

# ANNALEN DER PHYSIK.

## VIERTE FOLGE. BAND 65.

### 1. *Über die Zinksulfidphosphore; von Rudolf Tomaschek.*

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.)

Einer vollkommenen Beherrschung der Phosphoreszenzerscheinungen des Zinksulfids stellte sich bei den recht zahlreichen hierüber schon veröffentlichten Untersuchungen der Umstand entgegen, daß zu den Versuchen bisher fast ausschließlich käufliche Präparate verwendet wurden, über deren Zusammensetzung, Metallgehalt, Bereitungsweise u. a. man nur auf Vermutungen angewiesen war und die daher bei einiger Vorsicht wohl geeignet waren, die einzelnen Banden und ihre Eigenschaften erforschen zu lassen, wie dies von Hrn. Lenard<sup>1)</sup> getan worden ist, die jedoch zu einer exakten Bearbeitung des Gebietes, wie sie bei den Erdalkaliphosphoren mit Hilfe der von Lenard ausgearbeiteten Methoden erfolgt ist, nicht ausreichen. Ein Fortschritt ist hier nur möglich, wenn es gelingt, wohldefinierte Zinksulfidphosphore in gut wiederholbarer Weise leicht herzustellen.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, zunächst unter Verbesserung der früheren Methoden<sup>2)</sup> einen einfachen, sicher wirksamen Weg zur Herstellung anzugeben. Danach konnte auch zuverlässig der Einfluß der einzelnen Präparationsfaktoren untersucht werden, wodurch die Darstellung gut definierter, auch für quantitative Untersuchungen brauchbarer Zinksulfid-

1) P. Lenard, „Über Lichtemission und deren Erregung“. Heidelberg. Akad. 1909, A, 3. S. 11; Ann. d. Phys. 31. S. 652. 1910; vgl. ferner namentlich „Über Ausleuchtung und Tilgung III“. Heidelberg. Akad. 1918, A, 8. S. 56 ff.

2) T. Sidot, Compt. rend. 63. S. 188. 1866; A. Verneuil, Compt. rend. 107. S. 1101. 1888; Ch. Henry, Compt. rend. 115. S. 505. 1892; K. A. Hofmann und W. Ducca, Berlin. Berichte 37. S. 3407. 1904; Mc. Dougall, W. Stewart u. R. Wright, Journ. Chem. Soc. London 111. S. 668. 1917.

phosphore mit gewünschten reproduzierbaren Eigenschaften ermöglicht ist.

Daran anschließend wird die Untersuchung der dabei aufgefundenen Banden und ihrer Eigenschaften durchgeführt.

*Ausgangsstoffe.* — Frühere Untersuchungen, die den Einfluß verschiedener Schwermetalle auf die Phosphoreszenz des „Zinksulfides“ erforschen wollten, hatten durch die einander oft widersprechenden Ergebnisse genügend gezeigt, daß hier, wie es bei den Erdalkaliphosphoren längst nachgewiesen ist, eben die Schwermetallspuren das Ausschlaggebende für die Phosphoreszenz sind, und daß somit auch bei den Zinksulfidphosphoren ohne äußerste chemische Reinheit nichts Brauchbares zu finden ist.

Die Herstellung des für die vorliegenden Versuche benutzten Zinksulfids geschah auf folgende Weise:

Käufliches Zinksulfat wird in Wasser gelöst (1:10), mit etwas Salpetersäure<sup>1)</sup> versetzt und in der Wärme Schwefelwasserstoff<sup>2)</sup> eingeleitet, bis eine gleichmäßige starke Trübung von Zinksulfid eingetreten ist. Die nach einiger Zeit filtrierte, vollkommen klare Lösung wird, mit etwas konz. Salpetersäure versetzt, einige Zeit im Sieden erhalten. Dann wird mit Ammoniak abgestumpft bis ein Niederschlag auszufallen beginnt. Dieser, meist schmutzig gefärbt, wird abfiltriert und das vollkommen klare Filtrat nach Zusatz von etwas Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion mit 2 Volt und ungefähr 0,1 Weber<sup>3)</sup> in der Wärme, gegebenenfalls unter Durchleiten von Luft, zwischen Platin-elektroden elektrolysiert. Die filtrierte Lösung wird mit Ammoniak im Überschuß versetzt, bis sich der anfänglich gebildete Niederschlag wieder gelöst hat, dann genügende Zeit stehen gelassen und filtriert. In das erwärmte Filtrat wird Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Das nach einiger Zeit heiß filtrierte Zinksulfid wird solange mit heißem destillierten Wasser gewaschen, bis es trüb durch das Filter zu gehen beginnt. Nach dem Trocknen bildet es ein rein weißes, staubiges Pulver. Es zeigt bei Luftabschluß geglüht keine sichtbare Phosphoreszenz und wurde für die folgenden Versuche fast ausschließ-

---

1) Da Chloride auf die Phosphoreszenz einen großen Einfluß haben, vermeide man den Zusatz von Salzsäure.

2) Erzeugt aus Schwefeleisen und Salzsäure und in üblicher Weise gereinigt und filtriert. Besonders empfehlenswert ist wohl der neuerdings von E. Tiede und A. Schleede (Berlin. Berichte 53. S. 1723. 1920) gegebene synthetische Weg.

3) 1 Weber = 1 Amp.; vgl. P. Lenard, Heidelberg. Akad. 1917, A, 7, S. 12; Elektrotechn. Ztschr. 1919, Heft 10.

lich benutzt. — Für Material zu größeren Versuchen kann die Elektrolyse fortgelassen werden, doch zeigt das auf letztere Weise erhaltene Zinksulfid, auf Phosphore verarbeitet, eine, wenn auch schwache, so doch merkliche Phosphoreszenz, vor allem von Kupfer.

Die anderen zur Verwendung kommenden Stoffe waren ebenfalls sorgfältig, meist auch elektrolytisch gereinigt und durch Zusammenglühen mit Erdalkalisulfiden, deren Phosphoreszenz dann untersucht wurde, auf Reinheit geprüft.

*Darstellungsmethode der Phosphore.* — Von den bisher veröffentlichten Methoden zur Darstellung von „phosphoreszierendem Zinksulfid“ zeigte sich keine im Laboratorium weder mit geringen Mengen gut ausführbar, noch überhaupt für exakte Zwecke geeignet.<sup>1)</sup> Sublimationsmethoden, die man empfohlen findet, mußten ausscheiden, da die notwendige Dosierung der Zusatzstoffe bei diesen nicht möglich ist. Das Glühen im Tiegel andererseits, wie bei den Erdalkaliphosphoren<sup>2)</sup>, ließ sich zunächst trotz verschiedener Vorsichtsmaßregeln nicht ohne teilweise Oxydation durchführen, so daß keine gleichmäßigen Ergebnisse erhalten werden konnten.<sup>3)</sup> Zum Ziele führte schließlich folgender Weg, der bei mehreren hundert Präparationsversuchen sehr gleichmäßige, stets reproduzierbare Resultate gegeben hat.

Das zu glühende Sulfid kommt in einen Porzellantiegel, der in einem unglasierten Rosetiegel steht. In den Zwischen-

---

1) Vor allem ließ sich feststellen, daß nur Darstellung bei hoher Temperatur, wie bei den Erdalkaliphosphoren, und nicht auf nassem Wege in Betracht kam. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß bei sehr lange dauerndem Zusammensein der wirksamen Bestandteile die zur Phosphoreszenzfähigkeit notwendigen Zentren durch Diffusion sich ausbilden können. Darauf deutet auch eine von Hrn. Professor C. Bosch (Ludwigshafen) gemachte, uns gütigst zur Verfügung gestellte Beobachtung. Die Zinkbestandteile eines der schwefelwasserstoffhaltigen Luft durch lange Zeit ausgesetzten Gebäudes (Dachrinnen usw.) zeigten während der Nacht nach hellem Tage ein merkliches Phosphoreszieren, welches auch photographisch mit großer Deutlichkeit festgehalten werden konnte.

2) In dieser Weise hatte bereits Hr. W. Hausser die erfolgreiche Präparation von ZnS-Phosphoren unternommen (Dissert. Heidelberg. 1913, S. 9), ohne daß jedoch die Versuche fortgesetzt wurden.

3) Es ist wohl nicht zu bezweifeln, daß gleich den Erdalkalioxydphosphoren (J. Hirsch, Dissert. Heidelberg 1912; F. Schmidt, Ann. d. Phys. 63. S. 264. 1920) auch Zinkoxydphosphore von besonderen Eigenschaften existieren.

raum werden einige Stücken reinsten Schwefels gegeben. Beide Tiegel stehen ihrerseits in einem Salamandergraphittiegel.<sup>1)</sup> (Vgl. Fig. 1.) Alle sind mit gut passenden Tonplatten bedeckt.

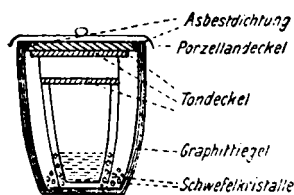


Fig. 1.

Die Rinne zwischen äußerstem Tiegel und Tonplatte wird mit Asbestschnur gedichtet. Beim Glühen im Hempel- oder Merckschen Kohlewiderstandsofen ist der Tiegel mit einem Porzellandeckel bedeckt. Der Tiegel wird nach der entsprechenden Zeit noch glühend aus

dem Ofen genommen, der oberste Porzellandeckel entfernt, ein Stückchen Schwefel auf die Tonplatte geschüttet und mit einem kalten Porzellandeckel bedeckt. Man läßt nun ruhig erkalten. So wurde Oxydation mit genügender Sicherheit vermieden.

