verschiedenen Zeitachsen.

„Fluorophore“ wie z. B. Zinkoxyd die für „Phosphore“ charakteristischen An- und Abklingkurven (Abb. 1). Aus diesem Grunde ist es vielleicht ratsam, bis zur Schaffung geeigneter Meßmethoden bei den leuchtfähigen Festkörpern bewußt auf eine Unterscheidung des zeitlichen Verlaufs des Leuchtvorgangs zu verzichten und die im Verlauf der letzten

¹⁾ Das Leuchten ohne Nachleuchten wurde zuerst am Fluorcalcium (Fluorapatit) beobachtet, wodurch die Bezeichnung Fluorescenz entstand.

²⁾ A. Schleede u. B. Bartels, Z. techn. Physik 19, 364 [1938].

³⁾ Erscheint demnächst.

Jahre üblich gewordenen allgemeineren Bezeichnungen „Luminescenz“ und „Luminophore“ zu verwenden.

Wenn man von Phosphoren spricht, so denkt man in erster Linie an die Erdalkalisulfidphosphore (Bologneser Leuchtsteine, Balmainsche Leuchtfarbe). Sie werden gelegentlich auch Lenard-Phosphore genannt, weil Lenard⁴⁾ mit seinen Mitarbeitern die ersten wirklich umfassenden Untersuchungen über diese Stoffe und ihren Leuchtmechanismus ausführte. Das allgemeine Kennzeichen der Lenard-Phosphore ist ihre Zusammensetzung aus einem farblosen oder fast ungefärbten Grundmaterial, in das durch einen Schmelz- bzw. Sinterungsprozeß kleine Mengen leuchtfähiger Fremdmetallatome (insbes. Schwermetalle, die für sich allein gefärbte Verbindungen ergeben) in molaren Konzentrationen zwischen 10^{-5} bis zu 10^{-2} eingebettet sind.

Das von Lenard und seinen Schülern und vielen anderen Autoren über die Phosphore zusammengetragene Versuchsmaterial ist außerordentlich umfangreich und vielseitig. Trotzdem ist es bis auf den heutigen Tag nicht gelungen, eine umfassende Theorie des Baus der Phosphore und des Leuchtmechanismus aufzustellen. Die Schwierigkeiten liegen:

1. in der einwandfreien chemischen Herstellung der Ausgangsmaterialien und Auffindung der geeigneten Präparationen,
2. in der Kompliziertheit der physikalischen Eigenschaften und
3. in der Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von Herstellung und Präparation.

Während sich nun der Chemismus der Phosphore in einer ganzen Reihe von Fällen im Verlauf der letzten Jahrzehnte weitgehend aufklären ließ, blieb die Vielfältigkeit der physikalischen Eigenschaften im wesentlichen bestehen. Über die von Lenard auf diesem Gebiet geschaffene Ordnung ist man nur wenig hinausgekommen. An Hand eines großen Versuchsmaterials untersuchten Lenard und seine Schüler die charakteristischen Emissionen und Erregungsverteilungen, die Temperatureigenschaften der Banden, das Abklingen der Phosphorescenz, die Lichtausbeute, die lichtelektrische Wirkung bei Phosphoren, die Ausleuchtung und Tilgung. Im Zusammenhang mit dem weiter unten zu Behandelnden ist es besonders wichtig, darauf hinzuweisen, daß nach Lenard grundsätzlich drei verschiedene Erregungsarten voneinander unterschieden werden müssen:

1. Die Dauererregungsverteilung, zumeist mehrere im langwelligen UV gelegene Spektralbereiche von 25–50 μ Breite, durch die das mehr oder weniger schnelle An- und Abklingen einer bestimmten, im Sichtbaren gelegenen Emissionsbande angeregt wird.
2. Die Momentanerregung, der Bereich momentanen An- und Abklingens der gleichen Bande. Dauererregung und Momentanerregung können sich überschneiden.
3. Die Ultravioletterregung, die durch das kurzwelligere UV hervorgerufene Erregung. Diese ist dadurch gekennzeichnet, daß sie nach kürzeren Wellenlängen des äußeren UV fortschreitend in zunehmendem Maße schnell an- und abklingendes Leuchten hervorruft.

Für die Dauererregung gibt es nach Lenard einen unteren und einen oberen Momentanzustand. Beim unteren Momentanzustand findet an den Stellen der Dauererregungsverteilung eine Speicherung der eingestrahlten Energie statt, die erst bei höherer Temperatur wieder abgegeben werden kann. Überschneiden sich Momentan- und Dauererregungsstellen, so muß das Leuchten mit sinkender Temperatur einen beschleunigten An- und Abklingverlauf zeigen. Dieser von Lenard nur qualitativ beschriebene Effekt wurde in der bereits zitierten Arbeit des Verfassers mit Bartels u. Glaßner erstmals gemessen. Die mit Zinksulfid bei Zimmertemperatur und Temperatur der flüssigen Luft mit 365 μ erhaltenen Kurven sind in Abb. 2 wiedergegeben. Oberhalb des oberen Momentanzustandes findet eine Dauererregung überhaupt nicht statt. Der Momentan- und der UV-Prozeß sind vielfach schwer voneinander zu unterscheiden; man faßt sie zumeist unter der Bezeichnung Fluoreszenzprozeß zusammen und bezeichnet die Dauererregung als Phosphorescenz.

