

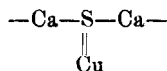
8. *Über die Phosphoreszenz von Selen-
verbindungen;
von W. E. Pauli.*

Das Nachleuchten der unter dem Namen Phosphore bekannten Sulfide von Ca, Sr und Ba wird bekanntlich verursacht durch den Zusatz von einem Schwermetall, wie Cu, Bi, Mn, Zn usw. Lenard und Klatt haben gezeigt, daß zur Bildung eines phosphoreszenzfähigen Molekülkomplexes die Verkettung der Atome nötig ist: Erdalkali, Schwefel und Schwermetall (z. B. Ca, S, Cu). Die Rolle, welche diese drei Atomsorten bei dem Phosphoreszenzvorgang spielen, ist folgende: Das Schwermetallatom liefert den lichtelektrisch empfindlichen Bestandteil. Das Schwefelatom scheint nach den bisherigen Untersuchungen die Aufspeicherung der eingestrahnten Energie zu besorgen. Man stellt sich vor¹⁾, daß das von dem Schwermetallatom ausgeschleuderte Elektron in der Nähe oder an dem Schwefelatom festgehalten wird. Das Atom des Erdalkalis schließlich scheint eine weniger wichtige Rolle bei dem Leuchtprozeß zu spielen.²⁾ Hierauf deutet schon der Umstand hin, daß wir im Zinksulfid einen Körper besitzen, der bei Zusatz von sehr wenig Schwermetall (Mn oder Cu) die Fähigkeit hat, sehr schön nachzuleuchten. Hier ist das Atom des Erdalkalis schon ersetzt durch ein anderes Atom, nämlich durch Zink. Es erweckt den Anschein, als ob das Erdalkaliatom nur dazu nötig sei, den Schwefel zu binden, so daß kein

1) Vgl. P. Lenard, *Über Lichtemission und deren Erregung*, Heidelberger Akad. 1909.

2) Der als Bindemittel verwandte Zusatz eines leicht schmelzbaren Salzes (wie Na_2SO_4) hat keine wesentliche Bedeutung für das phosphoreszenzfähige Molekül. Es kann denn auch, wie ich schon gezeigt habe (W. E. Pauli, *Ann. d. Phys.* **34**, p. 739. 1911) durch ein anderes Sulfid ein Erdalkali ersetzt werden (z. B. SrS bei einem Ca-Phosphor).

eigentliches Sulfid des Schwermetalls beim Glühen des Präparates entstehen kann. Zusammen mit dem Schwefel muß dann das Erdalkalium auf jeden Fall ein Medium ergeben, das — wie der Schwefel allein — eine hohe Isolationsfähigkeit besitzt; in ihm ist das Schwermetallatom als Oszillator angelagert. Man sieht, daß die beiden wichtigsten Atomsorten des phosphoreszenzfähigen Komplexes



entschieden das Schwermetallatom und das Schwefelatom sind; beide sind unerläßlich, während das Atom des Erdalkalis unter Umständen entbehrlich ist.

Es war mir deshalb die Frage interessant, ob das Schwefelatom überhaupt einzig in seiner Art ist, d. h. ob es durch kein anderes ihm nahestehendes Atom ersetzbar ist. Versuche, die schon seit längerer Zeit¹⁾ mit Selen von mir unternommen worden waren, schienen mir indes nicht einwandfrei genug, da es mir nicht gelang, schwefelfreies Selen zu erhalten. Erst durch das Entgegenkommen der Firma Kahlbaum-Berlin war es mir möglich, die nachfolgend mitgeteilten Versuche mit reinem Selen auszuführen.

Diese Versuche haben ergeben, daß das Selen sehr wohl die Stelle des Schwefels einnehmen kann.^{2) 3)} Man erhält bei

1) Die hier mitgeteilten Versuche erstrecken sich über drei Jahre.

2) Von anderer Seite ist zwar behauptet worden, dem CaSe fehle im Gegensatz zu CaS die Fähigkeit, zu phosphoreszieren, vgl. O. Dammer, Handb. d. anorg. Chem. 1. p. 706. 1892.

