

linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Eindringtiefe der Färbungszone und der reziproken absoluten Temperatur.

Die Arbeit wurde von Herrn Professor A. Smekal angeregt und im Institut für theoretische Physik der Universität Halle ausgeführt. Herrn Professor Smekal bin ich für stete Förderung zu Dank verpflichtet.

Schrifttumsübersicht.

- (1) E. Warburg, Wiedemanns Ann., **21** (1884), S. 622; Ann. d. Phys., **40** (1913), S. 327; A. Güntherschulze, Ann. d. Phys., **40** (1913), S. 335.
- (2) C. A. Kraus und E. H. Darby, J. Amer. chem. Soc., **44** (1922), S. 2783/97. (Ref. Glastechn. Ber., **2** (1924/25), S. 85.)
- (3) E. Warburg, Wiedemanns Ann., **21** (1884), S. 622; R. Schwarz und J. Halberstadt, Z. anorg. allg. Chem., **203** (1932), S. 365—372. (Ref. Glastechn. Ber., **11** (1933), H. 1, S. 34.) — Eine neuere Arbeit der letzteren wird im vorliegenden Hefte, S. 140, referiert.
- (4) H. Schönborn, Z. f. Physik, **22** (1924), S. 305 bis 316 (Ref. Glastechn. Ber., **3** (1925/26), S. 96); M. Fulda, Diss. Greifswald 1927, Sprechsaal Keramik usw., **60** (1927), Nr. 42/46. (Ref. Glas-

techn. Ber., **6** (1928/29), S. 203.) — Vgl. auch A. Smekal, Glastechn. Ber., **7** (1929/30), S. 265.

- (5) Vgl. etwa Z. Gyulai, Z. f. Physik, **33** (1925), S. 251; **39** (1926), S. 636.
- (6) Vgl. die Leitfähigkeitsmessungen an geschmolzenen Salzen von W. Biltz und W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem., **152** (1926), S. 267.
- (7) Siehe auch die seither erschienene Mitteilung von A. Güntherschulze und O. Mohr, Z. f. techn. Phys., **13** (1932), S. 355, ferner A. Güntherschulze, Z. Elektrochem., **19** (1913), S. 122. (Ref. der ersten Arbeit im vorlieg. Hefte, S. 140.)
- (8) H. Schönborn, a. a. O., S. 311 (492° C); M. Fulda, a. a. O. (etwa 493° C).
- (9) Vgl. H. Schönborn, a. a. O.; M. Fulda, a. a. O.; A. Smekal, a. a. O.
- (10) Siehe M. Fulda, a. a. O.; A. Smekal, a. a. O., Bild 4.
- (11) E. Manegold und F. A. Schneider, Z. phys. Chem., **158** (1932), S. 197. (Ref. demnächst.)
- (12) Vgl. R. Lorenz und W. Eitel: „Pyrossole“ (Leipzig 1926), S. 112—113.

Weiteres Schrifttum siehe bei F. Eckert: „Ueber die physikalischen Eigenschaften der Gläser“, Jb. Radioaktivität Elektronik, **20** (1923), S. 93—275; Glastechn. Ber., **1** (1923/24), S. 129—142 (bes. S. 135); bei F. Späte: „Anforderungen an die in der Elektroindustrie verwandten Gläser“, Glastechn. Ber., **10** (1932), S. 521 bis 540 (bes. S. 538/9); und in den „Glastechnischen Tabellen“ (Berlin 1932, Verlag J. Springer).

(6905)

Phosphoreszenz bei Gläsern.

DK 535.375 : 666.11

Von Alfons Schloemer.

(Mitteilung aus dem Chemischen und dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule in Aachen.)
(Eingegangen 31. Dezember 1932.)

Beobachtungen früherer Autoren. — Versuche mit Natriumsilikat. — Verbindung der Gitterbauvorstellung und der Solvatationstheorie.

1. Frühere Beobachtungen.

Obleich verschiedentlich die Existenz nachleuchtender glasig-amorpher Körper bezweifelt wurde, muß doch auf Grund des Schrifttums angenommen werden, daß Phosphoreszenz, wenigstens vereinzelt, bei Gläsern beobachtet worden ist. So fanden z. B. Elster und Geitel (1), daß gewöhnliches Glas und ganz besonders das für photoelektrische Alkalimetalzellen häufig gewählte Uviolglas nach Bestrahlung mit ultraviolettem Licht eine, dem Auge bei völliger Dunkelheit deutlich sichtbare, langsam abklingende Phosphoreszenz zeigt.