Zur Erklärung der an den Festkörpern zu beobachtenden Luminescenzerscheinungen hat Lenard ein Bild entworfen, das bezüglich des Leuchtmechanismus bis auf den heutigen Tag zutreffend geblieben ist. Die Untersuchungen über den licht-

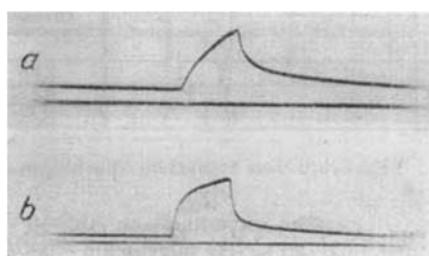


Abb. 2. An- und Abklingkurve von ZnS mit Anregung durch UV von 365 μ Wellenlänge bei a) Zimmertemperatur, b) Temperatur der flüssigen Luft. Zeitachse $4 \cdot 10^{-2}$ s.

elektrischen Effekt, besonders die Tatsache der Übereinstimmung der Dauererregungsstellen mit den Stellen hoher lichtelektrischer Wirkung und ihr Ausbleiben bei fehlender Fremdmetallaktivierung führten Lenard 1910, d. h. lange vor Aufstellung der Bohrschen Atomtheorie, zu der Erkenntnis, daß der Erregungsvorgang auf der Abspaltung von Elektronen aus den durch den Einbau der Fremdmetallatome entstandenen Leuchtzentren beruhen müßte, die Lichtheission dagegen auf der Wiederbesetzung der freien Stellen durch Elektronen. Die Lichtspeicherung und das Nachleuchten kommen dabei so zustande, daß die Elektronen z. T. an Haftstellen festgehalten und erst durch Wärmeschwingungen wieder frei gemacht werden. Grundsätzlich unterscheidet Lenard zwischen Photo- und Emissionselektronen, u. zw. aus folgendem Grunde: Beim Vergleich entsprechender Erregungsbanden in verschiedenen Grundmaterialien (z. B. Cu in CaS, SrS, BaS) zeigt sich, daß sich die Banden im gleichen Sinne spektral verschieben wie die Dielektrizitätskonstanten der Grundmaterialien⁵⁾. Daraus wird geschlossen, daß der Erregungs- und Aufspeicherungsvorgang nicht unmittelbar am Fremdmetallatom einsetzt, sondern im angrenzenden Grundmaterial. Im Gegensatz zu den Erregungsbanden findet die spektrale Verschiebung entsprechender Emissionsbanden nicht immer im Sinne der Dielektrizitätskonstanten statt. Vielmehr ist die Emission besonders charakteristisch für das Fremdmetallatom, was zum Schluß führt, daß die Emission mehr im Atominnern des Fremdmetalls stattfindet.

Den Bau des Leuchtzentrums stellte sich Lenard zunächst als großes sperriges Molekül vor, an das durch ein Schwefelbrückenatom das Fremdmetallatom gebunden sein sollte. Diese Auffassung war jedoch nicht mehr zu halten, nachdem röntgenographische Untersuchungen ergeben hatten, daß fast alle anorganischen Luminophore aus hervorragend gut kristallisierten Grundmaterialien einfacher Gittertypen bestehen. Der Verfasser⁶⁾ machte daher den Vorschlag, die Vorstellung vom Bau des Leuchtzentrums dieser neuen Erkenntnis durch die einfache Annahme anzupassen, daß bei der Präparation (Sinterung, Umkristallisation) die Fremdmetallatome an Stellen der Metallatome des Grundmaterials isomorph eingebaut werden. Ein solches Atom mit der umgebenden Schar von gittermäßig angeordneten Atomen des Grundmaterials sollte dann identisch sein mit dem Lenardschen Phosphoreszenzzentrum. An einem umfangreichen Material konnte der Verfasser⁷⁾ zeigen, daß diese Vorstellung vom Bau des Phosphoreszenzzentrums nicht nur vereinbar war mit dem bis dahin vorliegenden Erfahrungsmaterial, sondern darüber hinaus auch zur Deutung von experimentellen Erfahrungen herangezogen werden konnte, die auf Grund der ursprünglichen Lenardschen Vorstellung keine Erklärungen fanden, z. B. die gesetzmäßigen Verschiebungen der Emissionen in Abhängigkeit von den Gitterdimensionen des Grundmaterials (vgl. Abb. 3). Auch die Tatsache, daß in bestimmten Grundmaterialien nur gewisse Fremdmetalle aktivierend zu wirken vermögen, findet nach E. Tiede⁸⁾ ihre Erklärung, da nur solche Atome in das

⁴⁾ Das Verhältnis der Erregungsmaxima zur Quadratwurzel aus der Dielektrizitätskonstanten (absolute Wellenlänge) bleibt konstant.

⁵⁾ A. Schleede, Z. Physik 18, 109 [1923].

⁶⁾ A. Schleede, Naturwiss. 14, 586 [1926].

⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 364 [1932].

⁸⁾ Zusammenfassender Bericht von P. Lenard, F. Schmidt u. R. Tomaschek im Handbuch der Experimentalphysik (W. Wien u. F. Harms), Leipzig 1928.

Grundmaterialgitter eingebaut werden können, die nach ihrer Dimension hineinpassen.

	560	570	580	590	600	610	620	Dielektrizitätskonstante	Atomabstände
MgS								2,54	
CaS								2,68	2,80
SrS								2,65	2,94
BaS								2,50	3,18

Abb. 3. Emission von Samarium (nach Tomaschek).

Die Vorstellung vom gittermäßigen Aufbau des Phosphorencentrums fand zunächst allgemeine Zustimmung. Bedenken dagegen tauchten jedoch auf, als die Smekalsche Lockerstellentheorie, insbes. zur Erklärung der Festigkeitseigenschaften kristallisierter Stoffe ihre Bedeutung erwies. Smekal⁹⁾ nahm an, daß bei den Phosphoren die Fremdmetallatome vornehmlich an den Lockerstellen angelagert würden. Die zum Schluß des letzten Absatzes erwähnten experimentellen Befunde waren mit dieser Hypothese schlecht vereinbar, jedoch fand sie eine Stütze durch die von E. Tiede⁸⁾ gemachte Feststellung, daß Kupfer bereits bei Temperaturen von 350° in das Zinksulfidgitter einzuwandern vermag, d. h. also bei Temperaturen wesentlich unterhalb der Temperatur hinreichender Platzwechselgeschwindigkeit im Grundmaterialgitter. Eine Erklärung des Effekts ohne Zuhilfenahme der Smekalschen Lockerstellentheorie gaben E. Graue u. N. Riehl¹⁰⁾, indem sie mit Hilfe der Hahnschen Emanationsbeladungsmethode den Nachweis erbrachten, daß Diffusionsvorgänge im Zwischengitterraum des kristallisierten Zinksulfids schon bei Temperaturen erfolgen können, die weit unter dem Schmelzpunkt des Sulfids liegen.

