

Werk

Label: ReviewSingle

Autor: Becker, A.

Ort: Braunschweig

Jahr: 1906

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0021 | LOG_0040

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte

über die

Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Naturwissenschaften.

XXI. Jahrg.

25. Januar 1906.

Nr. 4.

P. Lenard und V. Klatt: Über die Erdalkaliphosphore. (Annalen der Physik 1904, F. 4, Bd. XV, 225—282, 425—484 und 633—672.)

Obwohl das Studium der merkwürdigen Erscheinungen der Phosphoreszenz seit langer Zeit einen besonderen Reiz bot, blieben doch bis vor kurzem für ein tieferes Verständnis derselben noch sehr wesentliche Fragen unbeantwortet. Hier mußte in konsequenter Weise von klar und eindeutig definiertem Material ausgegangen und die fortlaufende Beobachtung unter beständiger und völliger Beherrschung aller einzelnen Versuchsbedingungen ausgeführt werden. Dies geschah in ausgedehntem Maße in der vorliegenden umfangreichen Arbeit, in welcher die Resultate eines jahrelangen, an frühere Untersuchungen (Wied. Ann. 38, S. 90, Rdsch. IV, 1889, 576) angeknüpften Studiums von etwa 800 phosphoreszierenden Präparaten niedergelegt sind. Der Beobachtung lagen hierbei von vornherein nur Substanzen von genau bekannter chemischer Konstitution zugrunde, in denen jede Spur einer Verunreinigung auf das mögliche Mindestmaß herabgedrückt war. Für das Erzielen eines die Erscheinungen zusammenfassenden Überblicks war außerdem neben der einfachen okularen Beobachtung die spektrale Zerlegung der Emission und die gesonderte Betrachtung der einzelnen Teile derselben unbedingt erforderlich, da es sich bei der großen Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, die auch an ganz reinen Substanzen zu beobachten waren, zunächst als ganz unmöglich erwies, charakteristisches Verhalten für die einzelnen Elemente herauszufinden.

Zunächst bestätigt sich weiterhin die frühere Erkenntnis, daß die an Erdalkalisulfidpräparaten bekannte Phosphoreszenz gebunden ist an das Vorhandensein dreier wesentlicher Bestandteile, welche sind: 1. das Erdalkalisulfid selber, 2. geringe Spuren eines gewissen wirksamen Metalls, 3. ein schmelzbarer Zusatz.

Als wirksame Metalle finden sich neben den früher bekannten Kupfer, Mangan und Wismut noch Blei, Silber, Zink, Nickel, Antimon. Als schmelzbare Zusätze ist eine Reihe von meist Kalium-, Natrium- oder Lithiumsalzen vorteilhaft. Daß aber neben der angegebenen chemischen Zusammensetzung auch die physikalische oder molekulare Struktur in Betracht kommt, zeigt sich darin, daß die Phosphoreszenzfähigkeit nur in der Glühhitze, niemals auf kaltem

oder nassem Wege zu erreichen ist, und daß Druck sie zerstört.

Ein in der angegebenen Weise zusammengesetzter Körper, er wird kurz „Phosphor“ genannt, zeigt beim Beleuchten eine im allgemeinen mit den Bedingungen wechselnde Phosphoreszenzfarbe, die sich bei spektraler Zerlegung in mehrere Banden auflöst, welche für jeden einzelnen Phosphor nun höchst charakteristisch sind, indem alle Beeinflussung der Phosphoreszenzen nur in relativer Änderung der Intensität und Dauer der einzelnen Banden besteht, während ihre Lage im Spektrum dabei völlig unverändert bleibt, die ausschließlich durch die Art des Metalls und des Erdalkalisulfids gegeben ist.

In diesem Sinne zeigt sich der Einfluß des schmelzbaren Zusatzes beispielsweise darin, daß jeder Zusatz gewisse Banden verstärkt und andere zurücktreten läßt, ohne eine Verschiebung derselben hervorzubringen. Dabei wird die Gesamtfarbe des Phosphoreszenzlichtes oder die Farbennuance sich ändern können; sie wird aber doch immer aus denselben bestimmten Emissionsbanden zusammengesetzt bleiben. Daneben erfährt die Dauer des Leuchtens jeder Bande eine besondere Veränderung. Intensität und Dauer jeder Bande sind aber unabhängig von einander variabel, so daß durch einen gewissen Zusatz die Intensität einer Bande vermehrt, ihre Dauer aber vermindert werden kann, oder umgekehrt. Chemisch ähnliche Zusätze wirken meist gleich, so alle Sauerstoffsalze des Natriums unter einander, desgleichen des Lithiums, des Kaliums. Chloride wirken anders als die Sauerstoffsalze, wieder anders die Fluoride, und zwar ist bei den Sauerstoffsalzen mehr die Basis bestimmend, bei den Haloidsalzen mehr das Haloid. In sehr feiner Verteilung beigemischt, wirkt der Zusatz schon in sehr geringen Mengen; volle Wirkung desselben wird von etwa 0,015 oder im allerhöchsten Falle von 0,1 Teilen, bezogen auf ein Gewichtsteil vorpräpariertes Sulfid, hervorgebracht; diese Mengenverhältnisse sind auch von der Menge vorhandenen Metalls abhängig derart, daß um so mehr Zusatz erforderlich ist, je größer der Prozentsatz des Metalls. Während noch größere Zusatzmengen ungünstig sind, verhalten sich Erdalkalisulfide ohne jeden Zusatz überhaupt nicht wie Phosphore oder doch nur in so geringem Grade wie solche, als es bei dem unvermeidlichen Mitwirken ungewollter Zusätze und der großen Empfindlichkeit für sehr geringe Zusatz-