Eckert und Schmidt (2) erschmolzen ein Glas mit 73% SiO₂, 10% CaO und 17% Na₂O und mit Zusätzen von 0,5% Ce₂O₃ und 0,5% As₂O₃, bei dem sie nach Bestrahlung mit ultraviolettem Licht einer Hanauer Quarz-Quecksilber-Lampe ohne Filterglasscheibe Phosphoreszenz feststellen konnten. Ohne Arsengehalt zeigten andere Cergläser zwar manchmal Fluoreszenz, aber kein Nachleuchten.

Bei der Suche nach einem Verfahren zur Darstellung leuchtfreien Calciumwolframats stießen Schleede und Tsao (3) auch auf Arsen als Erreger der Phosphoreszenz. Der Gehalt an Arsen, den Eckert in seinem Glase anwandte, ist größenordnungsgemäß der-

selbe wie der, den Schleede zu seinen Versuchen benutzte.

Schon lange vorher aber hatte Saegmüller (4) mit einer Reihe Schottscher Gläser experimentiert und gefunden, daß einige von ihnen Phosphoreszenz zeigten, und zwar ist aus seinen Angaben zu ersehen, daß gerade die Gläser, welche die stärkste Fluoreszenz zeigten, nach Abschalten der Erregung nachleuchteten. Nach längerer Belichtung phosphoreszierten diese Gläser bis zu 10 und 20 Minuten lang.

2. Eigene Versuche.

Eigene Versuche ergaben Phosphoreszenz auch an Natriumsilikatgläsern. Diese Gläser wurden mit 0,0001 g Kupfer oder mit 0,0001 g Chrom oder mit 0,001 g Mangan auf je 1 g Natriumsilikat aktiviert (5). Nach Belichtung mit filtrierte ultraviolettem Licht zeigten sie kein Nachleuchten, wohl aber unter Kathodenstrahlung verschiedener Geschwindigkeit und Stärke. Die Gläser zeigten bei der Untersuchung im Polarisationsmikroskop keine Anzeichen für das Vorhandensein kristalliner Teile.

Auch eine Untersuchung vieler Gläser unbekannter Herkunft hatte den Erfolg, daß vier farblose Gläser gefunden wurden, die bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlung von 60 kV

Erregerspannung ein Nachleuchten bis zu 60 Sekunden zeigten.

3. Deutung der Phosphoreszenz von Gläsern.

Die angeführten Beobachtungen stehen in einem gewissen Gegensatz zu den Anschauungen, die einige Autoren (6) über die Phosphoreszenz überhaupt bekannt gegeben haben, aber in schöner Übereinstimmung mit der eigenen, früher geäußerten (7) Auffassung dieser Phosphore als feste Lösungen und mit der von W. Weyl (8) veröffentlichten Solvatationstheorie des Glases. Wenn man die Solvatationstheorie auf die glasigen nachleuchtenden Körper anwendet, so ist damit eine Annäherung an die Lenardsche Zentrenbauvorstellung (6) verbunden, da Lenard auch seine Erdalkalisulfid-Phosphore für amorph hielt†).

Wie bei kristallinen Substanzen eine Störung des Raumgitters durch gitterfremde Atome zur Erzeugung des Nachleuchtens notwendig ist, so scheint auch bei Gläsern das Auftreten von Phosphoreszenz mit dem Vorhandensein von Spannungen irgendwie kausal verknüpft zu sein.

Die notwendige Orientierung der Atome, die im ersten Falle durch Kristallisation erreicht wird, kann bei phosphoreszierenden Gläsern durch die Solvatation bewirkt werden.

Nach H. Salmang††) findet die Aggregation der Moleküle während der Erstarrung des Glasflusses statt. Es dürfte daher für die Entwicklung der Phosphoreszenz günstig sein, das Material möglichst lange innerhalb dieses Temperaturintervalls zu halten*).

Beiden Fällen gemeinsam ist die Annahme eines zentralen Ions, umgeben von rhythmisch

†) Im Sinne der Solvatationstheorie kann man glasige Körper wohl nicht mehr als amorph, als völlig ungeordnet, betrachten, daher müßte man diesen Ausdruck für feste Solvate tunlichst vermeiden.

††) Herrn Prof. Salmang bin ich zu Dank verpflichtet, da er mir das Manuskript seiner neuen Arbeit mit O. Körner vor der Veröffentlichung überließ. (Anm. d. Schriftl.: Der Aufsatz ist inzwischen erschienen; s. Nr. 9 der Schriftumsübersicht.)