Der überzeugendste Hinweis auf die Richtigkeit der Hypothese vom mischkristallartigen Einbau des aktivierenden Fremdmetallatoms in das Grundmaterialgitter wurde nach Ansicht des Verfassers durch Absorptionsmessungen von H. Fromherz u. Mitarb.¹¹⁾ an Alkali-Schwermetall-Halogenidlösungen erbracht. Solche Lösungen (z. B. NaCl + AgCl, KCl + CuCl, KCl + PbCl₂, KCl + TlCl) zeigen, wenn die molare Konzentration des Alkalihalogenids diejenige des Schwermetallhalogenids um drei bis vier Größenordnungen übersteigt, die gleichen charakteristischen Absorptionen wie die entsprechend zusammengesetzten festen Alkalihalogenidphosphore. Die Untersuchungen wurden neuerdings von J. Rudolph¹²⁾ mit verbesserten Meßmethoden fortgeführt. Die Übereinstimmung der Absorptionskurven wird um so besser, je mehr die Konzentration des in Lösung befindlichen Alkalihalogenids diejenige des Schwermetallhalogenids übertrifft. Das bedeutet aber nichts anderes als die massenwirkungsmäßige Stabilisierung der Komplexe mit hoher Koordinationszahl in der Lösung und die Übereinstimmung von Koordinationszahl in Lösung und im festen Kristall. Beim Vorliegen eines Steinsalzgitters ist das einzelne Alkalion, mithin also auch ein mischkristallartig eingebautes Fremdmetallion, von sechs Halogenionen oktaedrisch umgeben, d. h. es liegt genau die gleiche Umgebung vor, als wenn das Fremdmetallion Zentralatom eines Halogenidkomplexes mit der Koordinationszahl 6 ist¹³⁾. — Eine Schwierigkeit für das einfache Bild des Mischkristalls erblickt R. Hilsch¹⁴⁾ in der von ihm gefundenen Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums eines Kaliumjodidphosphors mit 0,05% Silberjodid (vgl. Abb. 4). Die Umwandlung einer bei gewöhnlicher Temperatur feststellbaren Doppelbande in eine Einfachbande mit gleichzeitiger Verschiebung des Maximums ist bei 148° vollständig beendet. Da das reine Silberjodid bei der gleichen Temperatur einen Umwandlungspunkt zeigt, schließt Hilsch, daß auch im Kaliumjodatkristall trotz der geringen Konzentration des Silberjodids noch irgendwie eine Silberjodidstruktur erhalten bleibt.

⁹⁾ Über den Aufbau der Realkristalle, Como 1927 (Nicola Zaniskolli, Bologna).

¹⁰⁾ Diese Ztschr. **51**, 873 [1938].

¹¹⁾ H. Fromherz u. W. Menschick, Z. physik. Chem. Abt. B, **3**, 1 [1929]; H. Fromherz u. Kuo-Hou-Lih, ebenda, Abt. A, **153**, 321 [1929].

¹²⁾ Diss. Berlin 1939 (bei E. Friedrich, Studiengesellschaft der Osram).

¹³⁾ Man könnte sogar daran denken, daraus eine Methode zur Feststellung von Koordinationszahlen in Lösung herzuleiten, indem das Absorptionsspektrum der Lösung mit demjenigen eines entsprechenden festen Kristalles von bekannter Struktur verglichen wird.

¹⁴⁾ Physik. Z. **38**, 1031 [1937].

muß. Nach Ansicht des Verfassers ließe sich die Umwandlung des Absorptionsspektrums auch durch verschiedene Bindung des Silberions innerhalb der oktaedrischen Jodionenzelle des Kaliumjodids deuten. Das Silberjodid weist nach L. W. Stroch¹⁵⁾ drei Modifikationen auf, u. zw.

bis 137°	$\gamma = \text{AgJ}$ Zinkblendegitter
	Abstand Ag — J = 2,8 Å
bis 146°	$\beta = \text{AgJ}$ Wurtzitgitter
	Abstand Ag — J = 2,8 Å
oberhalb 146°	$\alpha = \text{AgJ}$ besonderer kubischer Typ
	Abstände Ag — J = 2,52 Å
	2,67 Å
	2,86 Å

Im Kaliumjodid ist der Abstand Kation—Anion dagegen wesentlich größer, nämlich 3,5 Å. Wenn nun ein Ag-Ion in eine Jodzelle eingebaut wird, so steht ihm ein weit größerer Raum zur Verfügung als in seinen eigenen Jodidgittern. Es wird sich also seiner eigenen Raumerfüllung und den Temperaturbedingungen entsprechend innerhalb der Jodzelle einbauen. Mit Erreichung der Temperatur von 146° dürfte es etwa um die Mittellage innerhalb der Jodzelle schwingen. Bereits im α -Silberjodid füllen die Silberionen das Jodionengitter wie eine Flüssigkeit an. Das α -Silberjodid ist ein reiner Kationenleiter.

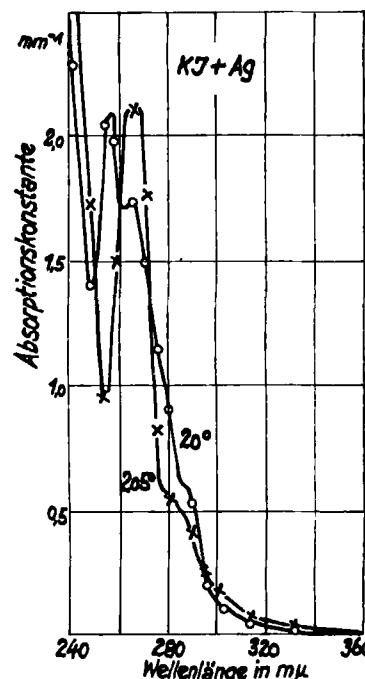


Abb. 4. Absorptionsspektrum von KJ + 0,05% AgJ (nach Hilsch).