mengen erwartet werden muß. Diese Wirkung der Zusätze, die Banden erst zur Entwicklung zu bringen, ist sichtbar begleitet von einem Einfluß auf die molekulare Struktur der Phosphore; der Zusatz läßt die von dem unschmelzbaren metallhaltigen Sulfid gebildete pulverige, lockere Masse zusammenhaften, so daß sich das Volumen verkleinert. Das Wesentliche dieser Wirkung scheint Annäherung der Atome des wirksamen Metalls, bzw. der Moleküle von dessen Sulfid an die Moleküle des Erdalkalisulfids zu sein, durch welche Annäherung erst das Zusammenwirken beider möglich wird, wie es in Gestalt der Emissionsbanden zutage tritt.

Diese Banden werden, wie schon oben erwähnt, hinsichtlich ihrer Zahl und Lage im Spektrum gleichzeitig und ausschließlich vom Metall und Sulfid bestimmt. Über den Zusammenhang im einzelnen kann jedoch bis jetzt noch sehr wenig ausgesagt werden, da es zwar Analogien gibt zwischen Banden desselben Metalles in den drei Erdalkalisulfiden und zwischen Banden verschiedener Metalle im selben Sulfid, welche Analogien aber nicht sehr einfacher Art sind, so daß sie bei der gegenwärtigen Kenntnis keiner exakten Fassung fähig sind. Sehr wahrscheinlich ist es allerdings, daß die Phosphoreszenzen den Metallatomen und nicht den Erdalkalisulfiden zuzuschreiben sein werden, da völlig metallfreie Präparate niemals deutliches Leuchten zeigen und da das Erdalkalisulfid ohne Beeinträchtigung und ohne Abänderung der Phosphoreszenzfähigkeit eines Phosphors in sehr weitgehendem Maße ersetzbar ist durch anderes Material. Der Zugehörigkeit der Phosphoreszenzen zu den Metallatomen würde auch entsprechen, daß chemisch ähnliche Metalle analoge Phosphoreszenzbanden besitzen. Zugleich zeigt sich aber auch, daß die Gegenwart einer gewissen, wenn auch nur geringen Menge von Schwefel in Gestalt von Sulfid für das Erscheinen der Banden unerlässlich ist, was darauf hinweist, daß das Sulfidmolekül mitbeteiligt sei an den Bestimmungsstücken der Schwingungsdauern der Emission. Eine solche Beteiligung würde nur den Molekülen des Zusatzes völlig abzusprechen sein.

Während nach vorstehendem die Lage der Banden bei gegebenem Sulfid nur von der Art des Metalles bestimmt wird, vermag die Metallmenge zwar nicht die Dauer, wohl aber die Intensität jeder Bande in den weitesten Grenzen zu beeinflussen. Überall steigt die Phosphoreszenzhelligkeit mit zunehmendem Metallgehalt zuerst sehr schnell an, so daß bei Mengen, die meist unter 0,0001 liegen, schon nahe maximale Helligkeit erreicht ist; das dann noch folgende Ansteigen der Metallmenge führt zu einem oft sehr weiten Bereich nahe konstanter Intensität, nach dessen Durchschreitung Abfall bis zu schließlich gänzlichem Nichtleuchten eintritt. Dieser Abfall ist bei manchen Metallen sehr rapid; bei anderen ist er mehr allmählich, so daß das Doppelte und Dreifache der bestwirkenden Metallmenge ertragen wird, ohne daß die Phosphoreszenz ganz zurücktritt. Ebenso erfolgt der Anstieg der Helligkeit bei verschiedenen

Metallen in verschiedener Weise. Bemerkenswert ist bei beidem, daß verschiedene Banden desselben Metalls sich in Hinsicht der Metallmenge, deren sie zu ihrer vollen Entwicklung bedürfen, ein verschiedenes Verhalten und also gegenseitige Unabhängigkeit zeigen. Die Kenntnis der großen Empfindlichkeit der Erscheinungen für den Gehalt der Phosphore an Metall würde eine Methode geben, die geringsten Spuren eines Metalls, besonders wenn dieselben in Erdalkali- oder Alkaliverbindungen enthalten sind, mit Hilfe der Phosphoreszenzbeobachtung noch nachzuweisen, wenn die chemischen und spektralanalytischen Hilfsmittel schon versagen.