*Verhalten des reinen Zinksulfids.* — Die Phosphoreszenz bei den Erdalkalisulfiden hängt wie Klatt und Lenard gezeigt haben<sup>2)</sup>, von der Anwesenheit von Schwermetallen und eines Schmelzmittels ab.<sup>3)</sup>

Es war zunächst von Interesse, festzustellen, ob auch zum Nachleuchten des Zinksulfids die Anwesenheit von Schwermetall notwendig ist, da ja das Zink selbst (z. B. in Strontiumsulfid) gleich einem Schwermetall zu wirken vermag. Es zeigte sich, daß mit zunehmender Reinheit der Ausgangsstoffe die Phosphoreszenz, genau so wie es bei den Erdalkaliphosphoren festgestellt wurde, bis zur Unmerklichkeit abnimmt. Setzt man zu einem solchen reinen Präparat, welches nach Belichten nur mehr ein fahles, kaum wahrnehmbares Leuchten aussendet, vor dem Glühen nur 0,000006 g Kupfer, so erhält man prachtvolle Phosphoreszenz, wodurch die Notwendigkeit der Anwesenheit von Schwermetall erwiesen ist.

*Schmelzzusätze.* — Auch beim Zinksulfid sind ebenso wie

1) Zu beziehen durch die Fa. Desaga, Heidelberg.

2) Wied. Annalen 38. S. 90. 1889 und namentlich Ann. d. Phys. 15. S. 225. 1904.

3) Dies ist selbst in Arbeiten neuesten Datums (Mc. Dougall a. a. O.) übersehen worden, so daß letztere Arbeiten, eines einheitlichen und schon gesicherten Standpunktes entbehrend, nicht den heutigen Kenntnissen entsprechen.

bei den Erdalkaliphosphoren zur Erzielung guter Intensitäten schmelzbare Zusätze notwendig.<sup>1, 2)</sup> Im allgemeinen zeigen sich hier auch alle bei den Erdalkalisulfiden erprobten Salze ebenfalls wirksam, doch liegen auch grundsätzliche Unterschiede vor. Vor allem ist der schon früh bemerkte<sup>3)</sup>, ganz deutlich günstig wirkende Einfluß der Chloride<sup>4)</sup> hervorzuheben, und die im Gegensatz zu den bei den Erdalkalisulfiden gemachten Erfahrungen nur schlechte Wirkung der Sulfate und sonstigen sauerstoffhaltigen Salze. Außerdem zeigte die Variation des Schmelzmittels in keinem Falle eine deutliche Beeinflussung des Erscheinens einzelner Banden, wie dies sonst oft scharf hervortritt.

*Kristallform und optische Eigenschaften.* — Die auf oben beschriebene Weise erhaltenen Phosphore sind sämtlich mehr oder minder kristallinisch, auch wenn sie nur kurz oder bei tiefer Temperatur geglüht sind. Es ist jedoch bemerkenswert, daß regelmäßige, ausgebildete Kristalle (soweit sie nicht sublimiert waren, und auch dann nicht mit Sicherheit an phosphoreszierenden Teilen) niemals beobachtet werden konnten. An sublimierten Präparaten finden sich besser ausgebildete Kristalle, ohne daß sich jedoch dieselben durch besondere Phosphoreszenzfähigkeit auszeichneten. Die einzelnen Körner unserer ohne Sublimation erhaltenen, in hohem Maße phosphoreszenzfähigen Präparate stellen unter dem Mikroskop meist eine traubenförmige, ganz unregelmäßige Anhäufung vor,

1) Daß der schmelzbare Zusatz durch direktes Schmelzen ersetzt werden kann, zeigten E. Tiede u. A. Schleede (a. a. O. S. 1725), welche durch Schmelzen von ZnS ohne Schmelzzusätze phosphoreszierende Produkte erhielten.

2) Ein Parallelismus zwischen Schmelzpunkt der angewendeten Salze oder Gemische und Wirkung auf die Intensität oder Dauer des Nachleuchtens ließ sich nicht eindeutig feststellen.

3) Vgl. dazu K. A. Hofmann u. W. Ducca a. a. O.

4) Man könnte sich den Einfluß der Chloride darauf beruhend vorstellen, daß infolge des hohen Dampfdruckes des sich bildenden Zinkchlorids dieses die Umlagerung der ZnS-Moleküle zur Zentrenbildung sehr erleichtert. Im Einklang mit diesen Anschauungen steht die von E. T. Allen u. J. L. Crenshaw (Zeitschr. f. anorgan. Chem. 79. S. 134. 1913) gemachte Beobachtung, daß die Umwandlung von Wurtzit in Sphalerit durch die Gegenwart von Natriumchlorid wesentlich erleichtert wird.

wobei jedoch einzelne glänzende Flächen deutlich den Kristallcharakter erkennen lassen. Erwähnenswert ist, daß im Inneren der Kristalle manchmal Bläschen beobachtet werden konnten. Die Größe der Kristalle, abhängig von Glühdauer und Glühtemperatur, schwankt zwischen 0,003 bis 0,1 mm.

So wie demnach kein Einfluß der Kristallausbildung überhaupt, so scheint auch kein Einfluß der Kristallform vorzuliegen.<sup>1)</sup> Reines Zinksulfid ist unterhalb 1020° C. in regulärer, oberhalb dieser Temperatur in hexagonaler Form beständig.<sup>2)</sup> Es zeigen jedoch sowohl bei 700° C. als auch bei 1200° und höher hergestellte ZnCu- und ZnMn-Phosphore die gleiche Bande mit den gleichen Eigenschaften, obwohl, wie die Untersuchung mit dem Polarisationsmikroskop lehrte, die bei tieferen Temperaturen hergestellten Phosphore tatsächlich sich als isotrop erwiesen, entsprechend der Zugehörigkeit zum regulären System, während die über ca. 950° dargestellten Phosphore sehr deutliche Doppelbrechung ergaben. Wir kommen daher zu dem Schlusse, daß die Kristallstruktur im wesentlichen nichts zu tun habe mit der Phosphoreszenzfähigkeit, was allerdings schon durch die völlig amorphe Beschaffenheit der so fiberaus wirksamen Erdalkaliphosphore nahegelegt wird. Es ist möglich, daß die an gut phosphoreszenzfähigem Zinksulfid stets beobachtete nur mangelhafte Kristallausbildung<sup>3)</sup> durch eine Störung der richtenden Kristallkräfte von seiten der Phosphoreszenzzentren bedingt ist; denn es ist anzunehmen, daß die Zentren langer Dauer auch hier, wie bei den Erdalkaliphosphoren, große Atomkomplexe sind.<sup>4)</sup>

---

1) Zum selben Resultat kommen E. Tiede u. A. Schleede (a. a. O.), welche ebenfalls keine Parallelität zwischen Kristallform und Phosphoreszenzfähigkeit feststellen können.

2) E. T. Allen u. J. L. Crenshaw, a. a. O.

3) Daß umgekehrt sehr gute Kristallausbildung die Phosphoreszenzfähigkeit zerstören kann, wird durch die Beobachtung von Tiede und Schleede (a. a. O.) nahe gelegt, welche an gut ausgebildeten sublimierten Wurtzitkristallen keine Phosphoreszenz beobachten konnten.

4) Es sei hier auch auf den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit hingewiesen, indem rasche Abkühlung, welche ja das Zustandekommen größerer Kristalle hindert, für die Phosphoreszenzfähigkeit günstig wirkt, wobei durch die rasche Abkühlung allerdings vielleicht auch eine gewisse Übersättigung erreicht wird.

Die *Eigenfarbe* der Phosphore ist bei geringem Metallgehalt weiß bis gelblichweiß<sup>1)</sup>, bei größerem Metallgehalt werden sie gefärbt und zwar offenbar nach der Farbe des betreffenden Schwermetallsulfides.  $\text{ZnSCu}$  wird bei einem Zusatz von mehr als 0,0005 g Cu pro 1 g ZnS grau;  $\text{ZnSMn}$  bei mehr als 0,009 g pro 1 g ZnS prachtvoll rotgelb. Bemerkenswert ist ZnS mit Ni-Zusatz, das bereits bei sehr geringem Metallzusatz eine intensive gelbe Eigenfarbe aufweist.

Die härteren der ZnS-Phosphore sind fast durchweg tribolumineszent. Die Farbe der Tribolumineszenz entspricht den Banden, die auch im Nachleuchten auftreten und zwar hauptsächlich denen, die auch bei Behandlung mit Kathodenstrahlen oder im Phosphoroskop erscheinen, wie sich bei den hier untersuchten Phosphoren zeigte.<sup>2)</sup> Neben der schon bekannten sehr starken gelben Tribolumineszenz der  $\text{ZnMn}$ -Phosphore, zeigte  $\text{ZnCu}$  eine schwach grünliche Lumineszenz, während  $\text{ZnPb}$ ,  $\text{ZnAg}$  und  $\text{ZnUr}$  in gelber Farbe beim Zerknicken aufleuchteten.

Daß  $\text{ZnCu}$  sich am Lichte bei genügender Intensität desselben schwärzt, ist bereits früher beobachtet worden.<sup>3)</sup> Dasselbe konnte auch bei  $\text{ZnMn}$  festgestellt werden. Die Schwärzung geht im Dunkeln im Laufe einiger Stunden wieder zurück.<sup>4)</sup>

*Druckfarben.* — Die verschiedenen Phosphore zeigten, soweit untersucht, durchweg die bereits früher beobachtete<sup>5)</sup> schokoladenbraune Verfärbung durch Druck, auch war die

---

1) Bei Zusatz von Sulfaten und ähnlichen Salzen treten manchmal Grau- oder Braunfärbungen auf.