Auch definierte Komplexverbindungen des festen Zustandes wurden von R. Schenck für die Erklärung der chemischen Elementarvorgänge bei der Lichtemission herangezogen¹⁶⁾. Eine Reihe von Sulfiden (Sb₂S₃, Bi₂S₃, Ag₂S) kann bei höheren Temperaturen durch Wasserstoff reduziert werden, wobei sich zwischen dem teilweise reduzierten Sulfid, dem Wasserstoff und dem entstehenden Schwefelwasserstoff eine Gleichgewichtseinstellung ausbildet. Die Gleichgewichtslagen werden durch die Gegenwart nicht reduzierbarer Sulfide, wie der Erdalkalisulfide und des Zinksulfids in charakteristischer Weise verschoben. Dabei machen sich chemische Änderungen der Gasgleichgewichte bemerkbar, u. zw. sprungweise, wenn eine Bodenphase durch eine andere abgelöst wird, dagegen allmählich bei der Konzentrationsänderung einer festen Lösung isomorpher Mischkristalle oder einer Schmelze. Bei der in ihren Anfängen auf van 't Hoff zurückgehenden und von Schenck in vielen Untersuchungen ausgebauten Methode des isothermen Abbaus der Metallsulfide mittels Wasserstoff werden die Sulfide bei 400—500° mit einer kleinen, bekannten Menge Wasserstoff zur Reaktion gebracht, die eingestellten

¹⁵⁾ Z. physik. Chem. Abt. B, **25**, 441 [1934].

¹⁶⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **48**, 27 [1940].

Gasgleichgewichte gemessen und das Verfahren oftmals bis zum Ende der Umsetzungen wiederholt. Schenck untersuchte nun mit Hilfe dieser Methode Kombinationen verschiedener Mengenverhältnisse von reduzierbaren Sulfiden. Zwei charakteristische Beispiele sind in Abb. 5 und 6 wiedergegeben. Aus

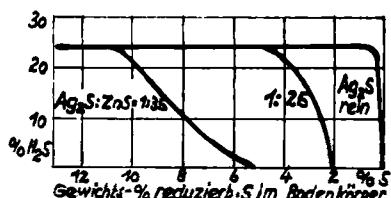


Abb. 5. Isothermer Abbau von Ag_2S mit Überschuß von ZnS bei 400° (nach Schenck).

Abb. 5 geht hervor, daß Silbersulfid im Zinksulfid eine feste Lösung bildet (Sättigungsgrenze 5%). Silber ist nun aber nach A. Schleede u. E. Körner¹⁷⁾ neben Kupfer einer der besten Aktivatoren im Zinksulfid und in den Zinkcadmiumsulfiden, wobei es in molaren Konzentrationen von etwa 10^{-4} in Awendung gebracht wird¹⁸⁾. Wenn nun aber das Silbersulfid bis zu einer Konzentration von 10^{-2} eine feste Lösung im Zinksulfid bildet, dann ist das bei einer Konzentration von 10^{-4} sicher der Fall. Der Verfasser erblickt demnach in dem Schenckschen Ergebnis einen Beweis für die Richtigkeit seiner Hypothese vom mischkristallartigen Einbau des aktivierenden Fremdmetallatoms zumindest bei den mit Silber aktivierten Zinksulfid- und Zinkcadmiumsulfidphosphoren. Der Verfasser steht hiermit in Gegensatz zu R. Schenck, der trotz seiner eigenen, im Falle des Zinksulfids erhaltenen Ergebnisse für die Deutung des strukturellen Baus des Phosphoreszenzzentrums nicht diese Ergebnisse, sondern die mit den Erdalkalisulfiden

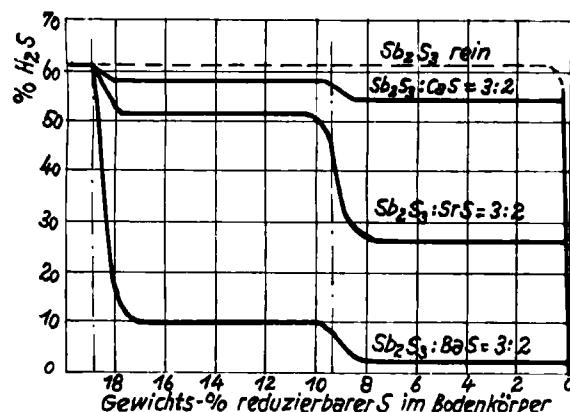


Abb. 6. Isothermer Abbau von Sb_2S_3 rein und in Gegenwart der Erdalkalisulfide bei 507° (nach Schenck).

erhaltenen heranzieht. Wie aus Abb. 6 hervorgeht, bildet Antimonsulfid mit den Erdalkalisulfiden definierte Komplexverbindungen, z. B. CaSb_2S_4 und $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$. Auf Grund dieser Erfahrung nimmt Schenck an, daß in den hochverdünnten Systemen der Erdalkalisulfidphosphore an einzelnen Punkten komplexe Anionen, z. B. $[\text{Sb}_2\text{S}_5]^{4-}$ und $[\text{Sb}_2\text{S}_4]^{3-}$ eingebaut sind. Schenck hat an sich gegen diese Schlußfolgerung selbst Bedenken, sieht jedoch in den schon erwähnten Untersuchungen von Fromherz eine Stütze seiner Hypothese. Die Fromherzschen Ergebnisse sprechen aber, wie oben dargelegt wurde, gerade dafür, daß es sich bei den Alkalihalogenidphosphoren nicht um den Einbau besonderer Komplexe handelt, sondern daß die Gleichheit der Absorptionsspektren von Lösung und Kristall nur zeigt, daß die Nachbarschaften des Fremdmetallatoms in beiden Fällen die gleichen sind. Wenn nun aber bei einem Verhältnis von Sb_2S_3 :Erdalkalisulfid = 3:2, bei dem also die Menge des Sb_2S_3 diejenige des Erdalkalisulfids sogar übertrifft, stöchiometrische Verbindungen der oben angegebenen Zusammensetzungen entstehen, so müßte erst der Nachweis erbracht werden, daß die Absorptionsspektren dieser Verbindungen mit denjenigen der mit Antimon aktivierte Erd-

alkalisulfidphosphore übereinstimmen. Versuche des Verfassers mit J. Glaßner u. W. Teworte haben ergeben¹⁹⁾, daß das nicht der Fall ist. Schließlich müßten die Schenckschen Komplexverbindungen an sich bereits leuchtfähig sein, sie sind es jedoch nicht.