3) Nach Abschluß meiner Versuche gelangte mir eine Mitteilung von E. Becquerel zu Gesicht, nach welcher dieser auch schon versucht hat, den Schwefel durch Cyan und Selen zu ersetzen (vgl. E. Becquerel, Ann. de chim. et phys. 55. p. 54. 1859). Er gibt aber über seine Herstellungsversuche keine näheren Angaben, sondern beschränkt sich darauf zu sagen, daß Selen mit Sr zusammen eine grün phosphoreszierende Masse ergeben habe und fährt fort: „Si l'on pouvait disposer d'une certaine quantité de sélénium, on obtiendrait sans doute des matières phosphorescentes analogues aux sulfures.“

Es ist selbstverständlich, daß diese Versuche nicht beweiskräftig sein können, da sie zu einer Zeit gemacht sind, wo man noch nicht die ausschlaggebende Rolle der geringen Schwermetallzusätze kannte. Im

geeigneter Darstellung Präparate, die gut nachleuchten, wenn auch nicht in der Intensität, mit der die Schwefelphosphore nachleuchten. Ist die Herstellung von Phosphoren nach Lenard und Klatt schon mit einiger Mühe verbunden, so sind diese Präparate noch weit empfindlicher gegen die verschiedenen variablen Faktoren bei der Herstellung, so vor allem gegen die Glühtemperatur, Glühdauer, Abschluß gegen Luft und Erhaltungsgeschwindigkeit im Tiegel.

Die nachfolgend mitgeteilten Untersuchungen sind nicht in der Absicht gemacht worden, sämtliche Eigenschaften aller Banden erschöpfend festzustellen, sondern sie hatten nur den Zweck, zu entscheiden, ob und in welcher Weise sich die neuen Präparate von den Schwefelphosphoren unterscheiden.¹⁾

Obwohl ca. 150 Präparationsversuche gemacht wurden, so gelang es mir doch nur, die Selenphosphore von CaBi, SrCu, SrBi, SrPb, BaPb, BaCu herzustellen. Auffallend war es mir, daß manche Schwermetalle, die in den Schwefelphosphoren so intensive Banden entwickeln, trotz aller Bemühungen kein Nachleuchten im Selenpräparat zeigen wollten, daß ferner dasselbe Schwermetall nicht in allen drei Selenverbindungen (Ca, Sr, Ba) Phosphoreszenz hervorrufen kann. So gelang es z. B. nicht, herzustellen: CaCuSe und BaCuSe, wohl aber SrCuSe, ferner nicht BaBiSe, wohl aber CaBiSe und SrBiSe. Die zuletzt erwähnte Tatsache findet sich übrigens auch bei den Schwefelpräparaten. So ergeben z. B.

	in CaS	SrS	BaS
Mn	Phosphoreszenz	Phosphoreszenz	keine Ph.
Ni	"	"	" "
Sb	"	keine Ph.	" "
Zn	keine Ph.	Phosphoreszenz	" "
Ag	Phosphoreszenz	"	" "

übrigen stehen die Versuche von E. Becquerel mit meinen in Widerspruch, denn reines SrSe leuchtet nur ganz unwesentlich in keiner definierbaren Farbe. Offenbar hatte E. Becquerel damals eine starke Verengung durch Kupfer.

1) Mit eingehenderen Untersuchungen über die Selenpräparate ist zurzeit Hr. Kittelmann im hiesigen Institut beschäftigt.

Allgemeine Präparationsangaben.

Es ist selbstverständlich, daß zu allen Selenphosphoren als leicht schmelzbare Zusätze nur solche verwendet werden dürfen, die das Atom S nicht enthalten, ausgeschlossen sind daher Na_2SO_4 , Li_2SO_4 usw. Durch eine recht geringe Menge Na_2SO_4 als Zusatz wird schon die gewöhnliche Bande des betr. Metalles im Schwefelphosphor auch im Selenpräparat hervorgebracht. So ergab schon 0,03 g Na_2SO_4 als Zusatz zu 2 g CaSe mit Bi die blaue Wismutbande des Schwefelpräparates.

Einige Umständlichkeit machte es, daß bei gewöhnlicher Glühtemperatur ein Auskleiden des Tiegels mit Platin (zur Vermeidung von Verunreinigung durch die Tiegelwand) nicht mehr möglich ist, weil das Selenpräparat das Platin zu stark angreift. Ich habe dann versucht, die Tiegelwand mit dem Carbonat des betreffenden Erdalkalis auszukleiden. Das hatte aber auch keinen Erfolg, weil das Selen sehr bald während des Glühens auch in die äußere Schicht geht und eine eventuelle Verunreinigung durch die Tiegelwand doch erfolgt. Am einfachsten fand ich folgendes Verfahren: Das fertig gemischte Präparat wird nach Anfeuchten mit reinem Alkohol in die Form eines Seegerkegels gepreßt und so in den Glüh-tiegel gesetzt. Nach dem Glühen wird dann die Basis der Pyramide abgeschlagen und nur der Teil verwandt, der frei im Tiegel saß.

Glühtemperatur und -Dauer.

