

119. Arthur Schleede und Tien-Huan Tsao: Über die Ursache des Nachleuchtens von Calciumwolframat.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 31. Januar 1929.)

Das Calciumwolframat gehört zu den wichtigsten Luminophoren. Da es durch Röntgen-Strahlen zu blauer Fluorescenz angeregt werden kann, so hat es praktische Bedeutung für die Herstellung von Röntgen-Verstärkungsfolien. Die Röntgen-Strahlen wirken nämlich nur relativ wenig auf die photographische Schicht ein. Wesentlich stärker ist die Wirkung blauen, violetten und ultravioletten Lichts. Man legt daher zur Abkürzung der Expositionszeiten auf die photographische Schicht (oder bei doppelt begossenen Filmen auf beide Schichten) eine Verstärkungsfolie, die aus einem unter der Einwirkung von Röntgen-Strahlen blau-violett fluorescierenden Luminophor hergestellt ist. In dieser Wirkung wird das Calciumwolframat bisher von keinem anderen Luminophor erreicht¹⁾. Von den übrigen Wolframaten ist besonders das Cadmiumwolframat durch eine starke Röntgen-Erregbarkeit ausgezeichnet. Aber das ausgestrahlte Licht ist mehr gelbgrün und daher nicht für Verstärkungszwecke geeignet²⁾.

Bezüglich der älteren Untersuchungen über das luminescenz-fähige Calciumwolframat ist folgendes zu erwähnen: Die Luminescenz-Fähigkeit des Calciumwolframats (des natürlich vorkommenden Scheelits und des synthetischen Materials) wurde von Arnold³⁾ bei der Untersuchung einer größeren Reihe von Körpern auf ihre Röntgen-Erregbarkeit entdeckt. Frühere Versuche von Winkelmann und Straubel⁴⁾, die Wirksamkeit der Röntgen-Strahlen auf die photographische Platte durch die Fluorescenz des Flußspats zu steigern, veranlaßten Arnold, auch das Calciumwolframat auf seine Wirkung zu untersuchen. Er erhielt jedoch keine Verstärkung, woraus hervorgeht, daß die ihm zur Verfügung stehenden Präparate offenbar nur geringe Fluorescenz zeigten. Als Leuchtschirm (zur okularen Beobachtung) wurde das Calciumwolframat zuerst von Edison⁵⁾ benutzt. Bei einer umfassenden Untersuchung der ultravioletten Fluorescenz verschiedener Substanzen nahm dann Schuhknecht⁶⁾ auch das Röntgen- und das Kathoden-Luminescenzspektrum eines Scheelits auf. Schließlich ist noch eine Mitteilung von Endell⁷⁾ zu erwähnen, die sich mit der Luminescenz verschiedener Wolframate und Molybdate unter dem Einfluß von Röntgen- und Radium-Strahlen beschäftigt.

¹⁾ Das blau fluorescierende Zinksulfid (mit etwa $\frac{1}{20000}$ Ag) ist bei weicher, unfiltrierter Röntgen-Strahlung wirksamer als Calciumwolframat, bei harter Röntgen-Strahlung dagegen weniger wirksam.

²⁾ Das Cadmiumwolframat entspricht daher in seiner Wirksamkeit dem Bariumplatinocyanür und dem Zinksilicat (Willemit) und findet wegen der gelbgrünen, in der Nähe des Reizmaximums des Auges gelegenen Strahlung Verwendung zur Herstellung von Röntgen-Schirmen zur unmittelbaren okularen Beobachtung (Ruberti und Nemirovski, *Compt. rend. Acad. Sciences* **169**, 233 [1919]). Das blaue Licht des Calciumwolframats ist zu weit vom Reizmaximum des Auges entfernt und daher zur okularen Beobachtung nicht geeignet.

³⁾ Arnold, *Ann. Phys.* **61**, 314 [1897] und Dissertat. Erlangen.

⁴⁾ Winkelmann und Straubel, *Ann. Phys.* **59**, 324 [1896].