2) Man kann daher nach Lenard wohl mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß das ultraviolette Licht der beim Zerknicken der Kristalle jedenfalls auftretenden elektrischen Entladungen in den luftverdünnten Spalten die Ursache der sogenannten Tribolumineszenz.

3) P. Lenard, „Über Lichtsummen bei Phosphoren“. Heidelberg. Akad. 1912, A, 5. S. 19; ferner: W. Hausser, Dissert. Heidelberg 1913. S. 9.

4) Vielleicht besteht hier ein Zusammenhang mit den von B. Gudden und R. Pohl (Z. f. Phys. 2. S. 368. 1920) beobachteten Umlagerungserscheinungen an bestrahlten Sulfiden.

5) P. Lenard, „Über die druckzerstörten Erdalkaliphosphore“. Elster u. Geitel-Festschrift. S. 669. 1915.

Phosphoreszenzfähigkeit dadurch bedeutend vermindert.<sup>1)</sup> Untersucht wurden ZnCu, ZnMn, ZnPb, ZnNi.

*Phosphoreszenz verschiedener Schwermetalle im Zinksulfid.* — Mit Ausnahme der bereits seit längerer Zeit bekannten sehr ausgeprägten Phosphoreszenzen des Cu und Mn<sup>2)</sup> sind bisher über die Wirksamkeit der anderen Schwermetalle nur widersprechende bzw. andeutende Angaben erhalten worden.

Aus der Literatur geht mit hinreichender Deutlichkeit hervor, daß es sich auch bei den mit anderen Metallen präparierten Zinksulfidphosphoren wohl immer in der Hauptsache um Zinkkupferphosphore handelte, was seinen Grund in der nicht genug weit getriebenen Reinheit der Präparation hat.<sup>3)</sup>

Durch die Anwendung der möglichst weitgehend gereinigten Ausgangsstoffe, welche die Störung durch Kupfer, was bisher die tatsächlichen Verhältnisse verschleiert hatte, in genügender Weise ausschloß, war die Möglichkeit gegeben, in einwandfreier Weise die Phosphoreszenz der einzelnen Schwermetalle im Zinksulfid zu erforschen.

Es wurden außer Cu und Mn noch Bi, Ag, Pb, Ur, Ni und Co untersucht. Es ergab sich auch tatsächlich eine Reihe neuer, bisher unbekannter Phosphoreszenzerscheinungen, welche jedoch die Eigentümlichkeit zeigen, fast durchweg recht tiefe Temperaturlagen zu besitzen, so daß nur Beobachtungen bei tiefen Temperaturen oder mit Kathodenstrahlen über ihre Existenz und Eigenschaften Auskunft geben können. Wenn auch die Lichtsumme dieser neuen Phosphore nicht an die guter ZnCu- oder ZnMn-Phosphore heranreicht<sup>4)</sup>, so zeigen

1) Vgl. P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 12. S. 439. 1903.

2) z. B. DRP. 163 648. 1904; H. Grüne, Berl. Ber. 37. S. 3076. 1904.

3) Dies gilt auch von einer Arbeit neueren Datums (Mc. Dougall, a. a. O.) in der der Einfluß der einzelnen Schwermetalle untersucht wird; wie jedoch aus den dort angegebenen Präparationsbeschreibungen hervorgeht, mußte das zu den Versuchen verwendete ZnS ungewollt die doppelte Menge des im Ausgangsmaterial enthaltenen Kupfers (welche selbst bei sehr reinen käuflichen Salzen im Phosphoreszenzsinne noch recht beträchtlich ist) enthalten haben. Dies zeigen auch die Resultate, weshalb dieselben, trotz der großen darauf angewandten Mühe, größtenteils unbrauchbar sind.

4) Dies könnte wenigstens zum Teil mit den für Kältebanden zu erwartenden kleinen Ökonomiekoeffizienten (P. Lenard, „Ausleuchtung u. Tilgung IV“. Heidelb. Akad. 1918, A, 11. S. 38, Anm. 415) zusammenhängen.



doch fast alle bei der Temperatur der flüssigen Luft belichtet und dann erwärmt, ein oft prächtiges und charakteristisches Aufleuchten.

### I. Die Zinksulfidkupferphosphore.

Es sind das die als „Sidotblende“, „Emanationspulver“ oder „phosphoreszierendes Zinksulfid“ schlechthin bezeichneten Phosphore; Untersuchungen der Banden und deren Eigenschaften wurden schon früher vorgenommen<sup>1)</sup> und die erhaltenen Resultate konnten im vorliegenden vertieft und erweitert werden.

#### A. Einfluß der Herstellung.

Es wurden bei der Herstellung vier Bedingungen verändert: die Konzentration des Schwermetalls, Glühtemperatur, Glühdauer und Schmelzmittel.

Die folgenden Angaben sind die Zusammenfassung aus Beobachtungen an 86 ZnCu-Phosphoren, wobei die Glühtemperatur von 700° bis 1300°, die Metallmenge von 0,000 006 bis 0,007 g Cu/g ZnS und die Glühdauer von 4 Minuten bis 3 Stunden variiert waren.

1. Es sei zunächst der Einfluß der *Konzentration* des Cu betrachtet.

a) Auf den *m*-Prozeß, der bei diesen Phosphoren sehr stark entwickelt und von großer Intensität zu sein pflegt, ist der Einfluß unverkennbar und zwar in demselben Sinne, wie dies bei den Erdalkaliphosphoren festgestellt ist.<sup>2)</sup> Es ergibt sich bei steigendem Metallgehalt (konstante andere Bedingungen vorausgesetzt) eine Zunahme des *m*-Prozesses, gemäß der Bildung immer kleinerer Zentren. Beim Überschreiten eines gewissen Metallgehaltes sinkt dann die Intensität wieder, wohl weil das neu hinzukommende Cu nicht mehr zur Bildung neuer Zentren verwendet werden kann und die eintretende Graufärbung die Intensität des erregenden Lichtes schwächt.<sup>3)</sup> Die Maxima des *m*-Leuchtens treten bei etwa 0,0002 g Cu/g ZnS auf.

1) Eine kritische Sichtung und Zusammenstellung der darauf bezüglichen früheren Literatur siehe bei P. Lenard, „Ausleuchtung u. Tilgung III“. Heidelberg. Akad. 1918, A, 8. S. 56 ff.

2) J. Hirsch, Dissertat. Heidelberg 1912. S. 41.

3) Auf die Zentren längerer Dauer ist diese Graufärbung von geringerem Einfluß, weil selbst bei geringer, aber lange einwirkender In-

b) Der Einfluß auf den *d*-Prozeß ist weniger stark ausgeprägt, da auch die anderen Faktoren, wie Glühtemperatur und Glühdauer eine wesentliche Rolle spielen. Es zeigt sich, daß mit steigender Konzentration die Dauer des Nachleuchtens geringer wird, entsprechend dem bei den Erdalkaliphosphoren gewonnenen Ergebnis, daß das langdauernde Nachleuchten den großen Zentren entspricht, also solchen, welche eine große Zahl von Sulfidmolekülen auf ein Atom Cu enthalten.<sup>1)</sup>

c) Der *u*-Prozeß nimmt bei steigender Konzentration an Intensität ab, jedoch ist auch hier das Verhalten bei den übrigen Phosphoren durch die anderen Einflüsse kompliziert.

d) Ein eindeutiger Einfluß auf die Emissionsfarbe, d. i. das Auftreten einzelner Banden ist nicht feststellbar; es zeigen sowohl bei 750° als auch bei 900° präparierte Phosphore mit einem im Verhältnis von 1:500 variierten Metallgehalt durchweg grüne Emission des Dauerleuchtens.

2. Der Einfluß der *Glühtemperatur* ist recht deutlich verfolgbar. Der *m*-Prozeß zeigt mit steigender Glühtemperatur unter sonst konstanten äußeren Bedingungen eine deutliche Abnahme; die bei Temperaturen über 1100° hergestellten Phosphore zeigen nur selten merkliches *m*-Leuchten. Auch der *d*-Prozeß wird stark beeinflusst: 750° genügen noch nicht, um einigermaßen dauernde Phosphore zu erhalten, bei 950° bis 1000° liegt das Optimum zur Herstellung rein grün leuchtender ZnCu $\alpha$ -Phosphore. Bei höheren Temperaturen tritt die  $\alpha$ -Bande immer mehr zurück, während die  $\beta$ -Bande immer bessere Ausbildung zeigt. Bei höchsten Glühtemperaturen tritt außerdem noch eine rotgelbe Bande auf, deren Nachleuchten aber erst nach Belichten bei tiefen Temperaturen sichtbar wird.

3. Längere *Glühdauer* wirkt günstig auf die Ausbildung größerer Zentren. Im allgemeinen sind zur Erzielung ziemlich

tensität Aufspeicherung bis zu einem gewissen Grade stattfinden kann (vgl. P. Lenard u. W. Hausser, Heidelb. Akad. 1912, A, 12. S. 32, Anm.). Demgemäß zeigen auch Phosphore mit sehr hohem Metallgehalt, welche bereits fast schwarz gefärbt sind, zwar kein *m*-Leuchten, aber doch noch eine, namentlich bei tieferen Temperaturen ganz merkliche Aufspeicherung.

1) P. Lenard u. W. Hausser, „Abkling. d. Phosphoreszenz“, Heidelberg. Akad. 1912, A, 12. S. 33; vgl. P. Lenard, „Über Ausleucht. u. Tilgung IV.“ Heidelberg. Akad. 1918, A, 11. S. 29.

dauernder Phosphore 30 Minuten hinreichend. Zur Erzielung von sehr langsam abklingenden Phosphoren wird die Glühdauer entsprechend länger gewählt. Bemerkenswert ist, daß bei sehr geringem Cu-Zusatz schon ein 4 Minuten langes Erhitzen des Gemisches auf  $750^{\circ}$  genügt, um deutlich phosphoreszierende Massen zu erzielen. Im allgemeinen liegen ähnliche Verhältnisse vor wie bei den Erdalkaliphosphoren.