Für günstig habe ich gefunden, wenn die Glühtemperatur im allgemeinen 10 Min. nicht überschreitet und wenn möglichst schnell zu der Temperatur gegangen wird, die das Präparat nötig hat. Das Treffen der Glühtemperatur scheint mir der wichtigste Punkt bei der Herstellung zu sein; ich habe mir durch Probieren geholfen, wie auch bei den Schwefelpräparaten. Als ein typisches Beispiel dafür, wie abhängig das Gelingen der Präparate von der Temperatur ist, kann SrBiSe gelten; bei einer ganz bestimmten, ziemlich hohen Temperatur tritt die intensive gelbe Bande auf, die aber leicht wieder verschwindet bei zu hoher oder zu langer Glut (jedenfalls deshalb, weil dann zuviel Selen verdampft ist). Diese Empfind-

lichkeit ist so groß, daß ich nie völlig homogene Präparate erhalten konnte. — Stets ist nötig, die Präparate im Tiegel erkalten zu lassen und dann sofort einzuschmelzen, da sie an der Luft sehr rasch verderben.

Auffallend ist die lebhaftige Eigenfärbung der gelungenen Präparate, die stets der Farbe des Nachleuchtens ähnlich ist.

Beispiele.

Präparat	Eigenfärbung	Nachleuchten
SrCuSe	grüngrau	grünblau
CaBiSe	gelb	orange
SrBiSe	gelb	zitronengelb
SrPbSe	graublau	hellblau

Man könnte bei den vorliegenden Präparaten die Frage aufwerfen: Ist das Nachleuchten nicht doch etwa auf Spuren von Schwefel im Selen zurückzuführen? Wenn auch das Selen chemisch als schwefelfrei zu bezeichnen ist, so könnten doch vielleicht Mengen, die chemisch nicht mehr nachweisbar sind (ebenso wie der letzte Rest von Cu im gereinigten Sulfid) das Nachleuchten verursachen. Gegen diese Annahme sprechen meines Erachtens folgende Gründe:

1. Die spektrale Lage der Banden im Selenpräparat ist durchaus verschieden von derjenigen, die im Sulfid beobachtet wird.

2. Die entsprechende Bande des Schwermetalles (im Sulfid) ist gleichzeitig mit der Selenbande nicht vorhanden. Sie tritt dagegen sofort auf, wenn als leicht schmelzbarer Zusatz auch nur eine geringe Menge eines Salzes von einer Schwefelverbindung genommen wird.

3. Die Temperatureigenschaften der Banden im Selenpräparat sind verschieden von denen desselben Metalles im Sulfid.

4. Dasselbe Schwermetall müßte, falls der Schwefelrest im Selen die Ursache des Leuchtens wäre, in allen denjenigen Selenverbindungen der Erdalkalien Leuchten hervorbringen, bei welchen dasselbe Metall in den Schwefelphosphoren Nachleuchten verursachen kann. Das ist aber nicht der Fall; z. B.

es ist mir nicht gelungen, Nachleuchten hervorzurufen im CaCuSe , BaBiSe usw.

Ca-Selenphosphore;

Herstellung des reinen Calciumselen: Reines CaCO_3 wurde zu CaO geglüht und gleiche Gewichtsmengen von Se und CaO innig gemischt und darauf im Porzellantiegel mit Platinfolie ausgekleidet, geglüht. (Da die hierzu nötige Glüh-temperatur eine ziemlich niedrige ist, so kann Platin verwendet werden.) 10 Min. Glühdauer bei mäßiger Rotglut genügen. Das reine Calciumselen ist fast rein weiß, färbt sich indes sehr rasch an der Luft rosa bis braun; es ist daher sofort einzuschmelzen. Calciumselen leuchtet nicht nach, ebenso leuchtet CaSe mit einem Zusatz ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) zusammen geglüht nur sehr schwach in keiner ausgesprochenen Farbe nach. Die Herstellung der Selenphosphore ist im übrigen ganz so wie die der Schwefelpräparate. Es ist nur nötig, sofort nach der Herstellung das Präparat einzuschmelzen. Manche Präparate verderben an der Luft trotz aller Vorsicht so rasch, daß das eingeschmolzene Präparat schon an manchen Stellen nicht mehr leuchtet.

Bei den Schwefelphosphoren gelingt die Präparation von Ca-Phosphoren sehr leicht (Bariumphosphore sind wesentlich empfindlicher). Bei den Selenphosphoren ist mir nur ein Ca-Präparat gelungen, nämlich CaBi .

Zusammensetzung.