⁵⁾ Edison, *Elektr. Eng.* **21**.

⁶⁾ Schuhknecht, Dissertat., Leipzig 1905.

⁷⁾ Endell, Sprechsaal **44**.

Während sich nun die vorstehend erwähnten Untersuchungen lediglich mit der Feststellung der Luminescenz-Erscheinung selbst befassen, sucht de Rhoden⁸⁾ nach ihrer Ursache. Von Urbain war gefunden worden, daß die Luminescenz des Flußspats auf geringe Verunreinigungen durch seltene Erden zurückzuführen ist. De Rhoden untersuchte nun sieben Scheelite verschiedener Herkunft auf ihr Luminescenzspektrum und glaubt, daraus auf die Anwesenheit von seltenen Erden schließen zu können, ohne jedoch diesen Gegenstand weiter zu verfolgen.

In neuerer Zeit sind über den Calciumwolframat-Luminophor Veröffentlichungen erschienen von S. E. Sheppard⁹⁾, F. Riemer¹⁰⁾, E. Tiede und A. Schleede¹¹⁾, sowie von K. Becker und H. Becker-Rose¹²⁾. Danach ergibt sich folgendes Bild:

1. Zur Darstellung fällt man das Calciumwolframat nach Riemer am besten aus einer Wolframat-Lösung (Alkali- oder Ammoniumwolframat) mit Hilfe von Calcium-Lösung (Chlorid oder Nitrat) und glüht darauf bei einer Temperatur von etwa 1000⁰ 13). Durch die Untersuchung von Tiede und Schleede hat sich auf Grund röntgenographischer Aufnahmen erweisen lassen, daß das zunächst ausgefällte Wolframat trotz seiner körnigen, gut filtrierbaren Struktur amorph ist. Das Wolframat muß durch den Glühprozeß (oder auch Altern durch mehrere Jahre) zunächst in den kristallinen Zustand übergeführt werden, um Luminescenz-Fähigkeit zu erlangen. Das Calciumwolframat verhält sich in dieser Beziehung also vollkommen analog den Erdalkali-Phosphoren.

2. Wenn man für die Auställung des Calciumwolframats vom käuflichen Alkali- oder Ammoniumwolframat (reinst) ausgeht, so zeigt das Endprodukt zumeist Nachleuchten. Dieses ist schädlich, wenn es sich um die Verwendung des Wolframats für Verstärkungszwecke handelt.

Das Nachleuchten wird nach Sheppard durch reduzierende Verunreinigungen bewirkt, wodurch Suboxyd (z. B. WO₂) oder noch wahrscheinlicher kolloidales Wolfram (wie in den Wolframbronzen) entsteht. In zwei Patent-Anmeldungen beansprucht Sheppard Zusätze von Vanadat¹⁴⁾ und Molybdat¹⁵⁾ in Konzentrationen bis zu 3% zur Verhinderung des unerwünschten Nachleuchtens.

Nach Riemer läßt sich die Phosphorescenz dadurch beseitigen, daß man das Wolframat auf folgendem Wege reinigt: Frisch gefällte Wolframsäure (WO₃, H₂O) wird in 25-proz. Ammoniak gelöst. Aus der Lösung wird Ammoniumparawolframat, 5(NH₄)₂WO₄, 7WO₃, 11H₂O, auskristallisiert. Das Krystallmehl wird in konz. HNO₃ (mit etwa 1% konz. HCl)

⁸⁾ de Rhoden, Ann. Chim. Phys. **3**, 338 [1915].

⁹⁾ S. E. Sheppard, The illuminating Engineer **1917**, 178.

¹⁰⁾ F. Riemer, Dissertat., Berlin 1920, auf Veranlassung von E. Tiede.

¹¹⁾ E. Tiede und A. Schleede, Ztschr. Elektrochem. **29**, 304 [1923].

¹²⁾ K. Becker und H. Becker-Rose, Ztschr. Physik **29**, 343 [1924].