Die bisher mitgeteilten Resultate sind von den Herren Lenard und Klatt erhalten worden bei Beleuchtung ihrer Präparate mit konzentriertem Sonnenlicht oder mit dem durch das Woodsche Ultravioletfilter hindurchgegangenen Licht einer Kohlebogenlampe und bei spektraler Zerlegung der Emission nach der Exposition mit Hilfe eines kleinen Spektroskopes mit geringer Dispersion. Zu neuen wichtigen Resultaten führte im weiteren Verlauf der Untersuchungen die Benutzung eines von einem Quarzprisma entworfenen Spektrums als erregendes Licht, von dem das flächenhaft ausgebreitete Präparat während einer bestimmten Zeit beleuchtet wurde. Die durch Vergleich mit einem in das gleiche Spektroskop hineingeworfenen Spektrum einer Normallichtquelle gemessene Intensität der Spektralpartien der Phosphoremission zeigte sich dabei in einfachem Zusammenhang mit der Länge der erregenden Lichtwellen. Jede Bande kann unabhängig von einer anderen nur durch eine ganz bestimmte, spektral scharf begrenzte Lichtsorte erregt werden derart, daß Licht von anderer Wellenlänge als diese niemals die betreffende Bande erregen kann; jede Bande besitzt, wie die Herren Lenard und Klatt sich ausdrücken, ihre besondere Erregungsverteilung, die von der Art des Zusatzes in keiner Weise beeinflusst wird, und die für alle wesentlichen Phosphore in einer Tafel dargestellt ist. Im Gebiete der sichtbaren und ultravioletten Wellen bis 0,0002 mm Länge finden sich im allgemeinen mehrere Maxima und Minima der Erregung für jede Bande; nur bei wenigen Banden reicht die Erregung weit ins sichtbare Gebiet hinein. Dabei wird niemals die Stokesche Regel verletzt, daß die Wellen des erregten Lichtes stets länger seien als die des erregenden Lichtes. Oft kommen beide einander zwar sehr nahe, manchmal berühren sie sich, niemals greifen sie aber über einander.

Nachdem auf diese Weise die Abhängigkeit der Phosphoreszenzerscheinungen von der Zusammensetzung der Phosphore und der Art des erregenden Lichtes gegeben war, blieb noch die Frage nach der Art und der Dauer des Abklingens zu untersuchen. Für die endgültige Lösung dieser Frage machte sich die gleichzeitige Behandlung eines weiteren Problems notwendig, welches den Einfluß der Temperatur auf die Erscheinungen zum Ausdruck bringt, da sich zeigte, daß die Dauer der einzelnen Banden sehr

wesentlich von der Temperatur bedingt ist. Die Untersuchung wurde zu diesem Zweck unter Beibehaltung der früheren optischen Anordnung für das Studium der Emission mit Benutzung des Ultraviolettfilters an fünf Temperaturstufen — 180°C , — 45°C , + 17°C , + 200°C und + 400°C durchgeführt. Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Die verschiedenen Farben, welche ein und derselbe Phosphor bei verschiedenen Temperaturen zeigt, sind alle aus denselben bestimmten Emissionsbanden zusammengesetzt, welche dem im Phosphor wirksamen Metall eigen sind und deren jede in ihrer besonderen Weise von der Temperatur beeinflusst wird. Dieser Einfluß der Temperatur besteht, ebenso wie der früher für die Zusätze gefundene, in einer Abänderung der Intensität und der Dauer des Leuchtens. Beide sind wieder für jede Bande unabhängig von einander variabel, indem Temperaturerhöhung die Intensität einer Bande vermehren und gleichzeitig ihre Dauer vermindern kann, oder umgekehrt.

Jede Bande kann hinsichtlich ihrer Dauer drei verschiedene Zustände annehmen, deren jeder an ein bestimmtes, für die betreffende Bande festliegendes Temperaturbereich gebunden ist. Im ersten Zustande, welcher „unterer Momentanzustand“ oder „Kältezustand“ genannt wird, laufen bei erregender Belichtung zwei die Bande betreffende Prozesse gleichzeitig im betreffenden Phosphor ab, nämlich erstens schnell an- und abklingendes Leuchten der Bande, und zweitens eine mit der Dauer und der Intensität der Belichtung asymptotisch anwachsende Aufspeicherung von Erregung. Diese Aufspeicherung ist hierbei von außerordentlicher Vollkommenheit, d. h. sie bleibt für sehr lange Zeit im Phosphor erhalten, ohne zum Leuchten der Bande verbraucht zu werden. Beide genannten Prozesse, der momentane Leuchtprozeß und die Aufspeicherung, werden zwar durch dieselben erregenden Lichtwellen von bestimmter Länge betätigt, verlaufen aber unabhängig von einander; einer derselben kann auch zurücktreten bis zum Fehlen. Fehlt der erste Prozeß, so bleibt die Bande im Kältezustande völlig unsichtbar, und erst nachträgliche Überführung in den zweiten Zustand, durch Erhöhung der Temperatur, macht die erfolgte Aufspeicherung sichtbar dadurch, daß sie dann dem Verbrauch zum Leuchten der Bande verfällt.