2 g CaSe ; 0,0003 g Bi ; 0,08 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. 12 Min. geglüht, Nachleuchten orange. Das Präparat gelingt auch mit weniger Zusatz an $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Sr-Se-Phosphore:

SrSe ist frisch geglüht hellrosa, wird aber rasch an der Luft braungelb. Es wurden die gleichen Gewichtsmengen SrCO_3 und Se zusammen geglüht; 10 Min. genügen.

Reines SrSe leuchtet fast nicht nach. Mit Zusatz von Li_3PO_4 war ein schwach grünliches Leuchten zu bemerken.

Die Herstellung der SrSe-Präparate ist von den drei Erdalkalien die einfachste.

SrSeCu:

2 g SrSe; 0,07 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; 0,02 g Li_3PO_4 ; 0,00018 g Cu.
10 Min. geglüht. Nachleuchten blaugrün.

SrSeBi:

2 g SrSe; 0,1 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; 0,0004 g Bi. 8 Min. geglüht.
Gelbes Nachleuchten.

SrSePb:

2 g SrSe; 0,1 g Li_3PO_4 ; 0,00028 g Pb. 12 Min. geglüht.
Verdirbt außerordentlich rasch an der Luft. Nachleuchten himmelblau.

BaSe-Phosphore:

BaSe wird ebenso wie CaSe und SrSe hergestellt; es ist hellbraun gefärbt.

BaSePb:

2 g BaS; 0,09 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; 0,0009 g Pb. 8 Min. geglüht.
Rotes Nachleuchten, das sehr schnell abklingt.

BaSeCu:

2 g BaSe; 0,04 g CaFe_2 ; 0,00025 g Cu. 6 Min. geglüht.
Leuchtet nur momentan gelbgrün.

Die Barium-Selen-Phosphore müssen im Vakuum aufbewahrt werden, da die selbst eingeschmolzenen Präparate nach 8 Tagen völlig verdorben sind.

Ausmessung der Bandenmaxima.

Die Ermittlung der Maxima der Banden geschah mit dem Spektralapparat; die Präparate wurden mit dem Lenardschen Funkenphosphoreskop erregt. Es ergab sich:

CaSeBi:

Orange Bande: $\lambda = 610 \mu\mu$.

SrCuS:

Blaue Bande: $\lambda = 470 \mu\mu$, grüne Bande: $\lambda = 540 \mu\mu$.

SrBiSe:

Gelbe Bande: $\lambda = 585 \mu\mu$.

SrPbSe:

Blaue Bande: $\lambda = 475 \mu\mu$.

BaSePb:

Rote Bande: $\lambda = \text{ca. } 620 \mu\mu$ (schlecht zu bestimmen wegen geringer Intensität).

BaSeCu:

Gelbgrüne Bande: $\lambda = \text{ca. } 550 \mu\mu$.

Die Frage, ob die Beziehung

$$\frac{\lambda}{\sqrt{D}} = \text{const.}$$

für analoge Banden in den drei Erdalkalien auch hier besteht, mußte offen bleiben wegen der geringen Zahl von beobachteten Präparaten. Auch wurde einstweilen von einer Bezeichnung der Banden Abstand genommen aus dem gleichen Grunde.

Verhalten der Banden bei hohen und tiefen Temperaturen.

Die Präparate wurden untersucht bei sechs verschiedenen Temperaturen; nämlich bei -180° , -78° (Mischung von fester Kohlensäure mit Äther), $+15^\circ$, $+100^\circ$, $+200^\circ$, $+250^\circ$.

Für das Verhalten der einzelnen Banden ergab sich folgendes:

CaSeBi:

Orange Bande: bei -180° im unteren Momentanzustand, Nachleuchten fast Null. Bei -78° helles Nachleuchten, anscheinend Maximum. Bei $+15^\circ$ schwächer, bei $+100^\circ$ verschwunden.

SrSeCu:

Grüne Bande: bei -180° im unteren Momentanzustand, bei -78° Dauer, ebenso bei $+15^\circ$ und $+100^\circ$; bei $+200^\circ$ verschwunden. — Blaue Bande: Dauer bei -180° , schwach bei -78° , bei $+15^\circ$ fast momentan, bei $+100^\circ$ verschwunden.

SrBiSe:

Gelbe Bande: Momentan bei -180° , ebenso bei -78° . Dauer bei $+15^{\circ}$, Maximum bei $+100^{\circ}$, bei 250° verschwunden.

SrSePb:

Blaue Bande: Dauer bei -180° , schwächer bei -78° . Fast momentan bei $+15^{\circ}$.

BaSePb:

Rote Bande: schwaches Nachleuchten bei -180° , Maximum bei -78° .

