

Kaltes Licht

am Beispiel der Festkörper- und Chemilumineszenz

R. J. Schwankner, M. Eiswirth, A. Schöpf und M. Steiner

Plus Lucis

Gedenkschrift an der Universität Wien auf *Carl Auer v. Welsbach* (1858–1929)

1 Historisches

Lichterscheinungen welche scheinbar oder tatsächlich von der Temperaturstrahlung (schwarzer Körper) entkoppelt sind, erfreuten und erfreuen sich steter Beliebtheit (Abb. 1–4). Die Legenden und Fabeln des Nahen und des Fernen Ostens sind so z. B. voll von Berichten über wunderbar lumineszierende Edelsteine, sei es der Karfunkel oder der im „Dunkel leuchtende Saphir von Ragusa“ in der Beschreibung des großen Manieristen Benvenuto Cellini (1500–1571).

Phänomene der Biolumineszenz (vgl. Abb. 1) wie das Leuchten der Glühwürmchen, faulenden Fisches wie Holzes, sowie das Meeresleuchten waren Aristoteles schon vertraut.

Einer kritischen Auseinandersetzung der wenigen belletristisch überlieferten Tatbestände vermochten letztere oft nicht standzuhalten, ist doch die

experimentell bekannte Nachleuchtdauer oft zu gering, um das Zwielflicht zu überdauern. Auch wurden eindeutig nicht lumineszenzfähige natürliche Minerale (Rubine, Granate, Spinelle) als solche oft fälschlich angeführt [1]. Um 1600 jedoch gelingt dem Bologneser Schuhmacher-Alchimisten *Vincentius Casciorolus* das Kunststück, aus Schwerspat („BaSO₄“), einem Mineral, das in der Nähe seiner Heimatstadt aufscheint, durch teilweise thermische Reduktion einen Leuchtstein (Stein von Bologna, Mondstein, Lichtschwamm) herzustellen, welcher im Dunkeln phophoreszierend fortan für teures Geld feilgeboten wurde.

Aus heutiger Sicht enthält der Bologneser Leuchtstein neben den Hauptkomponenten BaSO₄/BaS Spuren von Bi und/oder Mn. Dieses Phänomen erweckte nicht nur das Interesse der Zeitgenossen, sondern noch *Goethe* widmete dem Bologneser Stein auf seinem Weg von Ferrara (über Cento) nach Florenz in Bologna am 18. Oktober 1786 anlangend einen ganzen Tag seiner „Italienischen Reise“:

„Bologna, den 20. abends
Diesen heiteren schönen Tag habe ich ganz unter freiem Himmel zugebracht. Kaum nahe ich mich den Bergen, so werde ich schon wieder vom Gestein angezogen. Ich komme mir vor wie Antäus, der sich immer neu gestärkt fühlt, je kräftiger man ihn mit seiner Mutter Erde in Berührung bringt.

Ich ritt nach Paderno, wo der sogenannte Bologneser Schwerspat gefunden wird, woraus man die kleinen Kuchen bereitet, welche kalziniert im Dunkeln leuchten, wenn sie vorher dem Lichte ausgesetzt gewesen, und die man hier kurz und gut Fosfori nennt. Auf dem Weg fand ich schon ganze Felsen Fraueneis zu Tage anstehend, nachdem ich ein sandiges Tongebirg hinter mir gelassen hatte. (...)

Das schiefrige Gestein ist so innig mit Schwefelkies gemischt, daß es, von Luft und Feuchtigkeit berührt, sich ganz und gar verändert. Es schwillt auf, die Lagen verlieren sich, es entsteht eine Art Letten, muschlig, zerbröckelt, auf den Flächen glänzend wie Steinkohlen. Nur an großen Stücken, deren ich mehrere zerschlug und beide Gestalten deutlich wahrnahm, konnte man sich von dem Übergange, von der Umbildung überzeugen. Zugleich sieht man die muschligen Flächen mit weißen Punkten beschlagen, manchmal sind gelbe Partien drin; so zerfällt nach und nach die ganze Oberfläche, und der Hügel sieht wie ein verwitterter Schwefelkies im großen aus. (...)