Nach allem vorstehend Dargelegten kann gesagt werden, daß sich das vom Verfasser vorgeschlagene Bild vom Phosphoreszenzzentrum als mischkristallartigem Einbau des aktivierenden Fremdmetallatoms in das Grundmaterialgitter^{19a)} bisher durchaus bewährt hat. Das ist sehr wichtig, da das Bild von der Struktur des Phosphoreszenzzentrums die Grundlage für den Ausbau der Vorstellungen vom Leuchtmechanismus ist, wie er im Verlauf der letzten Jahre von verschiedenen Seiten versucht wurde. Untersuchungen in dieser Richtung wurden zuerst von T. Muto²⁰⁾ in Angriff genommen, der auf Grund zunächst einfacher Modellvorstellungen eine quantenmechanische Theorie der Phosphorescenz entwickelte. In einer späteren Arbeit hat Muto²¹⁾ sein anfangs benutztes Modell etwas abgewandelt. Ganz ähnliche Bilder vom Leuchtmechanismus entwarfen M. Schön²²⁾, R. P. Johnson²³⁾ und N. Riehl u. M. Schön²⁴⁾. Alle diese Entwürfe gehen aus von der oben dargestellten Lenardschen Vorstellung vom Leuchtmechanismus und kombinieren diese mit der Energiebandtheorie der Kristalle²⁵⁾.

Einem einzelnen Atom kommt eine diskrete Zahl von Energieniveaus (Termen) zu, deren untere vollständig mit Elektronen besetzt sind. Das oberste Niveau ist bei allen Elementaratomen bis auf die Edelgase nur teilweise aufgefüllt. Nach außen folgen weitere unbesetzte Terme. Treten nun n Atome zu einem Kristall zusammen, so wird jeder Term in $2n$ -Terme aufgespalten. Diese $2n$ -Terme liegen so dicht beieinander, daß man es praktisch mit einer kontinuierlichen

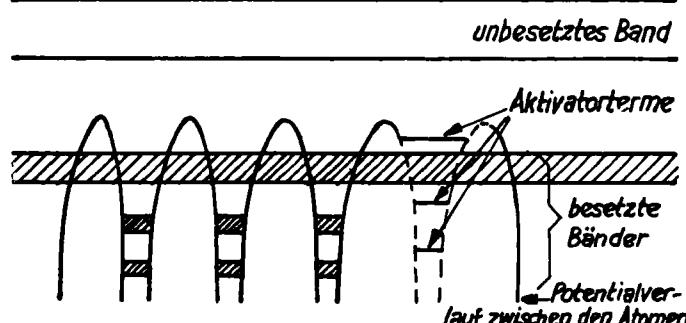


Abb. 7. Modell eines Kristallphosphors (lineares Schema) (nach N. Riehl u. M. Schön).

Folge, mit einem Energieband, zu tun hat. In Abb. 7 ist das lineare Schema der Energiebänder eines Isolatorkristalles wiedergegeben. Wird nun von dem reinen Kristall Licht absorbiert, so wird ein Elektron aus dem obersten besetzten Band in ein unbesetztes Band gehoben. Das kann nicht beliebig geschehen, sondern es besteht eine Auswahlregel: Bei dem Übergang muß der Ausbreitungsvektor nach Richtung und Größe konstant bleiben. Daher kann ein Elektron von einem Term des besetzten Bandes nur in einen ganz bestimmten Term des unbesetzten Bandes gehoben werden. Ist dann der Übertritt erfolgt, so sinkt das Elektron im freien Band von Term zu Term, was der Abgabe von kleinen Energiequanten (Wärme) entspricht, bis es im untersten Term, am untersten Rand des Bandes, angelangt ist. Umgekehrt wird die freie Stelle im besetzten Band von einem Elektron des darüber gelegenen Terms aufgefüllt und die neue freie Stelle wiederum von einem weiteren Elektron, bis die freie Stelle im obersten Term, d. h. also am obersten Rande des Bandes, angelangt ist. Alle diese Vorgänge finden in äußerst kurzen Zeiten statt. Der Übergang des Elektrons vom unteren Rande des freien Bandes in die freie Stelle am oberen Rande des besetzten Bandes unter Emission von Licht kann nicht erfolgen, da der

¹⁷⁾ E. Körner, Diss. Greifswald 1930.

¹⁸⁾ Die mit Silber aktivierte Zinksulfide und Zinkcadmiumsulfide sind heute die am meisten benutzten Leuchtfarben sowohl für die Röntgenlurchleuchtung als auch für das Fernsehen.

¹⁹⁾ Zur Diskussion dieses Gegenstandes vgl. auch H. Seifert, Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. **22**, 361 [1937].

^{19a)} Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. **28**, 171 [1935].

²⁰⁾ Ebenda **32**, 5 [1937].

²¹⁾ Z. techn. Physik **19**, 361 [1938].

²²⁾ J. opt. Soc. America **29**, 387 [1939].

²³⁾ Z. Physik **114**, 682 [1939]; vgl. F. Möglich, diese Ztschr. **53**, 54 [1940].

²⁴⁾ A. Sommerfeld u. H. Bethe, Hdbch. d. Phys. (Geiger u. Scheel) Bd. 24, II, 333.

Ausbreitungsvektor ein verschiedener ist. Vielmehr soll diese Rückkehr des Elektrons nach Ansicht der verschiedenen Autoren erst nach einer gewissen Zeit unter Abgabe seiner Energie in Form von Wärme stattfinden.

Die Verhältnisse werden grundlegend geändert, wenn in den Isolatorkristall ein Aktivatoratom eingebaut wird. Während nun die Terme der übrigen Gitteratome miteinander in resonanzartiger Wechselwirkung stehen, wodurch es zur Ausbildung der Energiebänder kommt, ist dies bezüglich der Terme des Fremdatoms nicht der Fall. Das Aktivatoratom wird also seine Terme im wesentlichen unverändert beibehalten. Dagegen wird angenommen, daß die Aktivatorterme im Gegensatz zu den Termen des besetzten Energiebandes des Grundgitters mit allen Termen des freien Energiebandes kombinieren können. Befindet sich nun im obersten besetzten Term des Aktivatoratoms (im obersten besetzten Störterm) eine freie Stelle, so kann diese freie Stelle durch Übergang eines Elek-

Die Annahme der Existenz von Anlagerungsstellen für die Erklärung des langsam an- und abklingenden An- und Abklingens findet sich auch bereits bei *Muto*. Während jedoch *Riehl* u. *Schön* und auch *Johnson* annehmen, daß die Absorption bei dem voll besetzten obersten Energieband des Grundgitters ansetzt, nimmt *Muto* an, daß durch die Absorption ein Elektron aus dem Aktivatoratom gehoben wird. Seine Bilder für Fluorescenz- und Phosphorescenzprozeß sind in Abb. 10 wiedergegeben.