¹³⁾ Andere Verfahren gelangen auf trockenem Wege zum Calciumwolframat: Michel (A. **81**, 243) schmilzt einen Gew.-Tl. Natriumwolframat, Na₂WO₄, mit 1.5 Tln. CaCl₂ und 2 Tln. NaCl; Manross (A. **82**, 348) schmilzt Na₂WO₄ mit einem Überschuß von CaCl₂. Die Schmelzen greifen naturgemäß das Tiegelmaterial stark an, so daß das Endprodukt verunreinigt wird. Riemer (l. c.) glüht CaCO₃ zusammen mit WO₃, gelangt jedoch dabei zu ungleichmäßigen Produkten.

¹⁴⁾ Amer. Patent 1 002 593.

¹⁵⁾ Amer. Patent 1 602 594.

geworfen und so wieder in Wolframsäure übergeführt. Durch die örtlich gebundene (topochemische) Reaktion scheidet sich die Wolframsäure in grobkörniger, gut filtrierbarer Form ab. Darauf wurde die Wolframsäure in Ammoniak gelöst. Diese Operation, Auflösung in Ammoniak, Ausfällung der Wolframsäure wurde etwa 5-mal wiederholt, und schließlich wurde aus der ammoniakalischen Lösung das Calciumwolframat mit Hilfe von reiner Calciumnitrat-Lösung ausgefällt. Die Anwendung des gleichen Reinigungsweges auf Natriumwolframat führte nicht zum Ziel; das resultierende Calciumwolframat zeigte Nachleuchten. Riemer schließt daraus, daß es unbedingt notwendig ist, bei der Präparation Alkaliverbindungen auszuschließen. Nach K. Becker und H. Becker-Rose kann man die Nachleucht-Fähigkeit des Calciumwolframats durch langdauernde Einwirkung von Röntgen-Strahlen erhöhen.

3. Die Fluorescenz-Fähigkeit des Calciumwolframats wird durch die Reinigungsprozesse nicht vermindert, so daß es zweifelhaft erscheint, ob sie — in Analogie zu den Sulfid-Phosphoren — auf geringfügige Verunreinigungen zurückzuführen oder der reinen Verbindung zuzuschreiben ist.

Aus dieser Übersicht (1–3) geht hervor, daß bisher weder die Ursache für das Nachleuchten des Calciumwolframats, noch die Ursache für die Fluorescenz geklärt ist. Die nachfolgend beschriebene Untersuchung führte zu einer Aufklärung des Nachleuchtens¹⁶).

Beschreibung der Versuche.

Das Ausgangsmaterial für die vorliegende Untersuchung bildeten technische Wolframsäure und Ammoniumwolframat. Die Ausgangsmaterialien wurden zunächst durch abwechselnde Behandlung mit konz. Salzsäure (Königswasser) und reiner Natronlauge oder Ammoniak vorgereinigt. Darauf wurden die verschiedensten analytischen Methoden zur Reinheitsprüfung in Anwendung gebracht. Diese Methoden sind in einer ausgezeichneten Monographie von R. B. Moore¹⁷) und in einer Abhandlung von K. Agte, H. Becker-Rose, G. Heyne¹⁸) zusammengestellt.

Die Analysen ergaben, daß nach der vorbereitenden Reinigung Verunreinigungen in chemisch nachweisbaren Mengen kaum noch aufzufinden waren. Es konnten nur geringe Spuren von Molybdän colorimetrisch durch die Sulfid-Reaktion erfaßt werden.

Proben von den durch die Vorreinigung gewonnenen Ausgangsmaterialien wurden durch Fällung mit reiner Calciumchlorid-Lösung¹⁹) in Calciumwolframat übergeführt und bei 1000⁰ geglüht. Die Röntgen-Fluorescenz erwies sich etwa gleich stark mit derjenigen der besten im Handel befindlichen Verstärkungsfolien. Das Nachleuchten war teils vorhanden, teils nicht. Die Ursache ließ sich jedoch auf Grund der Vorreinigung und der Analyse nicht ohne weiteres erkennen. Ein nicht nachleuchtendes Produkt war über Ammoniumwolframat erhalten worden. Doch ließ sich erweisen,

¹⁶) Eine Untersuchung über die Ursache der Fluorescenz ist zur Zeit noch in Gang.