4. Der Einfluß der *Schmelzzusätze* erweist sich dahingehend, daß nur bei Zusatz von Chloriden große Intensitäten des Nachleuchtens erhalten wurden, während alle anderen Zusätze nur sehr schwach leuchtende Phosphore lieferten, mit Ausnahme von  $\text{CaF}_2$ , das gute Wirkung ergab. Als besonders wirksam erwiesen sich die Mischungen von  $\text{CaF}_2$  (oder  $\text{MgF}_2$ ) und NaCl oder KCl. Die Menge des Zusatzes belief sich im allgemeinen auf 0,01 bis 0,02 g auf 1 g ZnS. Eine Beeinflussung der Banden durch die Zusätze ist nicht zu erkennen.

Der hellste  $\alpha$ -Phosphor hatte folgende Bereitungsweise: 0,0001 g Cu/g ZnS; NaCl +  $\text{MgF}_2$ ;  $1000^{\circ}$ ; 100 Minuten.

#### B. Die Banden und ihre Eigenschaften.

Die Mannigfaltigkeit der Phosphoreszenzerscheinungen der ZnCu-Phosphore läßt sich durch vier Banden erklären, welche auch schon früher an käuflichen ZnCu-Phosphoren nachgewiesen werden konnten.

Die grüne  $\alpha$ -Bande ist Hauptbande bei gewöhnlicher Temperatur und bewirkt das grüne Nachleuchten. Sie scheint, ähnlich wie das bei CaMn, SrPb, SrMn und BaCu nachgewiesen ist, eine gewisse Veränderlichkeit der Emissionsfarbe zu zeigen, welche von tiefgrün bis gelblichgrün variieren kann, ohne daß eine Mitwirkung der  $\gamma$ -Bande einwandfrei sich nachweisen ließe. Die  $\alpha$ -Bande tritt bei jedem ZnCu-Phosphor auf, bei sehr hoher Glühtemperatur kann sie gegen die anderen Banden etwas zurücktreten.<sup>1)</sup>

Die violette  $\beta$ -Bande bildet sich meist bei hoher Glühtemperatur über  $1100^{\circ}$  aus; sie ist Kältebande und hat bei Zimmertemperatur meist nur ganz kurze Dauer. Außerdem tritt sie oft als helles Momentanleuchten auf und die be-

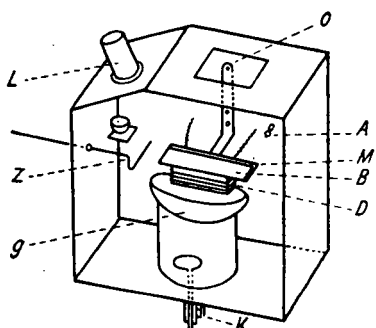
1)  $\alpha$  ist auch die Bande, welche meist auftritt, wenn Cu in geringen Spuren als Verunreinigung zugegen ist.

treffenden Phosphore zeigen dann auch manchmal bei tieferer Temperatur die  $\beta$ -Bande von einiger Dauer.

Die gelbe  $\gamma$ -Bande trat bei fast allen präparierten Phosphoren auf, jedoch bei Zimmertemperatur stets nur mit ganz kurzer Dauer und geringer Helligkeit.

Das Auftreten einer rotgelben  $\delta$ -Bande bei ganz hochgeglühten Phosphoren konnte festgestellt werden. Sie ist durch ihre charakteristischen Temperatureigenschaften gekennzeichnet (vgl. weiter unten).

*Spektrale Lage und Erregungsverteilung.* — Zur Messung der Erregungsverteilungen wurde in derselben Weise vorgegangen, wie es von Hrn. F. Schmidt beschrieben ist (Al-



- B = Aluminiumblock
- L = Quarzlinse
- V = Vakuumgefäß
- M = Maßstab
- D = Heizspirale
- O = Beobachtungsöffnung  
mit Glasplatte
- A = Glühlämpchen
- Z = Zeiger

Fig. 2.

Wasserfunken).<sup>1)</sup> Zur Untersuchung bei tiefen Temperaturen, welche im vorliegenden wegen der tiefen Temperaturen der meisten Banden eine große Rolle spielte, erwies sich der in Fig. 2 schematisch dargestellte Apparat sehr brauchbar.

Ein gut luftdicht verschließbarer Holzkasten trägt einen Tubus mit Quarzlinse *L*, welche das spektral zerlegte Licht auf der oberen Fläche eines geeignet geformten Aluminiumblockes, der sowohl gekühlt als auch erwärmt werden kann, abbildet, wo die Phosphore in Aluminiumtrögen exponiert

werden können. Gefäße mit Trockenmitteln verhindern hinreichend ein Beschlagen der gekühlten Gegenstände.

Die Resultate sind in Tab. I dargestellt.

Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus einer größeren Reihe von Beobachtungen. Hierbei wurden einige Eigentümlichkeiten beobachtet, die hier kurz mitgeteilt seien.

Zunächst konnten bei den Erregungsmaxima der  $\alpha$ -Bande Schwankungen der Wellenlänge des Maximums der Intensität

<sup>1)</sup> F. Schmidt, Ann. d. Phys. 63. S. 273. 1920.

Tabelle I.  
ZnCu.

Bande	Emission $\mu\mu$	Erregungsmaxima				Bemerkungen
		$d_1$ $\mu\mu$	$d_2$ $\mu\mu$	$d_3$ $\mu\mu$	$d_4$ $\mu\mu$	
$\alpha$	520	430	360 <sup>*)</sup>	300	(260)	(235) = $d_5$ konnte andeutungsweise beobachtet werden
$\beta$	437	365	—	(270)		
$\gamma$	570	ca. 470	(380)			
$\delta$	600	(425)	370			

<sup>\*)</sup> Es konnte in mehreren Fällen außerdem ein Zwischenmaximum  $\alpha d_1'$  bei (335) beobachtet werden.

bei verschiedenen Präparaten festgestellt werden; so schwankte z. B. der Wert für  $\alpha d_1$  bei verschiedenen Phosphoren zwischen 400 und 435  $\mu\mu$ . Es lag nahe, dies nach den Beobachtungen von Hrn. F. Schmidt<sup>1)</sup> an Erdalkaliphosphoren auf Verschiedenheiten in der Dielektrizitätskonstante der betreffenden Präparate zurückzuführen, was sich auch als berechtigt erwies.<sup>2)</sup> Ebenso konnte festgestellt werden, daß das Maximum der Intensität des Nachleuchtens mit fortschreitender Erregung nach längeren Wellen wanderte.<sup>3, 4)</sup> Aus diesem Grunde wurde

1) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 64. S. 713. 1921; vgl. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 661. 1910.

2) Nähere Mitteilungen über diese und die folgenden Erscheinungen sollen demnächst im Zusammenhang mit weiteren Ergebnissen gebracht werden.

3) Diese Wanderung erklärt auch die manchmal bei genügend langer und intensiver Belichtung auftretende Verwaschenheit der  $d$ -Maxima bei Phosphoren mit gutem Dauerleuchten, so daß manchmal die  $d_1$ - und  $d_2$ -Maxima fast zu einem einzigen zusammenfließen können. Doch zeigen sie sich, wenn man nur kurz belichtet, auch in diesem Falle deutlich getrennt. Falls auch dann noch Verwaschenheit auftritt (vgl. z. B. Zeitschr. f. Phys. 3. S. 101. 1920), was bei den obigen Phosphoren fast niemals auftrat, ist wohl Übereinanderlagerung zu verschiedenen Banden gehöriger Maxima anzunehmen, wofür, namentlich bei käuflichen Präparaten, wohl hauptsächlich Cu $\gamma$  oder Mn $\alpha$  in Betracht kommen. Ein uns von einer Fabrik ausgezeichnet leuchtender Zinksulfidphosphore freundlichst zur Verfügung gestelltes „reines Zinksulfid“ zeigte im Vergleich zu unseren zusatzfreien Präparaten noch sehr erhebliche Phosphoreszenz, die sich fast über das ganze Spektrum erstreckte.

4) Die Erhöhung der Dielektrizitätskonstante durch Belichtung, wie sie B. Gudden u. R. Pohl zuerst beobachtet haben (Zeitschr. f. Phys. 1. S. 365. 1920), trat auch bei den hier untersuchten ZnCu $\alpha$ -Phosphoren auf, jedoch nicht an allen Präparaten.

vorläufig auf die Angabe absoluter Erregungsmaxima<sup>1)</sup> verzichtet. Die obigen Angaben beziehen sich auf eine mittlere Dielektrizitätskonstante von ungefähr 9;  $\alpha d_1$  und  $\alpha d_2$  treten meist gleich hell und gleich dauernd auf, klingen auch meist ziemlich gleich schnell an;  $\alpha d_3$  und  $\alpha d_4$  sind meist schwach und nicht immer auftretend und oft durch den Ultraviolettprozeß verdeckt. Sie sind aber beim Erhitzen des erregten Phosphors meist recht deutlich sichtbar.  $d_5$  konnte stets nur in Andeutung beobachtet werden.