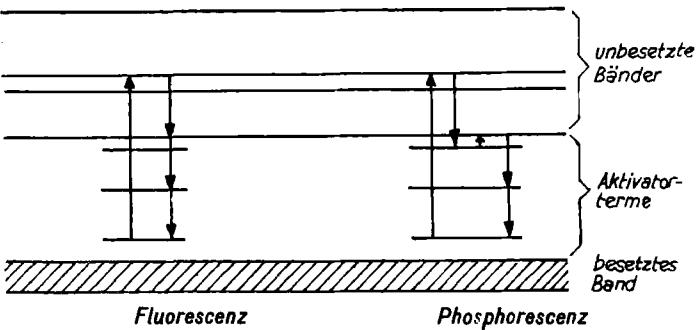


Abb. 10 (nach T. Muto).

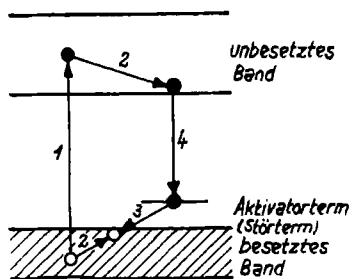


Abb. 8. Fluorescenzprozeß nach N. Riehl u. M. Schön.

trons, das durch einen Absorptionsvorgang in das unbesetzte Band (Leitfähigkeitsband) gehoben wurde, unter Emission von Licht wieder besetzt werden. Für die Entstehung der freien Stelle im obersten Störterm wird angenommen, daß ein Elektron aus dem Störterm in die durch den Absorptionsakt entstandene freie Stelle am obersten Rand des Energiebandes des Grundgitters übergeht. Der Vorgang des schnell an- und abklingenden Leuchtens²⁶⁾ soll sich dementsprechend wie in Abb. 8 dargestellt abspielen.

Nicht zu erklären vermag das Modell den Vorgang des langsam an- und abklingenden Leuchtens, der Phosphorescenz. Hierfür bedarf das Modell einer Vervollständigung. Diese wurde der Theorie der Halbleiter von *A. H. Wilson*²⁷⁾ entnommen. Sie besteht in der Annahme weiterer Terme, sog. Anlagerungsstellen, im Gitter, die dicht unterhalb des unteren Randes des Leitfähigkeitsbandes liegen und metastabil

Wie sich aus dem Vorhergehenden ergibt, weisen die Vorstellungen vom Leuchtmechanismus bereits in bestimmte Richtungen, ohne daß eine volle Übereinstimmung bestände. Bei *Riehl* u. *Schön* wird das Ansetzen der Absorption im Grundgitter besonders betont, u. zw. auf Grund von Experimenten, die *P. M. Wolf* u. *N. Riehl*²⁸⁾ bezüglich des Ökonomiekoeffizienten bei Erregung von Zinksulfidphosphoren durch α - oder UV-Strahlen anstellten. Die Lichtausbeute beträgt bei der α -Strahlenerregung etwa 80 %. Da das α -Teilchen auf seiner Bahn von 30 μ innerhalb des Kristalls keine entsprechende Anzahl von eingelagerten Kupferatomen trifft, schließt *Riehl*²⁹⁾, nicht zu Unrecht, daß eine Energieübertragung über die Zink- und Schwefelatome des Grundgitters herüber erfolgen muß. Bedenklich erscheint dagegen die weitere Schlussfolgerung von *Riehl*, daß die Lumineszenzerregung ganz allgemein nicht an den Kupferatomen stattfände, sondern nur an den Zink- oder Schwefelatomen. Der α -Strahlenbeschluß ist eine so robuste Angelegenheit, daß die Atome in der Nähe der Bahn des α -Teilchens in Mitleidenschaft gezogen werden. Die ausgelösten, energiereichen Elektronen- und elektromagnetischen Strahlen werden in den weiteren Teilen des Grundmaterialgitters wieder absorbiert, lösen neue Strahlungen aus, bis es dann schließlich zur Emission der kleinsten Energiequanten, d. h. der dem Kupferatom entsprechenden Eigenstrahlung, kommt.

Wenn *Riehls* allgemeine Schlussfolgerung richtig wäre, dann müßte auch der Elektronenbeschluß zu einer fast 100 %igen Energieausbeute führen. Das ist aber nicht der Fall³⁰⁾; sie beträgt nur 4—10% je nach der Geschwindigkeit der Primärelektronen. Die Elektronen normaler Geschwindigkeit dringen nur einige Netzebenen tief in den Kristall ein. Sie dringen aber immer tiefer ein, je schneller sie sind, und dementsprechend steigt auch die Lichtausbeute an. Am tiefsten dringen die α -Strahlen in den Kristall ein. Infolgedessen bleibt alles, was an Energie zur Verfügung steht, in dem Kristall gefangen und kann nicht hinaus, bevor eine weitgehende Transformierung in Licht stattgefunden hat.

Riehl bezieht sich dann weiter auf die Lichtausbeute von ZnS-Phosphoren bei Erregung mit UV, insbes. mit der Quecksilberlinie 365 m μ . Diese Linie kann zu etwa 50% in sichtbares Licht transformiert werden. Das ist zutreffend und entspricht auch den Feststellungen *Lenards* an anderen Sulfidphosphoren. Was das aber bedeutet, erkennt man an den Erregungsverteilungen und Absorptionsspektren der Zinksulfidphosphore. Diese wurden z. T. bereits von *B. Gudden* u. *R. Pohl*³¹⁾, ferner neuerdings besonders von *J. H. Gisolf*³²⁾ und im Laboratorium des Verfassers von *J. Glaßner*³³⁾ gemessen. Wenn man das kontinuierliche Wasserstoffspektrum auf verschiedenen Zinksulfidphosphoren entwirft, so ergibt sich das