¹⁷) R. B. Moore, Die chemische Analyse seltener technischer Metalle (Übersetzt von H. Eckstein), Leipzig 1927.

¹⁸) K. Agte, H. Becker-Rose, G. Heyne, Ztschr. angew. Chem. 38, 1121 [1925].

¹⁹) In üblicher Weise gereinigt: Oxydation in alkalischer Lösung (Chlorkalk) zur Entfernung des Eisens, Elektrolyse zur Entfernung des Kupfers.

daß die in der Riemerschen Arbeit betonte Abwesenheit von Alkali nicht allein entscheidend ist.

Dies ergab sich aus den beiden nachfolgenden Versuchen:

1. Das Ammoniumwolframat, das nicht nachleuchtende Produkte ergeben hatte, wurde durch Salzsäure²⁰⁾ in WO_3 , H_2O übergeführt, mit reinster, aus Alkohol umkrystallisierter NaOH gelöst und darauf mit CaCl_2 gefällt. Es entstand nach dem Glühen ein ebenfalls nicht nachleuchtendes Produkt.

2. Aus Natriumwolframat, das zu nachleuchtenden Produkten führte, wurde WO_3 , H_2O gefällt, mit reinstem Ammoniak gelöst und mit CaCl_2 gefällt. Es entstand wieder ein nachleuchtendes Produkt.

Mit einem zu nachleuchtenden Präparaten führenden Produkt wurde die Sheppardsche Angabe nachgeprüft, nach der sich das Nachleuchten durch Zusatz von Molybdän vermeiden lassen soll. Zu diesem Zweck wurde zunächst Calciummolybdat hergestellt aus Ammoniummolybdat (zur Analyse) und Calciumchlorid. Das Calciummolybdat ist in Wasser ziemlich löslich. Es wurden nun gleiche Mengen gefällten (nicht geglühten) Calciumwolframats mit steigenden Mengen Calciummolybdat-Lösungen ($1/24000$ bis $3/100$) versetzt, getrocknet und geglüht. Das Nachleuchten ist von $1/100$ -Molybdat an verschwunden, aber die Fluoreszenz ist auch wesentlich verschlechtert.

Es wurde nunmehr zu systematischen Reinigungs-Versuchen übergegangen:

1. Fällung aus sehr verdünnter Lösung durch Zusammentropfen einer Ammoniumwolframat- und einer Calciumchlorid-Lösung (1400 g Ammoniumwolframat, gelöst in 1100 ccm NH_3 -Lsg. und 56 l H_2O , 1300 g CaCl_2 , 6 H_2O , gelöst in 56 l H_2O). Nach dem Glühen einer Probe ließ die Fluoreszenz keinen merklichen Unterschied, die Phosphoreszenz eine ganz kleine Abnahme erkennen.

2. Ein Teil des aus (1) erhaltenen Calciumwolframats wurde einer abwechselnden Behandlung mit reinster Salzsäure und reinster Natronlauge unterzogen. Es wurde zunächst in Wolframsäure übergeführt, darauf in Natriumwolframat, anschließend wieder in Wolframsäure usw. Nachdem diese Operation mehrfach wiederholt worden war, wurde wiederum Calciumwolframat ausgefällt und geglüht. Fluoreszenz und Phosphoreszenz hatten durch diese Operation keine Änderung erfahren.

3. Dasselbe Resultat ergab sich auch, wenn an Stelle von Natronlauge mit Ammoniak gearbeitet wurde. Dieses Verfahren entsprach dem Riemerschen mit dem Unterschied, daß Riemer zwischendurch das Ammoniumwolframat immer wieder auskrystallisierte. Es wurde hieraus geschlossen, daß offenbar der Krystallisationsprozeß das Wesentliche bei dem Riemerschen Reinigungsverfahren war.