Nun stieg ich aus den Schluchten des bröckelig aufgelösten Gebirgs hinauf, wie sie von den letzten Regengüssen durchwaschen waren, und fand zu meiner Freude den gesuchten Schwerspat häufig, meist in unvollkommener Eiform, an mehreren Stellen des eben zerfallenden Gebirgs hervorschauen, teils noch von dem Ton, in welchem er stak, genau umgeben. (...)

Die von mir aufgefundenen Stücke, nähern sich größer oder kleiner, einer unvollkommenen Eigestalt, die kleinsten gehen wohl in eine undeutliche Kristallform über. Das schwerste Stück, welches ich gefunden, wiegt siebzehn Lot. Auch fand ich in demselbigen Ton lose, vollkommene Gipskristalle. Nähere Bestimmung werden Kenner an den Stücken, die ich mitbringe, zu entwickeln wissen. Und ich wäre nun also schon wieder mit Steinen belastet! Ein Achtelzentner dieses Schwerspats habe ich aufgepackt. (...)" [2].



Abb. 1: Bakterienlicht (Kultur angelegt mit Hilfe von nicht konservierter Seefisch-(z. B. Herings-)haut) kann auch zur Portraitbeleuchtung (hier H. Molisch 1856–1937) herangezogen werden (Photo: F. Bukatsch, München; offene Blende, $t_{\text{Bel}} \leq 1 \text{ h}$, [11])

Die Entdeckung des Elements Phosphor (Brandt 1669) welches zunächst beim Eindampfen goldgelben menschlichen Urins unter Luftabschluß erhalten wurde, stimulierte weithin die Beschäftigung mit Leuchtphänomenen, wobei es sich hierbei um eine stoffliche Umwandlung, nämlich die in vielen Stufen unter Lichtemission verlaufende Luftoxidation zu P_4O_{10} handelt (Abb. 2).

Nicht ungefährlich erscheint uns heute damalige Phosphorpomade, welche Schausteller bei nächtlichen Jahrmarktspossen in Zeiten mangelhafter Bühnenbeleuchtung einerseits zu gespenstischen Auftritten verhalfen, andererseits zu manch bedauernswertem Unfall ob der Gift- und Brandwirkung des weißen Phosphors Anlaß gab. Ein Rezept hierfür überliefert Otto Paul Krätz:

„Wenn man 10 Gran Phosphorus mit einer Unze Pomade nach und nach wohl vermischt, so bekommt man eine leuchtende Pomade. Reibt man mit dieser das Gesicht oder die Haare, so werden diese Orte im Dunkeln leuchten, und den Unwissenden in Verwunderung versetzen“ [3].

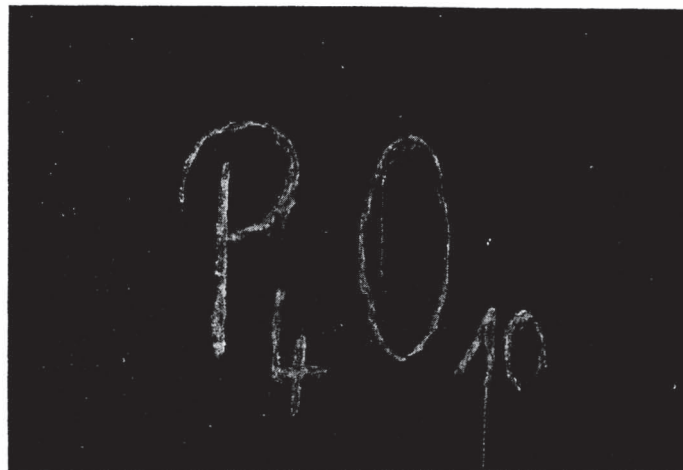


Abb. 2: „Schreiben“ mit einer Lösung von weißem Phosphor in Kohlenstoffdisulfid auf einer Tafel. Die extrem giftige und spontan zur Entzündung neigende Flüssigkeit wird unter außergewöhnlichen Vorsichtsmaßnahmen auf einen vorgezeichneten Kreideuntergrund aufgetragen (Mineralhaarpinsel). (Photo: A. Brummeisl, W. Berny und Verfasser; Kodak 400, Blende 4, $t_{\text{Bel}} = 300 \text{ s}$)