Das meist sehr helle  $m$ -Leuchten zeigt die bekannte breite Erregungsverteilung (vgl. Fig. 3).<sup>2)</sup> Der Ultraviolettprozeß ist meist gut entwickelt, klingt aber ziemlich rasch ab. Fast nur  $u$ -Erregung ohne deutliche Maxima zeigte sich bei zwei Phosphoren mit hohem Metallgehalt. Ein Einfluß der Zusätze auf das Auftreten der einzelnen Erregungsmaxima konnte nicht festgestellt werden. Während die  $d$ -Maxima bei Chloridzusatz oft aus den oben angegebenen Gründen verwaschen erscheinen, treten sie bei Sulfat- oder Boratzusatz meist sehr scharf hervor. Die letzteren Phosphore zeigen auch ein unverhältnismäßig viel langsames Anklingen als chloridhaltige, was vielleicht auf Absorptionen im Füllmaterial deutet und wohl auch zum Teil die nur schwachen Phosphoreszenzen derselben erklärt.

Bei Erregung mit Hochfrequenzstrahlen zeigten sich keine neuen Erscheinungen. Es wurde eine Reihe von Phosphoren mit verschiedenen Eigenschaften, z. B. solche mit gutem  $m$ -Prozeß, aber nur schwachem  $d$ -Prozeß, ferner solche mit gutem  $d$ -Prozeß, ohne  $m$ -Prozeß untersucht und vollkommene Übereinstimmung mit Bestrahlung mit Licht von ziemlich geringer Intensität gefunden. Das Nachleuchten ist bei dieser Art der Erregung meist sehr lichtschwach. Die Bestrahlung mit Kathodenstrahlen von ungefähr  $\frac{1}{3}$  Lichtgeschwindigkeit zeigte insofern Neues, als Banden, die eine ziemlich tiefe Temperaturlage haben, sehr hell zu sehr kurzdauerndem Leuchten ge-

1) P. Lenard, „Lichtemiss. u. deren Erregung“, Heidelberg. Akad. 1909, A, 3, S. 8; Ann. d. Phys. 31. S. 661. 1910.

2) Über  $ZnCu\alpha-m$  vgl. P. Lenard, „Ausleuchtung u. Tilg. III“. Heidelberg. Akad. 1918, A, 8. S. 29. Ann. 206.

bracht werden konnten.<sup>1)</sup> Auch konnte deutlich das langsamere Anklingen der Dauerbanden beobachtet werden.

*Temperatureigenschaften.*<sup>2)</sup> Grüne Bande ( $\alpha$ ): geht bei  $+210^\circ$  in den oberen Momentanzustand über, beginnt bei  $+150^\circ$  längeres Dauerleuchten zu zeigen, welches bei  $+20^\circ$  schon recht bleibend und hell ist. Bei ungefähr  $-40^\circ$  scheint ein Minimum des Nachleuchtens vorzuliegen.<sup>3)</sup> Bei  $-80^\circ$  liegt das Gebiet dauerndsten und hellsten Nachleuchtens, welches bei  $-170^\circ$  zwar schon etwas geschwächt, aber immer noch dauernd und hell ist.

Violette Bande ( $\beta$ ): befindet sich bei gewöhnlicher Temperatur bereits im Übergang in den oberen Momentanzustand und zeigt demgemäß nur geringes und kurzes Nachleuchten. Das Optimum liegt bei  $-60^\circ$ . Gegen  $-100^\circ$  nimmt die Dauer schon merklich ab und die Bande ist bei  $-170^\circ$  bereits im unteren Momentanzustand.

Gelbe Bande ( $\gamma$ ): zeigt schon bei  $-180^\circ$  große Dauer und behält diese bei höheren Temperaturen schon etwas abnehmend bis ungefähr  $+130^\circ$ . Der obere Momentanzustand wird bei  $+200^\circ$  erreicht. Wenn die Bande nur als Beimengung auftritt, scheint sie bei  $-70^\circ$  ein Gebiet größter Helligkeit zu haben.

Rotgelbe Bande ( $\delta$ ): ist bei  $+20^\circ$  nur im Momentanleuchten beobachtbar. Ihr Dauerzustand beginnt auffallend scharf bei  $-60^\circ$  und erreicht das Maximum bei  $-100^\circ$ . Das Nachleuchten bei  $-170^\circ$  ist bereits sehr schwach.<sup>4)</sup>

1) Vgl. hierzu P. Lenard, Heidelberg. Akad. 1912, A, 5. S. 26. Bemerkenswert ist, daß bei den ZnS-Phosphoren bei Erregung mit Kathodenstrahlen die bei den Erdalkaliphosphoren beobachtete schwache Erhellung des ganzen Spektrums — neben überwiegendem Leuchten der Bande — meist nicht auftrat, sondern die Banden meist recht scharf und rein im Spektroskop zu sehen waren.

2) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 666. 1904.

3) Ähnliches ist bei SrSPb und besonders CaSNi beobachtet; P. Lenard u. V. Klatt, a. a. O. S. 439 u. 454; Über die gegenseitige Beeinflussung von Banden, welche hier offenbar vorliegt, siehe P. Lenard, „Ausleucht. u. Tilg. III“. Heidelberg. Akad. 1918, A, 8. S. 42 und „Lichtabsorption“. Heidelberg. Akad. 1914, A, 13. S. 61.

4) Über die Ausleuchtung und Tilgung bei den ZnSCu-Banden vgl. P. Lenard, „Über Ausleucht. u. Tilg. III“. Heidelb. Akad. 1918, A, 8. S. 46 ff.

## II. Zinksulfdmanganphosphore.

Diese zeigen bei Zimmertemperatur ein den Zinkkupferphosphoren in keiner Weise nachstehendes, mitunter äußerst helles gelbrotes Nachleuchten, das bei geeigneter Darstellung große Dauer erreichen kann und die Erdalkalimanganphosphoreszenz übertrifft.

## A. Einfluß der Herstellung.

Tab. II gibt eine Auswahl aus den dargestellten Phosphoren.<sup>1)</sup>

1. Der Einfluß der *Konzentration* des Mn tritt bei diesen Phosphoren in sehr prägnanter Weise in Erscheinung, was damit zusammenhängt, daß die Konzentration des Mn, die zur Erzielung merklich heller Phosphoreszenz notwendig ist, bedeutend höher liegt als bei Kupfer. Während bei ZnCu schon 0,000006 g Cu in 1 g ZnS gute Intensität des Nachleuchtens erzeugten, sind bei Mn 0,00003 g Mn/g ZnS noch ganz unwirksam. Der Konzentrationseinfluß läßt sich sehr deutlich an folgenden Reihen verfolgen:

- I. ca. 750°: 1—3—6—10—13—19—23—27;
- II. ca. 900°: 2—4—8—11—16—20—24—28;
- III. ca. 1100°: 5—9—17—21—25—29—31;
- IV. ca. 1300°: 18—22—30—32.

Die Intensität des *m*-Leuchtens zeigt mit steigender Konzentration zuerst ein Ansteigen; das Maximum ist in den einzelnen Reihen bei 13, 20, 29, 30 erreicht. Bei weiterer Steigerung des Mn-Gehaltes fällt die Intensität des *m*-Leuchtens stetig und ist bei den höchsten untersuchten Konzentrationen kaum noch wahrnehmbar. Die Farbe des *m*-Leuchtens ent-

1) Bemerkungen zu Tabelle II: Bei jedem Präparat sind die Eigenschaften seines Momentan- (*m*-) und Dauer- (*d*-) Prozesses (vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 645. 1910) angegeben. Als dauernd (= *d*) ist ein Nachleuchten bezeichnet, welches noch nach einer Minute in annähernd gleicher Helligkeit anhält, als ziemlich dauernd (= *z*), wenn der Abfall nach einigen Minuten vollendet ist, als kurz (= *k*) ein Nachleuchten, das innerhalb der ersten halben Minute in der Hauptsache bereits abgeklungen ist. Die Intensitätsbezeichnung des Nachleuchtens entspricht der bei P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 230 (1904) verwendeten Skala in acht aufsteigenden Stufen. Die Intensitätsangaben für den *m*-Prozeß sind damit nicht vergleichbar.



Tabelle II.  
ZnSmn.

Zahl	g Mn auf 1 g Zn	Tem- pera- tur ° C.	Dauer Min.	m- Pro- zeß		d-Prozeß		Bemerkungen
				Int.	Int.	Int.	Dauer	
1	0,00008	700	20	0	(1)	k		Als Schmelzmittel diente durchwegs CaF <sub>2</sub> + KCl
2	0,00008	900	30	0	(1)	d		
3	0,0003	750	20	0	2	k		
4	0,0003	900	30	0	3	z		
5	0,0003	1100	30	0	1	z		zeigt nur d <sub>1</sub>
6	0,0005	700	25	0	1	m		
7	0,0005	750	30	(1)	3	k		
8	0,0005	950	30	0	4	z d		
9	0,0005	1100	30	0	1	d		
10	0,001	700	20	1	1	m		
11	0,001	900	30	0	5	d		
12	0,001	900	15	(1)	3	k		
13	0,002	750	30	2	3	z		Andeutung eines d <sub>0</sub> -Maxi- mums bei (450) $\mu\mu$ d <sub>1</sub> gut entwickelt sehr guter u-Prozeß
14	0,002	900	12	2	5	z		
15	0,002	900	25	2	6	z d		
16	0,002	900	50	2	7	d		
* 17	0,002	1100	30	2	7	d		sehr dauernder und äußerst heller Phosphor Nr. 17 bis 25 zeigen sehr deutlich die Wanderung von d <sub>2</sub> mit Belichtung
* 18	0,002	1300	30	2	8	d		
19	0,004	750	30	2	3	z d		
20	0,004	900	30	4	7	d		
21	0,004	1100	30	3	7	d		
22	0,004	1300	30	2	7	z d		
23	0,009	750	30	0	2	z		
24	0,009	900	30	3	7	z d		
25	0,009	1100	30	3	7	d		sehr scharfe d-Maxima Andeutung eines d <sub>0</sub> -Max. bei (450) $\mu\mu$
26	0,009	1450	30	0	4	d		
27	0,017	750	30	0	0	—		
28	0,017	900	30	2	5	z d		
29	0,017	1100	30	4	6	z d		
30	0,017	1300	30	3	4	z		
31	0,069	1100	30	0	1	k		
32	0,069	1800	30	0	1	k		

spricht meist der  $\alpha$ -Bande; einigemal konnte auch sehr helles blaues m-Leuchten beobachtet werden.