*) Die große Bedeutung der Kenntnis der Wärmevergeschichte der Phosphore ist sicher bisher immer noch nicht in ihrer ganzen Ausdehnung erkannt worden. Sowohl Art wie Stärke der Phosphoreszenz hängen wesentlich von der thermischen Vergangenheit des Materials ab.

wechselnd geladenen Masseteilchen, einerseits den Ionen im Gitter der kristallinen Grundmasse, andererseits den elektrisch differenzierten Molekülgruppen des Glases, die im Idealfalle in Kugelform das Zentralatom umgeben.

Die Gitterbauvorstellung bei kristallinen Phosphoren und die Solvatationstheorie bei phosphoreszierenden Gläsern können auf diese Weise auf eine gemeinsame Basis gestellt werden.

4. Zusammenfassung.

Von einigen Autoren wurde bisher die Existenz nachleuchtender Gläser in Abrede gestellt. Aus der Literatur und aus eigenen Versuchen geht jedoch hervor, daß Phosphoreszenz an glasigem Material verschiedentlich beobachtet werden konnte. Da die Konstitution glasiger Phosphore sich nicht mit der Gitterbauvorstellung restlos erklären läßt, wurde zu diesem Zwecke die Solvatationstheorie zu Hilfe genommen.

5. Schrifttum.

- (1) J. Elster und H. Geitel, Physikal. Ztschr., 21 (1920), S. 361. (Ref. im vorlieg. Hefte, S. 140.)
- (2) F. Eckert und K. Schmidt, Glastechn. Ber., 10 (1932), H. 2, S. 80–85; s. a. F. Eckert, Z. techn. Phys., 7 (1926), S. 300–301. (Ref. Glastechn. Ber., 5 (1927/28), S. 279.)
- (3) A. Schleede und T. H. Tsao, Ber. Deutsch. chem. Ges., 62 (1929), S. 763.
- (4) G. M. Saegmüller, Dissert. Jena 1911.
- (5) Siehe a. A. Schloemer, Journ. f. prakt. Chemie, 133 (1932), S. 51–59, S. 257–258. (Ref. im vorlieg. Hefte, S. 140.) Dort sind auch Lumineszenzerscheinungen der Silikate von Zink, Lithium, Calcium und Magnesium beschrieben. Es kann jedoch dabei nicht von Gläsern gesprochen werden, wenn auch die Produkte jedenfalls teilweise amorph gewesen sind. Bei einigen dieser Produkte konnte auch Nachleuchten nach Beendigung der Erregung beobachtet werden.
- (6) Hier sei nur auf zwei Literaturzusammenstellungen hingewiesen:
 - a) R. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 3. Aufl. Berlin 1928.
 - b) P. Lenard, F. Schmidt, R. Tomaschek, Handb. der Experimentalphysik, Bd. 23, Phosphoreszenz—Fluoreszenz, I. und 2. Teil.
- (7) A. Schloemer, Dissert. Aachen 1930.
- (8) W. Weyl, Glastechn. Ber., 10 (1932), S. 541–556.
- (9) O. Koerner, H. Salmang, W. Lerch, Sprechsaal Keramik usw., 65 (1932), Nr. 52, S. 925 bis 926. (Ref. im vorlieg. Hefte, S. 139.)

(6946)

DK 628.9(063)(43) : 666.175(063)

Kommission für Beleuchtungsglas

der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft und der Deutschen Beleuchtungstechnischen Gesellschaft.

Bericht über die seit 1931 durchgeführten Arbeiten.

Erstattet von Dr.-Ing. L. Bloch.

(Eingegangen 9. Februar 1933.)

Die früheren Arbeiten der gemeinsam von der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft und der Deutschen Beleuchtungstechnischen Gesellschaft gebildeten Kommission bezogen sich auf die Kennzeichnung ebener Proben von Trüb- und Mattgläsern durch ihre Haupteigenschaften: Durchlässigkeit, Reflexion, Absorption und Streuvermögen, sowie auf die Klasseneinteilung der Trüb- und Mattgläser. Hierüber wurde in dieser Zeitschrift vom

Ref.¹⁾ und ferner auch in der Arbeit von Weigel²⁾ eingehend berichtet.

Nach Abschluß dieser Arbeiten wandte sich die Kommission der Kennzeichnung der Eigenschaften von Glocken und Schalen aus

¹⁾ L. Bloch, Glastechn. Ber., 7 (1929/30), H. 9, S. 374–380; 9 (1931), H. 6, S. 354/355.

²⁾ Weigel, Glastechn. Ber., 10 (1932), H. 6, S. 307–335, bes. S. 332 ff.