Abb. 3: Leuchtende Tierfigur (Nachleuchtdauer bis zu 5 Stunden bei Raumtemperatur); erzeugt durch aufgelegte lichtundurchlässige Maske bei der Erregung des $\text{ZnS}(\text{Cu})$ -Schirms mit Weißlicht. (Photo: M. Kischke (FHI, Berlin) und Verfasser; ILFORD HP 5 ISO 400, Blende 4, $t_{\text{Bel}} = 40 \text{ s}$)

Eine der ersten Anwendungen phosphoreszierender Materialien geht im übrigen auf Peter Poterius zurück, dessen nachleuchtende Tierfiguren einen „reizenden Anblick boten“ [1] (Abb. 3). Erst gegen Mitte des 19. Jahrhunderts griff Becquerel den Untersuchungsgegenstand Lumineszenz erneut auf [4] und entwickelte unter anderem Methoden für dessen Quantifizierung (e. g. Nachleuchtdauer), wobei er neben verschiedenen Edelsteinen, Fluß- und Kalkspat auch Uranylalze (Abb. 4) zum Studium heranzog. Verneuil schließlich konnte in vielen Fällen zeigen, daß geringe Verunreinigungen (Aktivatoren wie Cu, Mn, Ag) für die Lumineszenzfähigkeit der betreffenden Chalkogenide (UnS , CuS , BaS ...) verantwortlich zeichnen [5, 6]. Crookes und Goldstein fanden sodann die Kathodolumineszenz (Abb. 4) von Mineralien, welche sie in entsprechende Gasentladungsröhren einschmolzen. Sie leiteten damit eine Entwicklung ein, die einerseits zum Studium der X -, „Uran“- und „Radium“-Strahlung führte, andererseits über die Anwendung von Radio-Luminophoren — etwa das Spinthariskop — mit die Grundlage für die Szintillationsdetektoren schufen [7–9].