4. Es wurden daraufhin Krystallisations-Versuche zunächst von Natriumwolframat vorgenommen. Das Natriumwolframat ist dem Ammoniumwolframat gegenüber durch eine wesentlich größere Löslichkeit ausgezeichnet. Das Umkrystallisieren läßt sich dadurch leichter handhaben. Es wurde mehrfach wiederholt, wobei die übrigbleibende Mutterlauge jedesmal verworfen wurde. Nach dem Ausfällen mit Calciumchlorid-Lösung und Glühen ergaben sich jedoch wiederum nachleuchtende Produkte.

²⁰⁾ Selbst dargestellt aus reinem NaCl und reiner konz. H_2SO_4 (nur bis NaHSO_4).

5. Einen Erfolg brachte das Umkrystallisieren des Ammoniumwolframat, indem die Lösung durch Eindampfen eingengt wurde. Es krystallisiert dabei das Ammoniumparawolframat aus. Die Untersuchung der verschiedenen Krystallisationen zeigte nach der Überführung in Calciumwolframat, daß bereits die erste Krystallisation (unter Belassung einer genügenden Menge Mutterlauge) hinreichend ist, um das Nachleuchten fast vollständig verschwinden zu lassen. Daraus geht also hervor, daß es zur Verhinderung des Nachleuchtens des Calciumwolframat nicht notwendig ist, nach Riemer abwechselnd Ammoniumwolframat zu krystallisieren und Wolframsäure auszufällen, oder nach Sheppard Molybdänsalze (die in ausreichenden Konzentrationen bereits fluorescenz-verniedernd wirken) zuzusetzen, sondern daß das Umkrystallisieren des Ammoniumwolframat für sich vollkommen hinreichend ist, um diesen Effekt zu erzielen. Es erwies sich, daß es dabei ganz gleichgültig war, von welchem Ausgangsmaterial ausgegangen wurde. Daß im übrigen Alkaliverbindungen für das Hervorrufen des Nachleuchtens nicht entscheidend sind, ließ sich nochmals dadurch bestätigen, daß etwas umkrystallisiertes Ammoniumwolframat zunächst mit reinster Salzsäure in Wolframsäure, dann in Lithium-, Natrium-, Kaliumwolframat und schließlich in Calciumwolframat übergeführt wurde. Alle geglühten Calciumwolframate waren nachleucht-frei, gleichgültig über welches Alkaliwolframat gearbeitet wurde. Die Fluorescenz-Effekte unterschieden sich nicht merklich.

Aus den vorstehenden Versuchen mußte geschlossen werden, daß die phosphorescenz-bedingende Verunreinigung in der Mutterlauge enthalten sein mußte. Einige analytische Tastversuche ließen jedoch nichts erkennen. Es wurde daher die Mutterlauge zunächst zur Trockne eingedampft, zu WO_3 verglüht und darauf im Wasserstoffstrom zu metallischem Wolfram reduziert. Von diesem Produkt wurde dann eine Röntgen-Spektralanalyse gemacht²¹⁾. Es wurde mit Hilfe zweier übereinander angebrachter Krystalle gleichzeitig das Gebiet um Wolfram und Molybdän aufgenommen. Die Aufnahmen ließen neben dem W-L-Spektrum schwache Andeutungen von As-K α und Mo-K α erkennen. Da die Nachweis-Grenze der Röntgen-Spektralanalyse bei etwa 1⁰/₁₀₀ liegt, so folgte aus den Aufnahmen, daß in der Mutterlauge des auskrystallisierten Calciumwolframat eine Anreicherung des Ammoniummolybdats und Ammoniumarseniats auf diese Konzentration stattgefunden hatte.