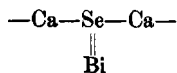
BaSeCu:

Gelbgrüne Bande: Dauerzustand unterhalb -180° , bei -180° nur schwaches Nachleuchten, dagegen stark momentan bei $+15^{\circ}$.

Man sieht, daß alle Banden der Selenpräparate eine auffallend niedrige Temperaturgrenze des Nachleuchtens besitzen; im allgemeinen genügen schon $+100^{\circ}$, um die Banden in den oberen Momentanzustand zu versetzen. Dagegen leuchten fast alle in der Kälte gut nach; bei den Bariumpräparaten scheint der Dauerzustand bei manchen Phosphoren so niedrig zu liegen, daß er bei -180° noch nicht erreicht ist. Diese Präparate fluoreszieren daher bei Zimmertemperatur sehr hell, das Abklingen ist aber fast momentan.

Nach allem bis jetzt Bekannten ähneln die Selenpräparate am meisten den Barium-Schwefel-Phosphoren. Wie diese besitzen sie eine niedrige obere Temperaturgrenze für den Dauerzustand der Banden; ebenso zeigen sie wie die Bariumphosphore eine lebhaftige Eigenfärbung. Sie sind wie die Bariumphosphore sehr empfindlich gegen Temperatureinflüsse und gegen Luftabschluß.

Bemerkenswert ist die Bandenarmut der Selenpräparate; nur *SrSeCu* zeigte deutlich zwei getrennte Banden mit verschiedenen Temperatureigenschaften. Stellen wir uns nach dem Vorgehen von Lenard¹⁾ die Atomverkettung eines phosphoreszenzfarbigen Moleküls so vor:



1) P. Lenard, Heidelberger Akad. 1909.

so muß man annehmen, daß das Selenatom nicht geeignet ist, eine oder mehrere Schwermetallatome in verschiedenwertiger Bindung an sich zu halten.

Bei der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der Selenpräparate ergab sich, daß dieselbe wesentlich größer ist, als die der Schwefelphosphore. Es war leider nicht möglich, einen zahlenmäßigen Vergleich der Leitfähigkeiten beider Phosphore zu erhalten, da die Selenpräparate sich so stark an der Luft verändern, daß auch ihre Leitfähigkeit in jedem Augenblick eine andere ist. Doch läßt sich näherungsweise sagen, daß die Isolationsfähigkeit der Schwefelphosphore ca. 20 mal größer ist als die der Selenpräparate. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß die Selenphosphore mit den Barium-Schwefelphosphoren die niedrige obere Temperaturgrenze für den Dauerzustand der Banden gemeinsam haben. Nun sind aber die Bariumphosphore ausgezeichnete Isolatoren; das ist ein Fingerzeig dafür, daß die gewöhnliche elektrische Leitfähigkeit der Präparate ohne Einfluß auf die Abtrennung des lichtelektrischen Elektrons vom Schwefel (Selen)-Atom ist.

Die Schnelligkeit der Rückkehr und damit die Fähigkeit des Nachleuchtens scheint also demnach — wie Lenard in seiner neusten Arbeit annimmt — von der Atomgruppierung (Nähewirkung) und der Wärmebewegung des Schwefel-(Selen)-Atoms abzuhängen.

Man könnte vermuten, daß ein phosphoreszierendes Präparat, das Selen als wesentlichen Bestandteil enthält, auch die Eigentümlichkeit des Selens besitzt, bei Belichtung seinen Widerstand zu ändern. Versuche, die in dieser Richtung unternommen wurden, ergaben aber nicht diesen Effekt.

Dagegen zeigen sich die Selenphosphore, ebenso wie die Schwefelpräparate, empfindlich gegen die auslöschende Wirkung der ultraroten Strahlen, wenn auch nicht in dem Maße wie diese. Am empfindlichsten sind die Strontiumpräparate, sehr wenig reagiert dagegen CaSeBi .

Zusammenfassend kann man nach den bisher vorliegenden Tatsachen sagen:

Es ist möglich, das Schwefelatom im phosphoreszenzfähigen Molekül durch das Selenatom zu ersetzen; die Selenphosphore zeigen im allgemeinen dieselben Eigenschaften wie

die Schwefelphosphore. Sie unterscheiden sich aber von ihnen:

1. Durch eine durchweg geringere Isolationsfähigkeit.
2. Durch eine geringere Anzahl von sichtbaren Banden, die dem betreffenden Schwermetall zukommen, als es bei den Schwefelphosphoren der Fall ist.
3. Durch eine auffällig niedrige obere Temperaturgrenze des Nachleuchtens.

Jena, Physik. Institut der Universität.

(Eingegangen 11. Mai 1912.)