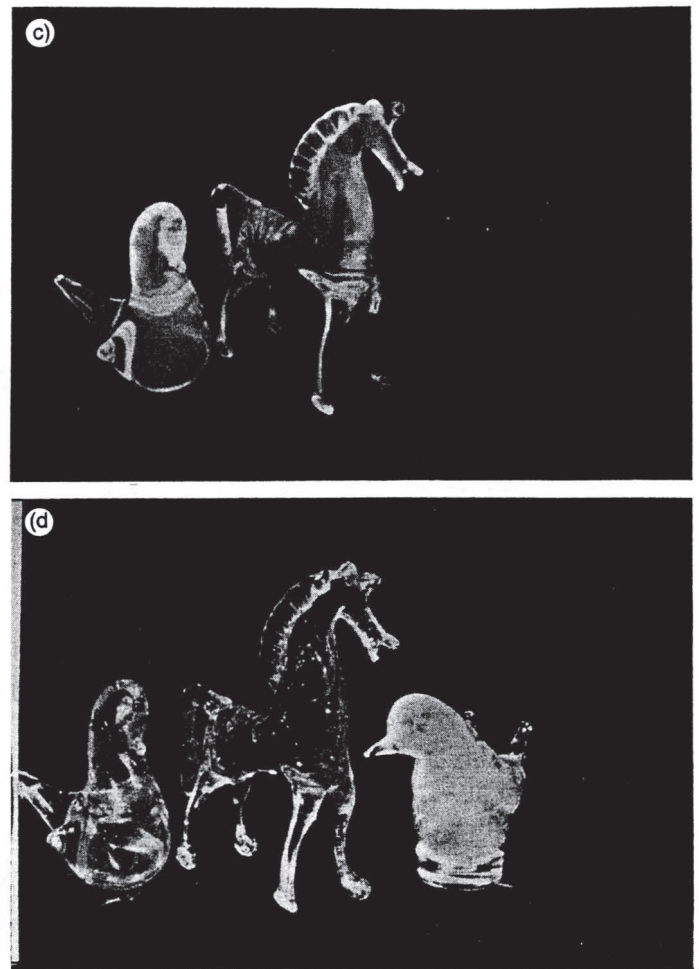
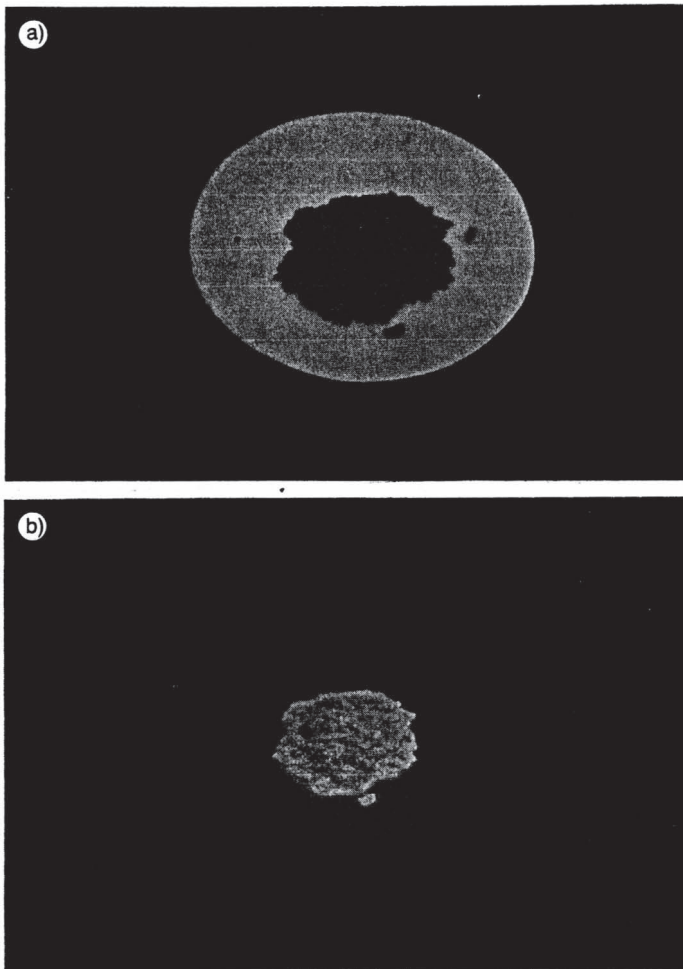


Abb. 4: Die Grünfluoreszenz des äquatorial koordinierten Uranylkatons (UO_2^{2+}) wird im Kontrast Tages-/langwelliges UV-Licht besonders deutlich, a, b: Uranylnitrat-Hexahydrat (Merck Nr. 8476) (Photo: Verfasser; Agfa CT 100, Blende 4, $t_{\text{Bel}} = 25$ s), c, d: Tierfiguren aus Gelbglas, zwei davon erweisen sich bei langwelliger UV-Bestrahlung als Urangläser (UO_2^{2+} -Grünfluoreszenz)

2 Begriffsbestimmung

Im Gegensatz zur durch das *Plancksche* Strahlungsgesetz beschriebenen thermischen Strahlung, die erst bei relativ hoher Temperatur (520°C ; Glühen) zur Emission sichtbaren Lichtes führt, versteht man unter *Lumineszenz* alle Leuchterscheinungen, die schon bei niedriger Temperatur stattfinden („kaltes Licht“). Diese Anregung kann verschiedenen Ursprungs sein; gemeinsam ist den Phänomenen, daß Elektronen in ein höheres Energieniveau befördert werden und anschließend ihre überschüssige Energie beim Übergang in den Grundzustand ganz oder teilweise in Form sichtbaren Lichts wieder abgeben [10]. Je nach der Natur der Anregung unterscheidet man verschiedene Arten von Lumineszenz (Tab. 1). So beruht etwa die *Elektrolumineszenz* auf einer angelegten Spannung. Erfolgt die Anregung über hochenergetische Strahlung, so spricht man von *Radiolumineszenz*. Man unterscheidet hier zwischen kathodo- (beschleunigte Elektronen, Abb. 5) Iono (α -Teilchen) und Röntgenlumineszenz (X-Strahlung). Das z. B. beim Zerstoßen von Zuckerkrystallen aufgrund der mechanischen Anregung zu beobachtende Leuchten nennt man *Tribolumineszenz*. Bei der *Chemilumineszenz* schließlich rührt die Anregungsenergie von einer chemischen Reaktion her.