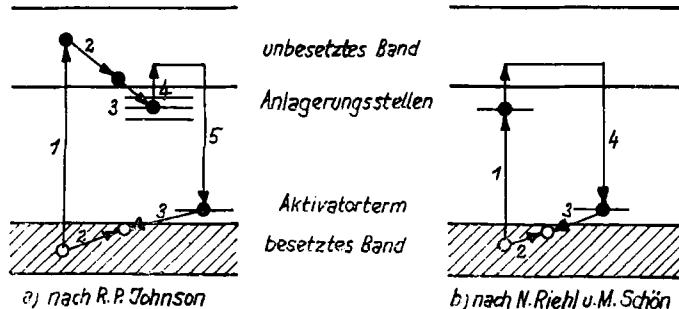


Abb. 9. Phosphorescenzprozeß.

sein sollen (vgl. Abb. 9). In diese Anlagerungsstellen kann das Elektron entweder aus dem Leitfähigkeitsband absinken, oder aber es könnte nach *Riehl* u. *Schön* erlaubt sein, daß ein Elektron durch einen Absorptionsakt unmittelbar aus dem besetzten Band in die Anlagerungsstelle gehoben wird. Aus der Anlagerungsstelle kann das Elektron nicht unmittelbar in die freie Stelle des Störterms zurückkehren. Hierfür muß es durch eine Wärmeschwingung in das Leitfähigkeitsband gehoben werden. Das Elektron hat also in einer Anlagerungsstelle eine Verweilzeit, deren mittlere Dauer bei niedrigen Temperaturen größer ist als bei höheren. Der gesamte Phosphorescenzprozeß soll sich dann nach *R. P. Johnson* und nach *N. Riehl* u. *M. Schön* wie in Abb. 9a bzw. 9b dargestellt abspielen.

²⁶⁾ Von *Riehl* u. *Schön* als „Momentanleuchten“ bezeichnet, doch muß nach *Lenard* zwischen Momentan- und UV-Leuchten unterschieden werden.

²⁷⁾ Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **133**, 458 [1931]; A **134**, 277 [1931]; The Electrical Properties of Semi-Conductors and Insulators, 1934; F. Mögliche, Z. Physik **109**, 503 [1938].

²⁸⁾ Ann. Physik [5] **11**, 108 [1931].

²⁹⁾ Ebenda [5] **29**, 636 [1937].

³⁰⁾ W. Kordatzki, A. Schleede u. F. Schröter, Physik. Z. **27**, 392 [1926]; H. W. Ernst, Ann. Physik [4], **82**, 1051 [1927].

³¹⁾ Z. Physik **17**, 343 [1923].

³²⁾ Physica **6**, 84 [1939].

³³⁾ Nicht veröffentlicht.

in Abb. 11 wiedergegebene Bild. Die Grenze zwischen stärkerem und geringerem Nachleuchten liegt bei etwa 350 m μ . Daraus geht aber hervor, daß, wenn mit 365 m μ angeregt wird, die Absorption nicht mehr im Grundmaterial stattfindet, sondern an den Aktivatoratomen oder an den Atomen ihrer unmittelbaren Nachbarschaft ansetzt. In den Zinksulfidphosphoren ohne besonderen Aktivatorzusatz ist nach Untersuchungen des Verfassers mit B. Bartels³⁴⁾ u. J. Glaßner³⁵⁾ als Zentral-

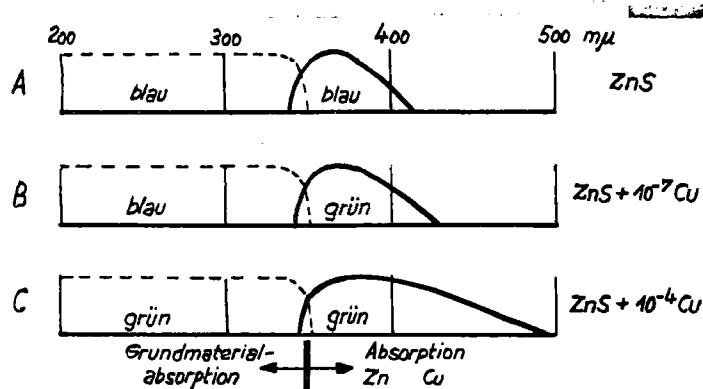


Abb. 11. Erregungsverteilung von ZnS-Phosphoren

— geringes Nachleuchten; — stärkeres Nachleuchten.

atom der Phosphoreszenzzentren Zn anzunehmen. Bei den mit Kupferzusatz hergestellten Phosphoren tritt als Zentralatom noch Cu hinzu, so daß in diesen Fällen immer eine Doppelaktivierung vorliegt. Um sich nun das Zustandekommen der verschiedenen Erregungsverteilungen der Zinksulfidphosphore klarzumachen, betrachtet man am besten einen senkrechten Schnitt durch einen aktivierte Zinksulfidkristall, auf dessen oberer Fläche ein kontinuierliches Spektrum ent-

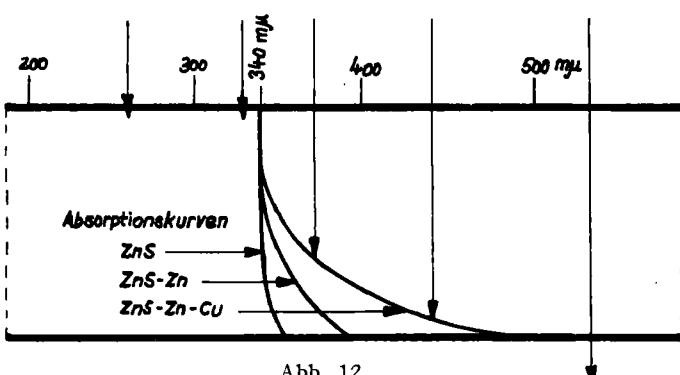


Abb. 12.

Schnitt durch einen Zinksulfidkristall, auf dessen oberer Fläche ein kontinuierliches Spektrum entworfen ist. Die senkrechten Pfeile kennzeichnen die Eindringtiefen der Strahlung.

worfen ist (Abb. 12). Die Pfeile kennzeichnen die Eindringtiefen der verschiedenen Wellenlängen. Da die Zn-Emission bereits die langwelligere Cu-Emission anzuregen vermag, tritt selbst bei so geringen Konzentrationen wie 10^{-7} Cu im Nachleuchten nur die Cu-Emission auf (s. Abb. 11). Im Gebiet unterhalb 350 m μ stehen infolge der Absorption in der obersten Schicht für diese Lichttransformation nicht genügend Cu-Zentren zur Verfügung, so daß bei 10^{-7} Cu noch blaues Leuchten erscheint. Andererseits erscheint es nach diesem Bild auch plausibel, daß die Erregung mit Wellenlängen unterhalb 350 m μ nur geringes Nachleuchten hervorruft. Infolge der Absorption der erregenden Strahlung in einem weit kleineren Zinksulfidvolumen ist die Konzentration der losgelösten Elektronen und damit die Wahrscheinlichkeit der Wiederbesetzung leerer Stellen unter Lichtemission wesentlich größer.