Auch der Einfluß auf das Dauerleuchten läßt sich gut verfolgen. Zunächst zeigt sich ein Ansteigen der Intensität bis zu 19, 16, 17, 18; von da an findet stetiger Abfall statt. Die Phosphore 27, 28, 31, 32 zeigen trotz des hohen Zusatzes von ca. 2% bzw. 7% Mn noch immer deutlich wahrnehmbare Phosphoreszenz. Das Absorptionsspektrum dieser letzteren

sehr lebhaft gefärbten Phosphore weist bemerkenswerte Besonderheiten auf. Das Emissionslicht der Bande wird zwar leicht durchgelassen, das erregende Licht wird jedoch stark absorbiert, am Rande (bei  $440\ \mu\mu$ ) des von uns als  $d_1$  bezeichneten Erregungsmaximums (vgl. S. 209) setzt starke Absorption ein. Ferner zeigen sich zwei starke Absorptionsstreifen bei  $497$  und  $463\ \mu\mu$ , die insofern auffallend sind, als sie eine gesetzmäßige Fortsetzung der ultravioletten Erregungsmaxima zu bilden scheinen.<sup>1)</sup> Es konnte jedoch an diesen Stellen bei Erregung mit spektral zerlegtem Licht keine deutlichen Erregungsmaxima<sup>2)</sup> beobachtet werden<sup>3)</sup>, so daß die Absorption an diesen Stellen<sup>4)</sup> nicht bis zum Leuchten zu führen scheint.<sup>5)</sup>

2. Die *Glühtemperatur* verschiebt auch hier mit steigender Höhe die gute Entwicklung des  $m$ -Prozesses nach höheren Konzentrationen.  $750^\circ$  scheint auch bei den angewandten Glühdauern für die Ausbildung der  $m$ -Zentren zu wenig. Der Einfluß auf den  $d$ -Prozeß ist hier besser verfolgbar als bei ZnCu. Zur Herstellung entsprechender ZnMn-Phosphore sind höhere

1) Der Typus dieser Absorptionskurve hat Ähnlichkeit mit den von Lenard über die erregende Absorption gegebenen; „Über Ausleucht. u. Tilg. III“. Heidelberg. Akad. 1918, A, 8. S. 51; vgl. ferner P. Lenard, „Über Lichtabsorption“. Heidelberg. Akad. 1914, A, 13. S. 28.

2) Hindernd ist hier namentlich die geringe Dispersion. Andeutungen eines Maximums bei ungefähr  $450\text{--}460\ \mu\mu$  zeigten sich bei den Phosphoren 14 und 29 der Tab. II.

3) Schon  $d_1$  ( $= 420\ \mu\mu$ ) klingt meist sehr schwer an. Vgl. S. 209. Sollten jedoch die Absorptionsstellen des obigen Spektrums als Absorption im Füllmaterial gedeutet werden (wozu einige Berechtigung vorliegt, insofern als das Absorptionsspektrum der fleischfarbenen, ungeglühten MnS, wenn auch nicht dasselbe, so doch ein ähnliches ist), so ließe sich das nur langsame Anklingen von  $d_1$  als durch die starke Absorption des Füllmaterials in dieser Spektralgegend veranlaßt betrachten.

4) In derselben Weise geglühtes reines MnS ergab nicht die bei den oben erwähnten Phosphoren auftretende rotgelbe Färbung, sondern wandelte sich beim Glühen in die tiefgrüne Modifikation um.

5) Dies könnte man sich darauf beruhend vorstellen, daß das Lichtquant in dieser Spektralgegend nicht auch noch zur Leistung der Austrittsarbeit hinreicht. Vgl. P. Lenard, „Ausleucht. u. Tilg. IV“. Heidelberg. Akad. 1918, A, 11. S. 36.

Temperaturen erforderlich als bei  $\text{ZnCu}$ .<sup>1)</sup> Ähnliches ist auch bei den Erdalkaliphosphoren beobachtet.<sup>2)</sup>

Folgende Reihen zeigen diese Einflüsse:

I. 13—16—17—18; II. 19—20—21—22; III. 23—24—25—26.

Namentlich Reihe I, welche die hellsten bei den betreffenden Temperaturen erzielbaren Phosphore enthält, zeigt das deutliche Ansteigen bis zu dem sehr hellen 18. In Reihe II und III sind 21 und 25 die hellsten. Es liegt somit das Optimum der Ausbildung der  $\text{ZnMn}\alpha$ -Bande bei  $1100^\circ$ . Daß selbst bei ca.  $1450^\circ$  noch die  $\alpha$ -Bande auftritt, zeigt Phosphor 26, der fast ganz geschmolzen und außen dunkel gefärbt, in seinem Inneren deutliches  $\alpha$ -Nachleuchten besaß.

3. Über den Einfluß der *Glühdauer* gibt die Reihe 14—15—16 Aufschluß. 12 Minuten ergeben fast dieselbe Intensität wie 25 Minuten. 50 Minuten langes Erhitzen gibt etwas hellere und dauerndere Phosphore. Im vorliegenden wurde fast immer mit 30 Minuten gearbeitet.

4. Der Einfluß der *Schmelzzusätze* wurde eingehend untersucht. Die Resultate sind in Tab. III zusammengefaßt und beziehen sich auf eine konstante Konzentration von 0,002 g Mn/g  $\text{ZnS}$ ,  $900^\circ$  und 25 Minuten. Nur die  $\alpha$ -Bande konnte gut hervorgebracht werden; für  $\beta$  und  $\gamma$  fand sich kein gut bevorzugender Zusatz.<sup>3)</sup>

Betreffs der Sauerstoffsalze zeigte sich folgendes: Einfache Zusätze von Alkalisalzen geben nur schwache Phosphoreszenz; auch aus Alkalisalzen gemischte Zusätze verbessern dies nicht erheblich; mit Erdalkalisalzen gemischt wird das Nachleuchten besser. Chloride aber wirken auch hier auffallend günstig. Selbst einfache Chloride geben gute Phosphoreszenz; noch bessere Wirkungen ergeben Mischungen von Chloriden mit Erdalkalisalzen.  $\text{KCl}$  scheint etwas günstiger zu wirken als  $\text{NaCl}$ . Die Menge des Zusatzes ist von einigem Einfluß (1—2—3).

1) Damit steht im Zusammenhang, daß bei Anwendung unreinen  $\text{ZnS}$  bei kurzem Glühen bei tiefster Temperatur zunächst fast nur das grüne Leuchten der  $\text{ZnCu}\alpha$ -Bande bemerkbar ist und erst bei längerem Glühen die Manganphosphoreszenz hervortritt.

2) J. Hirsch, Dissertat. Heidelberg 1912. S. 15 u. 17.

3) Ähnliches ist bei  $\text{CaSMn}$  beobachtet (P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 232. 1904).

Tabelle III.  
ZnSMn.

Zahl	Schmelzmittel	m-Prozeß	d-Prozeß			Zahl	Schmelzmittel	m-Prozeß	d-Prozeß		
			Int.	Int.	Dauer				Int.	Int.	Dauer
1	NaCl 5 mg	2	4	<i>d</i>		12	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	2	<i>z</i>	
2	" 50 "	2	5	<i>d</i>		13	MgCl <sub>2</sub>	2	4	<i>d</i>	
3	" 150 "	2	6	<i>d</i>		14	MgF <sub>2</sub>	0	1	<i>z</i>	
4	NaF	0	0	—		15	CaF <sub>2</sub>	2	3	<i>z</i>	
5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	—		16	NaCl + CaF <sub>2</sub>	2	5	<i>d</i>	
6	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0	2	<i>z</i>		17	NaCl + MgF <sub>2</sub>	2	5	<i>z d</i>	
7	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0	0	—		18	NaCl + MgHPO <sub>4</sub>	2	6	<i>d</i>	
8	KCl	2	5	<i>d</i>		19	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + MgCl <sub>2</sub>	2	6	<i>d</i>	
9	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	1	<i>z</i>		20	KCl + MgHPO <sub>4</sub>	2	5	<i>z d</i>	
10	K <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>10</sub>	0	1	<i>z</i>		21	K <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>10</sub> + MgF <sub>2</sub>	0	4	<i>z</i>	
11	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	1	<i>z</i>		22	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + CaF <sub>2</sub>	1	0	—	

Anm.: Die Menge des Zusatzes betrug, mit Ausnahme von 1 und 3, stets 0,05 g/g ZnS.

#### B. Die Banden und ihre Eigenschaften.

Die Emission der ZnSMn-Phosphore umfaßt in beinahe allen Fällen nur die bereits bekannte gelbrote  $\alpha$ -Bande; außerdem zeigte sich das Auftreten einer blauen ( $\beta$ ) und einer roten ( $\gamma$ ) Bande.

Das bei den CaMn-Phosphoren beobachtete Schwanken der Farbe der  $\alpha$ -Bande<sup>1)</sup> konnte auch hier festgestellt werden, wenn es auch nicht so auffallend in Erscheinung tritt, ohne daß sich gesetzmäßige Zusammenhänge in der Präparation ergaben. Die blaue  $\beta$ -Bande tritt nicht sehr häufig auf und ist bei gewöhnlicher Temperatur meist nicht sichtbar.