Ein interessanter Aspekt ist, daß die Chemilumineszenz auch von Lebewesen wie Leuchtkäfern u. a. zur Biokommu-

nikation ausgenutzt wird (*Biolumineszenz*, Abb. 1) [11].

Der Begriff *Thermolumineszenz* ist etwas irreführend, da die eigentliche Anregung nicht thermisch erfolgt, sondern lediglich die Leuchterscheinung nach Anregung thermisch ausgelöst wird [12]. Präziser ausgedrückt können — etwa durch Bestrahlung — angeregte Elektronen strahlungslos in metastabile Zustände („Haftstellen“) relaxieren, von denen aus der direkte Übergang in den Grundzustand (in der Regel aus Symmetrie- und Erhaltungssätzen) verboten ist. Jedoch können diese Elektronen durch Erwärmen (500°C) in ein etwas energiereicheres Niveau angehoben werden, von wel-

Tab. 1: Verschiedene Arten der Lumineszenz

Art der Lumineszenz	Anregung	Beispiel/Anwendung
Elektro-	äußeres elektr. Feld	Lichtemittierende Diode (LED)
Kathodo-	beschleunigte Elektronen	Oszilloskop, Fernseher
Iono-	α -Teilchen	Spinthariskop, Szintigraphie
Röntgen-	Röntgenstrahlung	Röntgenschild
Tribo-	mechanische Anregung	Zerstoßen von Zuckerkrystallen
Chemi-	chemische Reaktion	weißer Phosphor an Luft, Luminol/Ozon
Kristallo-	Kristallisation	Arsen(III)-oxid
Sono-	Ultraschall	bestimmte Flüssigkeiten

chem aus der Übergang in den Grundzustand unter Lichtemission erfolgt.

Früher wurde bei Festkörpern die direkte Emission als *Fluoreszenz* (innerhalb vom weniger als 10^{-7} s), die verzögerte



Abb. 5: Kathodolumineszenz. Erzeugt durch Einschmelzen entsprechender Mineralproben in eine Kathodenstrahlröhre (Druckknopfexperiment Abt. Physik, Deutsches Museum, München)

Emission mit „Zwischenaufenthalt“ in einem metastabilen Zustand als *Phosphoreszenz* bezeichnet. Die Unterscheidung ist jedoch nicht immer eindeutig zu treffen, so daß nunmehr nur noch der Oberbegriff *Lumineszenz* für alle kalten Leuchtphänomene benutzt wird.

Naturgemäß ist das Auftreten von Lumineszenz eng mit der elektronischen Struktur des Materials sowie der Präsenz geeigneter angeregter (auch metastabiler) Zustände verknüpft.

Lumineszenz kann einerseits eine Eigenschaft einzelner Ionen oder Moleküle (wie z. B. bei zahlreichen organischen Luminophoren), andererseits auch mit elektronischen Niveaus verbunden sein, die nur im Festkörper auftreten (etwa bei Halbleitern). Eine Unterscheidung ist z. B. durch Auflösen in einem geeigneten Solvens möglich. So zeigen zahlreiche Uranyl-salze (aber auch Urangläser) bei UV-Bestrahlung intensive, meist grünliche Lumineszenz (Abb. 4a–d), die auch noch (wenngleich abgeschwächt) in Lösung zu beobachten ist.

Daraus folgt, daß bereits das (linear gebaute) Uranyl-Kation (UO_2^{2+}) die erforderlichen angeregten Zustände besitzen muß. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die elektronischen Niveaus am Uranatom in erster Linie von den stark gebundenen Sauerstoffatomen („axiales Ligandenfeld“) bestimmt werden, während weitere Bindungspartner wie Chlorid, Acetat, Wasser („äquatoriales Ligandenfeld“) lediglich eine geringe zusätzliche Niveauxaufspaltung (durch Symmetrierniedrigung) und Änderung der elektronischen Übergangswahrscheinlichkeit bewirken und dadurch nur die Wellenlänge und Intensität der Lumineszenz entsprechend verändern [13, 14]. Im Gegensatz dazu sind Lumineszenzerscheinungen bei Halbleitern eng mit Kristallbaufehlern verbunden, die naturgemäß nur im festen Zustand auftreten können.