Im zweiten Zustande, welcher „Dauerzustand“ heißt, wird gleichzeitig sowohl Erregung aufgespeichert als auch solche zum Leuchten der Bande verbraucht. Die Aufspeicherung ist aber von geringerer Vollkommenheit als im ersten Zustande, da der Verbrauch sofort mit dem Eintritt der Erregung beginnt. Sichtbar wird bei erregender Belichtung allmähliches Anklingen der Bande, entsprechend einer asymptotisch mit der Dauer und Intensität der Belichtung steigenden Aufspeicherung, nach Schluß der Belichtung ebenso allmähliches Abklingen der Bande, entsprechend dem allmählichen Verbrauch noch aufgespeichert gebliebener Erregung.

Im dritten Zustande oder „oberen Momentan-“ oder „Hitzezustande“ findet Aufspeicherung nicht mehr statt, und es bleibt für die Beobachtung nur noch schnell an- und abklingendes Aufleuchten übrig. Das Bereich dieses Zustandes endet bei der oberen Grenztemperatur der betreffenden Bande, wo deren Erregbarkeit durch Licht aufhört. Dieselbe liegt bei manchen Banden nahe der Rotglut, bei vielen weit darunter; die niedrigsten Temperaturgrenzen finden sich z. B. bei den Baryumphosphoren, besonders des Bleis und Wismuts, deren Leuchten schon in der Gegend von + 100°C aufhört. Eine untere Temperaturgrenze der Phosphoreszenzfähigkeit hat sich dagegen niemals gezeigt; die tiefste Temperatur, — 180°C , unterscheidet sich in bezug auf die Wirksamkeit der Erdalkaliphosphore im allgemeinen in nichts von jeder anderen unter der oberen Grenze gelegenen Temperatur.

Damit ist in großen Zügen ein Überblick gegeben über die umfassenden Ergebnisse der mitgeteilten Arbeit, deren besondere Wichtigkeit in der Festsetzung des charakteristischen Verhaltens der Emissionsbanden des erregten Phosphoreszenzlichtes liegen dürfte, da alle beobachteten Erscheinungen erst durch ihre Zurückführung auf bestimmte, feste Eigenschaften dieser Banden dem Verständnis nahe gebracht werden. Wie ersichtlich wurde, sind diese Eigenschaften aller Banden durchweg sehr einfacher Art, dies besonders auch deshalb, weil alle verschiedenen das Leuchten beeinflussenden Faktoren unabhängig von einander auf jede Bande wirken. So hat jede Bande ihre bestimmte Lage im Spektrum; zugleich entsprechen ihr bestimmte andere Wellenlängen, welche erregend auf sie wirken; für jede Bande gibt es bestimmte Zusätze, welche sie verstärken, und schließlich ist jede fähig, drei verschiedene Zustände anzunehmen, deren jeder an ein bestimmtes, für die betreffende Bande festliegendes Temperaturbereich gebunden ist.

Zum Schluß wäre noch einzugehen auf die Vorstellungen, welche sich die Herren Lenard und Klatt über die Art der Lichtemission der Banden gebildet haben, die allerdings wegen der Kompliziertheit des ganzen Erscheinungsgebietes nur als erster Versuch betrachtet werden müssen. Ein Phosphor wäre danach als ein Komplex verschiedener Sorten von Emissionszentren anzusehen; für jede Bande eine Sorte, deren Zentren unabhängig von den anderen funktionieren. Jedes dieser Zentren müßte die besonderen Eigenschwingungsdauern der Absorption und der Emission besitzen, welche der betreffenden Bande zugehören. Als wesentliche Bestandteile der Zentren wären Atome des Metalles, des Erdalkalis und Schwefels anzusehen, und die anderen Faktoren wie Zusätze, Glüh Temperatur könnten für die Art der Bindung oder Gruppierung der Bestandteile bestimmend sein und dadurch die Schwingungsmöglichkeiten derselben begrenzen. In bezug auf die Unveränderlichkeit der Schwingungsdauer, sofern sie Zugehörigkeit zum Metallatom besitzt, würden Phosphoreszenz-