Die rote  $\gamma$ -Bande konnte sehr deutlich an zwei Phosphoren (Tab. II, 7 und 12) beobachtet werden, zeigt jedoch bei gewöhnlicher Temperatur sehr raschen Abfall.

*Spektrale Lage und Erregungsverteilung.* (Vgl. Tab. IV.)

Das bei ZnCu beobachtete Variieren der  $d$ -Maxima von Phosphor zu Phosphor trat auch hier auf. Besonders auffallend war ferner bei den  $\alpha d$ -Maxima, namentlich bei  $d_2$ , die starke Wanderung der Maxima bei Belichtung wie bei ZnCu.<sup>2)</sup>

1) P. Lenard, Ann. 15. S. 259. 1904.

2) Dies ist um so bemerkenswerter, als nach B. Gudden u. R. Pohl (Zeitschr. f. Phys. 2. S. 181, 190. 1920) eine Änderung der Dielektrizitätskonstante bei ZnMn durch Belichtung nicht eintritt. Vgl. Anm. 2 S. 201.

Tabelle IV.  
ZnSMn.

Bande	Emission $\mu\mu$	Erregungsmaxima $\mu\mu$				Bemerkungen
		$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	
$\alpha$	577	420	360	300	(255)	Über das Auftreten von $\alpha d_0 = (450 \text{ bis } 460)$ vgl. S. 206, Anm. 2
$\beta$	460	370	—	—	—	
$\gamma$	615	—	365	—	—	

Es ist zu beobachten, daß  $d_1$  meist viel weniger gut auftritt als  $d_2$ , welches immer sehr gut ausgebildet ist und bei kurzer Belichtung oft allein erscheint, während  $d_1$  im allgemeinen sehr langsam anklingt.  $d_3$  und  $d_4$  treten schwach und nicht häufig auf. Scharfe Maxima zeigten namentlich die Phosphore 28 (Tab. II) und 11 (Tab. III). Der  $m$ -Prozeß ist oft sehr stark entwickelt und reicht weit über das  $d$ -Maximum heraus (vgl. Fig. 3). Der Ultraviolettprozeß ist meist gut entwickelt, am besten zeigte ihn 16 (Tab. II).

#### Temperatureigenschaften.

Gelbe Bande ( $\alpha$ ): Der Bereich längeren Dauerleuchtens erstreckt sich von  $-170^\circ$ , wo das Nachleuchten noch immer stark und dauernd ist bis gegen  $+100^\circ$ . Der obere Momentanzustand wird ziemlich scharf bei  $+190^\circ$  erreicht.

Blau Band ( $\beta$ ): ist bei Zimmertemperatur schon im oberen Momentanzustand; beginnt bei  $-30^\circ$  nachleuchtend zu werden und ist bei  $-150^\circ$  noch immer sehr dauernd.

Rote Bande ( $\gamma$ ): bei  $+20^\circ$  immer nur sehr kurz auftretend, zeigt sie bei  $+50^\circ$  keine Aufspeicherung mehr; sie erreicht bei  $-30^\circ$  das beste Nachleuchten und ist bei  $-100^\circ$  schon wieder verschwunden.<sup>1)</sup>

### III. Die Phosphoreszenzerscheinungen anderer Schwermetalle.

#### 1. Wismut.

Dieses Metall, bei den Erdalkaliphosphoren so helles und dauerndes Nachleuchten ergebend, zeigte im ZnS bei gewöhnlicher Temperatur ein schwaches düster rötliches (manchmal

1) Die Ausleuchtung und Tilgung der ZnMn $\alpha$ -Bande vgl. bei P. Lenard, „Ausleucht. u. Tilg. III“. Heidelberg. Akad. 1918, A, 8. S. 62.

auch schwach grünliches) Nachleuchten. Schon die Bestrahlung mit Kathodenstrahlen läßt jedoch deutlich drei Banden erkennen, die denn tatsächlich bei tiefen Temperaturen gutes Nachleuchten zeigen. Bemerkenswert ist bei diesen Phosphoren die deutliche Schichtung, wenn man sie nach der Präparation aus dem Tiegel nimmt und belichtet.

Eine Aufzählung wichtigerer ZnBi-Phosphore gibt Tab. V.

Tabelle V.

ZnS<sub>Bi</sub>.

Zahl	g Bi auf 1 g ZnS	Tem- pera- tur ° C.	Dauer Min.	Schmelz- mittel	m-Prozeß		Farbe des Aufleuchtens	Be- mer- kun- gen
					Int.	Farbe		
1	0,0001	900	20	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	schwach	blau u. rot	zuerst blau, dann rot	hellste Phos- phore
2	0,0005	900	25	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +MgF <sub>2</sub>	mittel	blau u. rot	reines blau	
3	0,0008	850	15	KCl <sup>*)</sup>	—	—	blau, dann etw. grünlich	
4	0,001	750	10	NaCl	sehr stark	blau	rot u. blau	
5	0,001	900	4	NaCl	stark	blau	blau u. dann schwach rot	
6	0,001	900	30	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	schwach	rötlich	blau u. rot	
* 7	0,004	900	30	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +CaF <sub>2</sub>	stark	rot, bei tief. Temp. blau	blau u. rot, beide sehr stark	
* 8	0,004	900	15	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	stark	blau u. rot	blau u. stark rot	
9	0,004	1000	25	KCl[+CaF <sub>2</sub> ] <sup>*)</sup>	schwach	—	nur blau	
10	0,004	1100	25	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	—	blau u. rot, schwach	
11	0,004	1200	30	KCl[+CaF <sub>2</sub> ] <sup>*)</sup>	schwach	rot	blau u. rot, schwach	
12	0,006	1150	30	KCl[+CaF <sub>2</sub> ] <sup>*)</sup>	„	„	nur rot	
13	0,008	900	30	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +CaF <sub>2</sub>	„	„	blau u. sehr stark rot	
14	0,01	1200	30	KCl	„	rötlich	sehr schwach	heller Phosphor

<sup>\*)</sup> Das zu diesen Phosphoren angewendete ZnS war zunächst ohne Bi-Zusatz mit KCl 30 Min. auf 900° vorgeglüht, dann wurde Bi zugesetzt und wie oben angegeben geglüht, ohne erneuten Zusatz von KCl.

Die einzelnen Reihen entsprechen den betreffenden Reihen in Tab. II. Die Angaben über Farbe des Aufleuchtens beziehen sich, wenn nicht anders bemerkt, auf Belichtung bei — 180° und nachheriges Erwärmen. Die Beobachtung der Erregungsverteilungen wurde derart ausgeführt, daß die Phosphore in

dem in Fig. 2 abgebildeten Apparate bei  $-170^{\circ}$  erregt wurden; beim Erwärmen kommen die Maxima mit großer Deutlichkeit zum Vorschein. Die spektrale Untersuchung und die Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen ergaben folgende Eigenschaften der Banden:

Blaue Bande ( $\alpha$ ):  $\lambda = 455 \mu\mu$ ;  $d_1 = 397 \mu\mu$ ;  $d_2 = 330 \mu\mu$ . Beginnt bei  $-40^{\circ}$  zu erscheinen und bleibt bis gegen  $-125^{\circ}$ . Das Nachleuchten bei  $-160^{\circ}$  ist sehr schwach.

Grüne Bande ( $\beta$ ):  $\lambda = 525 \mu\mu$ ;  $d_2 = (345) \mu\mu$ . Bei gewöhnlicher Temperatur meist schwach, bei  $-180^{\circ}$  nicht mehr nachleuchtend; bei nachherigem Erwärmen ungefähr von  $-80^{\circ}$  an nach der  $\alpha$ -Bande allmählich erscheinend und dann bis zu  $+20^{\circ}$  bleibend.

Rote Bande ( $\gamma$ ):  $\lambda = 620 \mu\mu$ ;  $d_1 = (400) \mu\mu$ ;  $d_2 = 330 \mu\mu$ ;  $d_3 = (290) \mu\mu$ . Ist auch bei  $+20^{\circ}$  etwas dauernd, bei  $-60^{\circ}$  gut sichtbar und verschwindet allmählich unter  $-80^{\circ}$ . Bei den hier angewandten Präparationsbedingungen war sie meist am besten entwickelt.<sup>1)</sup>

## 2. Blei.

Auch diese Phosphore geben bei Zimmertemperatur kein die Intensität 1—2 überschreitendes Nachleuchten, zeigen jedoch wieder nach Bestrahlung bei tiefer Temperatur und darauf folgender Erwärmung sehr helles Aufleuchten, welches bei den hier dargestellten Phosphoren (vgl. Tab. VI) meist weißlich blau mit Übergang in grün war, entsprechend dem Zusammenwirken einer blauen, gelben und grünen Bande.

Die spektralen und Temperatureigenschaften sind folgende:

Grüne Bande ( $\alpha$ ):  $\lambda = 500 \mu\mu$ ;  $d_2 = 340 \mu\mu$ . Zeigt bei Zimmertemperatur etwas Dauer, wird bei tieferen Temperaturen heller und ist bei  $-130^{\circ}$  schon verschwunden.

Blaue Bande ( $\beta$ ):  $\lambda = 455 \mu\mu$ ;  $d_1 = 330 \mu\mu$ . Ihr Dauerbereich liegt zwischen  $-120^{\circ}$  und  $-20^{\circ}$ . Unterhalb  $-60^{\circ}$  ist sie bereits abnehmend. Sie kann ziemliche Helligkeit erreichen.