3 Experimente

3.1 Festkörper-Lumineszenz am Beispiel eines II/VI-Halbleiters: ZnS (Cu)

Für die nachfolgend beschriebenen Experimente wird der Cu-dotierte II/VI-Halbleiter ZnS herangezogen, welcher als Dünnschicht in einer Kunststoffmatrix fixiert im Leuchtstoffhandel¹⁾ erhältlich ist [9].

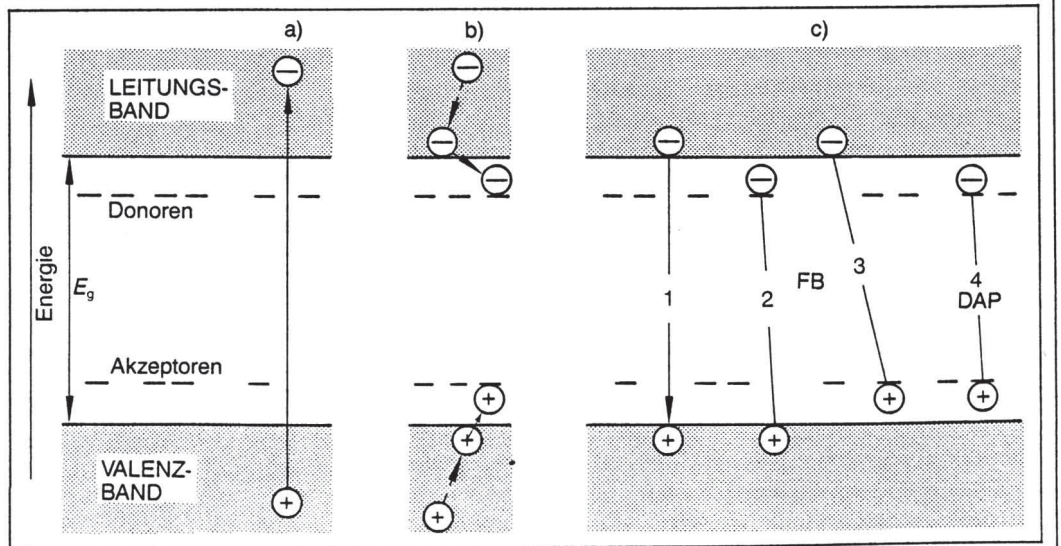
Nach erfolgter Erregung (vgl. Abb. 6a) etwa durch Weißlichtbestrahlung (z. B. Schreibtischlampe) laufen die in Abb. 6b, c in Termini des Bändermodells skizzierten Vorgänge ab, wenn gilt:

$$h\nu_{\text{err}} \geq E_g \quad (1)$$

(Bandabstand für ZnS: $E_g = 3,8 \text{ eV}$)

¹⁾ AGUPLAST-Leuchtplatte, Typ NL-GUN grün, A. Gutekunst KG, 7220 VS-Schwenningen

Abb. 6: Festkörperlumineszenz (vgl. Text) Termschema a: Anregung, b: Relaxion, c: Möglichkeiten der radiativen Rekombination