Da die bisher vorliegenden Modellvorstellungen im wesentlichen auf den Beobachtungen an Zinksulfidphosphoren aufgebaut sind, erschien es zweckmäßig, diesen Gegenstand etwas ausführlicher zu behandeln. Aus dem vorstehend Mitgeteilten geht nun eindeutig hervor, daß ein Modell des Leucht-

mechanismus sowohl die Zentren- als auch die Grundmaterialabsorption zu berücksichtigen hat. Um im Sinne der oben beschriebenen Modelle dieses Ziel zu erreichen, gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten:

1. Der Anlagerungsterm im Phosphoreszenzmodell von Riehl u. Schön (Abb. 9) ist ein Aktivatorterm (Johnson macht für die Anlagerungsterme die Lockerstellen, Spalte, Risse usw. verantwortlich). Dadurch würde nicht nur der Forderung Genüge getan, daß die Absorption langwelliger ist als die Grundmaterialabsorption, sondern auch der Forderung, daß die Absorption nur dann auftritt, wenn Zentren vorhanden sind. Wenn so das Phosphoreszenzmodell von Riehl u. Schön für die langwellige Erregung (für den Lenardschen Dauerprozeß) ein brauchbares Bild vermittelt, könnte das Phosphoreszenzmodell von Johnson (Abb. 9) zusammen mit dem Fluoreszenzmodell von Riehl u. Schön (Abb. 8) zur Deutung der kurzweligen Erregung (Lenards UV-Prozeß) herangezogen werden. Man könnte sich denken, daß bei gewöhnlicher Temperatur beide Mechanismen nebeneinander verlaufen. Beim unteren Momentanzustand bleiben die Anlagerungsstellen des Johnson-Modells besetzt, beim oberen Momentanzustand findet keine Anlagerung statt, so daß in beiden Fällen nur der temperaturunempfindliche Fluoreszenzmechanismus von Riehl u. Schön übrigbleibt.

2. Die langwellige Absorption setzt nicht am Grundmaterialband an, sondern am Aktivatorterm oder dem benachbarten deformierten Grundmaterialterm (deformierte Schwefelzelle). In diesem Fall brauchte der Anlagerungsterm kein Aktivatorterm zu sein. Beim Ansetzen der Absorption am deformierten Grundmaterialterm könnte das Stokessche Gesetz noch erfüllt werden, da der Deformationsterm zwar höher als der Grundmaterialterm, aber niedriger als der Aktivatorterm liegen kann. Beim Ansetzen der Absorption am Aktivatorterm macht die Erfüllung des Stokesschen Gesetzes dagegen Schwierigkeiten, wenn man nicht mit *Muto* weitere besetzte Aktivatorzwischenzustände annehmen will. Absorption und Emission würden dann etwa derjenigen im Gebiet der Röntgenstrahlen entsprechen.

Schlecht einbauen läßt sich in die bisherigen Modellvorstellungen die Lenardsche Momentanerregung. Diese erstreckt sich, wie eingangs dargelegt, über die Dauererregungsverteilung hinaus.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Arbeiten der letzten Jahre beachtliche Fortschritte auf dem Wege zur Deutung des Leuchtmechanismus der Kristallphosphore gebracht haben, daß es jedoch noch ausgedehnter, besonders experimenteller Arbeit bedarf, um zu einer befriedigenden Theorie von Fluoreszenz und Phosphoreszenz zu gelangen.

Zum Schluß möchte sich der Verfasser noch gegen die Abgrenzung des Begriffs „Kristallphosphore“ wenden. Riehl u. Schön verstehen unter Kristallphosphoren die Gruppe der Sulfidleuchtstoffe, insbes. der Zinksulfid- und Zinkcadmiumsulfidphosphore, wahrscheinlich jedoch mit Ausnahme der mit Mangan aktivierte. Sie rechnen ferner dazu das Zinkoxyd, die Silicate, Wolframate und Molybdate. Dagegen rechnen sie die mit Schwermetallen aktivierte Alkalihalogenide nicht zu den Kristallphosphoren. Ebenso werden die mit seltenen Erden aktivierte Phosphore ausgenommen. Zu den mit Schwermetallen aktivierte Alkalihalogenidphosphoren ist zu sagen, daß deren Absorptionen zwar wesentlich kurzwelliger sind, daß aber die charakteristische Schwermetallabsorption genau wie bei den Sulfidphosphoren der Grundmaterialabsorption vorgelagert ist. Als wichtigstes Unterscheidungsmerkmal betrachten Riehl u. Schön den Abklingverlauf. Bezuglich dieses Abklingverlaufs stützen sie sich wiederum auf den Zinksulfidkupferphosphor und Messungen der Abhängigkeit der Anfangsintensität des Nachleuchtens von der Größe der anregenden Lichtsumme bei kurzzeitiger Anregung von V. Antonow-Romanowsky³⁶⁾. Nach dem oben Dargelegten sind nun aber im kupferaktivierte Zinksulfidphosphor zwei verschiedene Zentrensorten (Zn und Cu) vorhanden, so daß den Antonow-Romanowskyschen Ergebnissen kein allzu großer Wert beizumessen ist³⁷⁾. Nach Ansicht des Verfassers sollte man als „Kristallphosphore“ alle kristallisierten, anorganischen, leuchtfähigen Substanzen bezeichnen.

Eingelegt. 6. Mai 1940. [A. 57.]

³⁴⁾ Diss., Leipzig 1935.

³⁵⁾ Diss., T. H. Berlin 1938.

³⁶⁾ C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. Ser. A. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. R. Ser. A.] 1934, Tl. 97.

³⁷⁾ Über den Au- und Abklingverlauf erfolgt in Kürze eine Mitteilung in Z. Physik.