Gelbe Bande ( $\gamma$ ):  $\lambda = 585 \mu\mu$ ;  $d_1 = 400 \mu\mu$ . Diese Bande, im Nachleuchten meist nur schwach auftretend, zeigte sich bei

<sup>1)</sup> Auch bei  $\text{CaSeBi}$ , das ebenfalls tiefe Temperaturlagen besitzt, ist  $\gamma$  leichter zu guter Entwicklung zu bringen als  $\alpha$ ; vgl. F. Kittelmann, Ann. d. Phys. 46. S. 182. 1915.

Tabelle VI.  
ZnSPb.

Zahl	g Pb auf 1 g ZnS	Temperatur ° C.	Dauer Min.	Schmelzmittel	m-Prozeß		Aufleuchten
					Int.	Farbe	
1	0,0001	900	100	$K_2B_2O_{10}$	schwach	gelb, kein grün	schwach, von rötlich-gelb über weißlich in grün übergehend
2	0,0002	850	12	$Na_2SO_4 + CaF_2$	hell	grün, in d. Kälte gelb	blau, dann in gelbgrün übergehend
3	0,0002	900	10	NaCl	„	blau u. rötlich gelb	blau u. gelb schwach, grün werdend
*4	0,0002	900	15	$K_2SO_4$	„	grün, in d. Kälte gelb	sehr hell blau, dann in deutl. gelb übergeh., schließlich grün
5	0,0002	1050	15	$ZnO + K_2B_2O_{10}$	schwach	} rötlich-gelb	blau, in grün übergeh.
6	0,0005	900	25	$MgF_2 + KCl$	„		rötlichgelb, dann weißlich werdend

einigen Phosphoren sehr hell bei Behandlung mit Kathodenstrahlen und tritt auch bei den härteren der ZnPb-Phosphore in der Farbe ihres Tribolumineszenzleuchtens auf.

## 3. Silber.

Diese Phosphore sind ausgezeichnet durch ihre bei tiefen Temperaturen auftretende sehr helle blaue Emission, die zu

Tabelle VII.  
ZnSAg.

Zahl	g Ag auf 1 g ZnS	Temperatur ° C.	Dauer Min.	Schmelzmittel	m-Prozeß		Aufleuchten
					Int.	Farbe	
1	0,00006	900	15	$LiSO_4 + Li_3PO_4$	sehr hell	blau, bei tief. Temp. gelb	violett und etwas gelb
2	0,00006	900	20	$CaF_2$	schwach	gelb u. etwas grün	violett
3	0,0001	950	15	$CaF_2 + Na_2SO_4$	mittel	blau u. gelb gemischt	violett (nicht stark), dann etwas gelb
4	0,0001	1100	50	$CaF_2 + KCl$	schwach	gelb u. etwas grün	gelbgrün
*5	0,0002	900	10	„	hell	blau, bei tief. Temp. weißl.	hell violett und etwas gelb
*6	0,0002	900	30	„	mittel	grün u. etwas blau	hell violett, in grün übergeh.



den hellsten hier untersuchten gehört. Außerdem zeigte sich noch grünes und gelbes Leuchten. Einige Bereitungsvorschriften sind in Tab. VII mitgeteilt.

Die Bandeneigenschaften sind folgende:

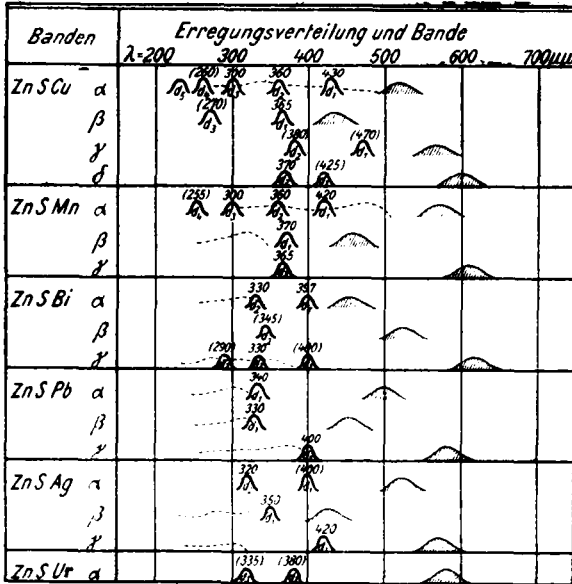
Grüne Bande ( $\alpha$ ):  $\lambda = 525 \mu\mu$ ;  $d_1 = (400) \mu\mu$ ;  $d_2 = (320) \mu\mu$ . Die Bande ist bei  $+20^\circ$  merklich, hat bei  $-70^\circ$  ihr hellstes Nachleuchten und ist bei  $-170^\circ$  bereits recht schwach.

Violette Bande ( $\beta$ ):  $\lambda = 430 \mu\mu$ ;  $d_1 = 350 \mu\mu$ . Hat bei  $-170^\circ$  noch sehr gutes Nachleuchten; das Optimum liegt bei  $-120^\circ$ ; gegen  $-30^\circ$  verschwindet die Bande.

Gelbe Bande ( $\gamma$ ):  $\lambda = 570 \mu\mu$ ;  $d_1 = 420 \mu\mu$ . Tritt bei ungefähr  $-50^\circ$  auf, ist auch mit Kathodenstrahlen gut sichtbar.

#### 4. Uran.

Da diese Phosphore bereits Gegenstand physikalischer Untersuchungen<sup>1)</sup> gewesen sind, wurde auch dieser Schwer-



Die punktierten Linien stellen die Verteilung des  $m$ -Prozesses bei Belichtung mit Mg-Wasserfunken dar.

Fig. 3.

metallzusatz einer Untersuchung unterworfen. Sie zeigten in analoger Weise, wie die vorhergehenden hergestellt (mit einem

1) B. Gudden und R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. 2. S. 181. 1920.

durchschnittlichen Gehalt von 0,001 g Ur/g ZnS), als besonders charakteristisch eine gelbe Bande ( $\alpha$ ):  $\lambda = 580 \mu\mu$ ;  $d_2 = (380) \mu\mu$ ;  $d_3 = (335) \mu\mu$ . Sie tritt sowohl im *m*-Leuchten als auch namentlich im Nachleuchten von  $-80^\circ$  aufwärts an auf und kann beträchtliche Intensität erreichen. Außerdem kam eine blaue Bande zur Beobachtung, die beim Aufleuchten nach Belichtung bei  $-180^\circ$  zuerst auftritt, allerdings nur in geringer Intensität. Ein ebenfalls auftretendes schwach grünes Leuchten ließ sich nicht mit Sicherheit von der ZnCu $\alpha$ -Bande unterscheiden.<sup>1)</sup>

#### 5. Nickel und Kobalt.

Von diesen beiden Metallen ergab trotz mehrfacher Versuche nur Co bei Behandlung mit Kathodenstrahlen eine einigermaßen helle und sehr scharfe Bande bei  $565 \mu\mu$ ; Ni zeigte weder bei tiefen Temperaturen noch unter Kathodenstrahlen merkliche Phosphoreszenz.

Sehr auffallend ist bei ZnNi die lebhaft gelbe Eigenfärbung, die selbst bei einem Zusatz von 0,00001 g Ni/g ZnS sehr bemerkenswert hervortritt. Das Absorptionsspektrum dieses Pulvers zeigt eine bei  $515 \mu\mu$  beginnende ins violett ziemlich gleichmäßig ansteigende Absorption.

#### Zusammenfassung.

1. Es wird eine zuverlässige Methode zur gleichmäßigen Herstellung von Zinksulfidphosphoren im Laboratorium angegeben, die bisher fehlte, wodurch die Entwertung so vieler bisheriger Untersuchungen an phosphoreszierendem Zinksulfid oder „Sidotblende“ durch Benutzung von käuflichen Präparaten von nicht oder nicht genügend festgestellter Zusammensetzung in Zukunft fortfallen kann.

2. Es wird der Einfluß der einzelnen Herstellungsbedingungen auf die ZnSCu- und ZnSMn-Phosphore untersucht.

3. Es werden die Eigenschaften der Phosphoreszenzbanden von ZnSCu und ZnSMn angegeben. Es werden dabei auch

1) Ein von einer Fabrik als ZnS mit Ur-Zusatz zur Verfügung gestelltes Präparat mit grüngelbem Nachleuchten zeigte nicht diese ausgeprägten Eigenschaften, da diese, wenn überhaupt vorhanden, durch die noch vorhandenen starken Nebenphosphoreszenzen (hauptsächlich Cu) verdeckt waren.

die von Hrn. Lenard aus den in der Literatur vorliegenden Beobachtungen an käuflichen Präparaten über die Bandeneigenschaften gesammelten Angaben bestätigt, wodurch auch die Möglichkeit und Berechtigung gegeben ist, die früheren Literaturangaben in Hinsicht der verwendeten Phosphore einer nachträglichen Prüfung, Deutung und Verwertung zu unterziehen.

4. Es wird eine Reihe bisher unbekannter Phosphoreszenzbanden verschiedener Schwermetalle im Zinksulfid mitgeteilt und deren Eigenschaften untersucht.

5. Es wird eine zusammenfassende Darstellung der Banden und ihrer Erregungsverteilungen gegeben (Fig. 3), wobei die serienmäßige Anordnung der Dauererregungsstellen, wie sie bei den anderen schon bekannten Phosphoren von Hrn. F. Schmidt (Ann. d. Phys. **64**, S. 713. 1921) nachgewiesen worden ist, deutlich in Erscheinung tritt.

Es ist mir ein besonderes Bedürfnis, an dieser Stelle Hrn. Geheimrat Lenard für sein freundliches Entgegenkommen, welches die Inangriffnahme vorliegender Arbeit ermöglichte, und deren Durchführung er durch viele wertvolle Ratschläge stets gefördert hat, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Heidelberg, Radiologisches Institut.      Januar 1921.

(Eingegangen 8. Februar 1921.)