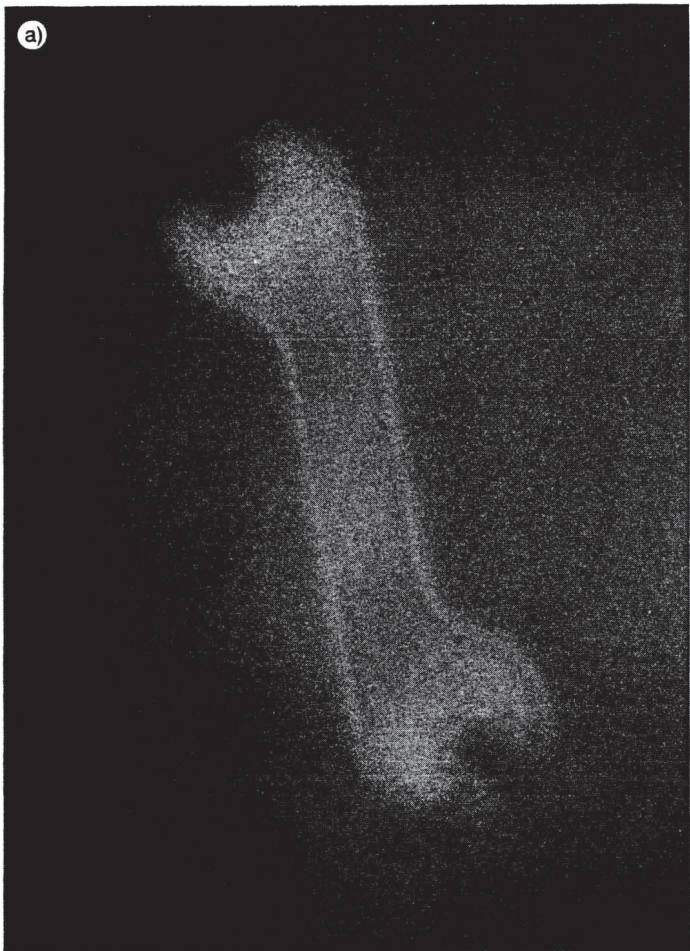


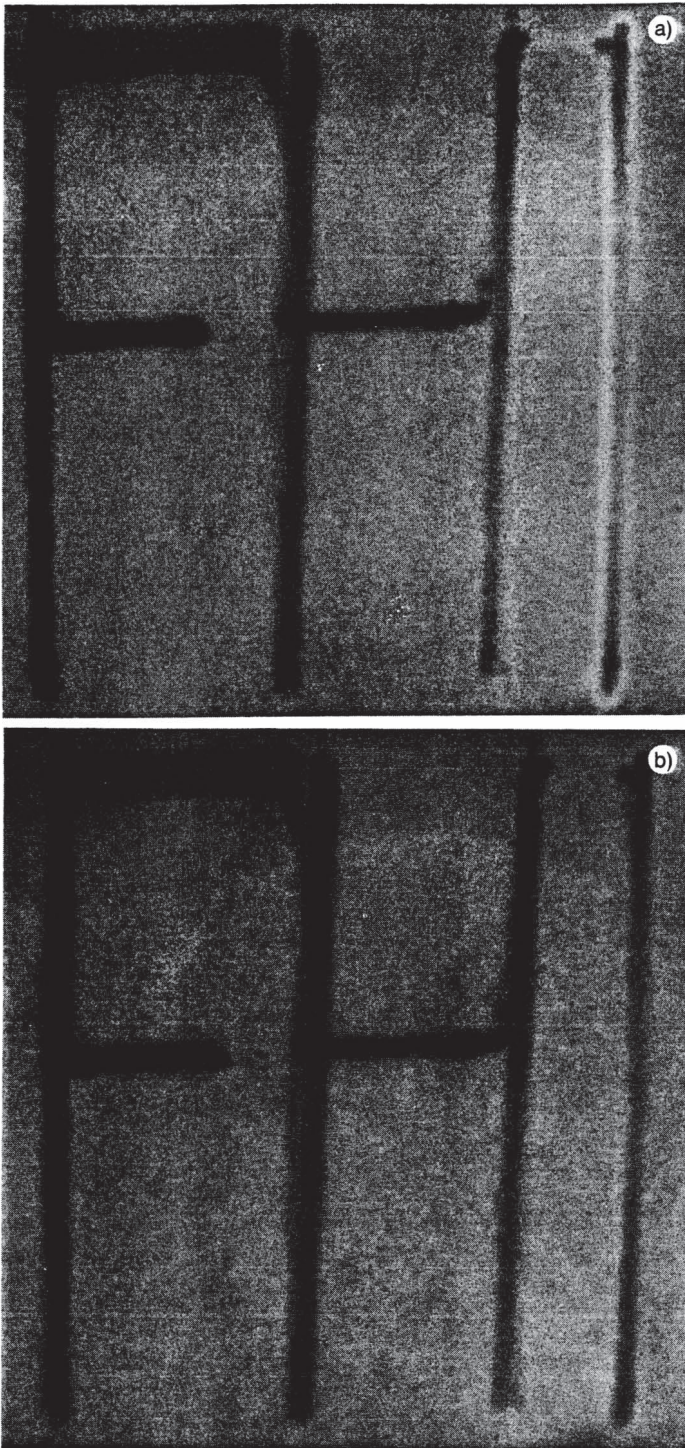
Abb. 7: Evolution der Thermolumineszenz einer erregten ZnS(Cu)-Kunststoffmatrix. a: Mit dem Beginn des Aufpressens (Kontaktzeit = 20 s) eines zuvor im Wasserbad erwärmten flachen Werkstücks (Erreger), wird das Experiment gestartet ($t_0 = 0$ s). Nach dem raschen Entfernen des Erregers beginnt bei $t_1 = 20$ s die photographische Aufzeichnung (Abb. 7a–c: jeweils über einen Belichtungszeitraum von 30 s. Man beobachtet einen Hell-/Dunkelkontrast. b: Nach $t_2 = 70$ s beobachtet man bei gleichen Aufnahmebedingungen bereits einen Dunkel-/Hellkontrast. c: Nach $t_3 = 160$ s verschlechtert sich der Dunkel-/Hellkontrast. (Photos: M. Kischke (FHI, Berlin) und Verfasser; ILFORD HP5 ISO 400, Blende 4, $t_{\text{Bel}} = 30$ s)