Die Einflüsse dieser Verunreinigungen wurden dann auf synthetischem Wege festgestellt, indem das umkrystallisierte Ammoniumwolframat in Ammoniak gelöst wurde, mit steigenden Mengen Ammoniumarseniat versetzt und mit Calciumchlorid-Lösung gefällt. Bei dieser Versuchsreihe kamen auf ein Äquivalent Ammoniumwolframat²²⁾ folgende Äquivalente Ammoniumarseniat: $\frac{1}{24000}$, $\frac{1}{8100}$, $\frac{1}{2700}$, $\frac{1}{900}$, $\frac{1}{300}$, $\frac{1}{100}$, $\frac{3}{100}$.

Die verschiedenen, mit diesen Lösungen erhaltenen Präparate hatten alle gute Fluorescenz-Fähigkeit und bereits beim kleinsten Arseniat-Gehalt auch Phosphorescenz-Fähigkeit. Das Calciumwolframat, das nach Zusatz

²¹⁾ Für die Ausführung der Röntgen-Spektralanalyse sind die Verfasser Hrn. Dr. O. Berg, Siemensstadt, zu großem Dank verpflichtet.

²²⁾ Berechnung der Konzentration durch Eindampfen einer abgemessenen Probe, Eindampfen zur Trockne und Verglühen zu WO_3 .

von 3% Ammoniumarseniat gewonnen wurde, zeigte wieder eine Verminderung der Phosphoreszenz²³⁾.

Eine gleiche Versuchsreihe (wie oben beschrieben) wurde mit Ammoniummolybdat angesetzt. Die Zusätze rufen im Gegensatz zum Arsen kein Nachleuchten hervor, die Fluoreszenz-Effekte dagegen werden beeinflusst. Es hat danach den Anschein, als wenn zunächst bis etwa $\frac{1}{2700}$ eine geringe Verstärkung der Fluoreszenz, von da an jedoch eine starke Schwächung bewirkt würde.

Ebenso wie durch Arseniat läßt sich auch durch Hinzugabe von Antimoniat vor der Fällung Phosphoreszenz-Fähigkeit erreichen.

Bemerkung zur Phosphoreszenz-Theorie.

Die Feststellung der phosphoreszenz-erregenden Wirkung des Arseniats ist für die Theorie der Phosphoreszenz von besonderem Interesse. Während bei der Klasse der Sulfid-Phosphore die Phosphoreszenz an den teilweisen Ersatz des Kations durch ein Fremdkation (z. B. Ersatz des Ca⁺⁺ in CaS durch B⁺⁺⁺) bewirkt wird, handelt es sich im Fall des Calciumwolframats anscheinend um einen Ersatz des Anions WO₄^{''} durch das Anion AsO₄^{'''} (oder SbO₄^{'''}), d. h. durch ein fremdes Anion. Das verwandte Anion MoO₄^{''} dagegen ruft kein Nachleuchten hervor. Es steht dies in Analogie zu der Tatsache, daß Cd^{''} im ZnS-Phosphor oder Ba^{''} im SrS-Phosphor keine Phosphoreszenz bewirkt²⁴⁾.

Zusammenfassung.

Das Nachleuchten des aus technischen Ausgangsmaterialien hergestellten Calciumwolframats konnte in den untersuchten Fällen auf Arsen-Verunreinigungen zurückgeführt werden. Zur Reinigung des Ausgangsmaterials ist das Umkrystallisieren von Ammoniumwolframat geeignet.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind die Verfasser für die Unterstützung mit apparativen Hilfsmitteln zu großem Dank verpflichtet.

²³⁾ Die Feststellung, daß das Nachleuchten des aus technischem Material herstellbaren Calciumwolframats durch Arseniat bedingt wird, gab auch die Erklärung für eine bei Vorversuchen gemachte Beobachtung, daß die Behandlung von Ammoniumwolframat (das nachleucht-freie Produkte ergab) mit nicht besonders vorgereinigter Salzsäure zu nachleuchtendem Calciumwolframat führte. Die an sich als „rein“ bezeichnete Salzsäure war offenbar arsen-haltig.

²⁴⁾ vergl. A. Schleede, Naturwiss. 14, 586 [1926].