Die so gebildeten Elektronen-/ Defektelektronen-/ Loch-Paare können nun thermisch zu den Stör-/ Donor-/ Akzeptor-Niveaux relaxieren. Von dort aus ist eine radiative Rekombination in Form einer gelb-grünen Lumineszenz auf dem Wege sogenannter *Free-to-Bound (FB)* -Übergänge (Abb. 6c: Prozesse 2,3) oder über simultan fixierte *Donor-/ Akzeptor-Paare* (Donor-/ Akzeptor-Paar (DAP) -Übergänge; vgl. Abb. 6c: Prozeß 4) möglich. *Free-to-Free-Übergänge* (Abb. 6c. Prozeß 1) weisen dagegen wegen Schwierigkeit gleichzeitiger Energie- und Impulsabfuhr nur eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit auf [15].

Abb. 3 zeigt so, in Analogie zu Poterius, eine Tierfigur im Schattenkontrast welche durch Auflegen einer entsprechenden Schablone vor der Erregung des ZnS(Cu)-Schirms erzeugt wird. Die im folgenden betrachtete Temperaturabhängigkeit nach erfolgter Erregung hat ihre Ursache darin, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit (W_{LB}) von Donor-Elektronen im Leitungsband (LB) temperaturabhängig wie folgt beschrieben werden kann:

$$W_{\text{LB}} = \exp(-E_{\text{D}}/kT) \quad (2)$$

(E_{D} : Donor-Ionisations-Energie („Haftstellen-Tiefe“), $k = 8,6 \cdot 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$ (Boltzmann-Konstante))



Ein in geeigneter Weise — in Frage kommen thermische bzw. Photoprozesse — ins LB angeregtes Elektron hat von dort innerhalb von 10^{-12} s Gelegenheit sich entweder an einen Donor anzulagern (Abb. 6b) oder von dort via DAP- bzw. FB-Übergänge radiativ zu rekombinieren (Abb. 6c: Prozesse 4 und 2, 3). Dieses Phänomen wird als Thermolumineszenz bezeichnet.

Die Freisetzung von Elektronen eines Donor-Niveaus kann nun sowohl thermisch wie auch durch IR- bzw. Rotlicht erfolgen [12]. Nachfolgend sind dazu einige einfache Experimente wiedergegeben, die die o. entwickelte Modellvorstellung stützen.

— Auf einen erregten ZnS(Cu)-Schirm wird im abgedunkelten Raum ein, in einem Wasserbad von ca. 90°C erwärmtes planes metallisches Werkstück 20 Sekunden aufgepreßt und die Evolution der so stimulierten Thermolumineszenz in adäquaten Zeitabschnitten photographisch aufgezeichnet

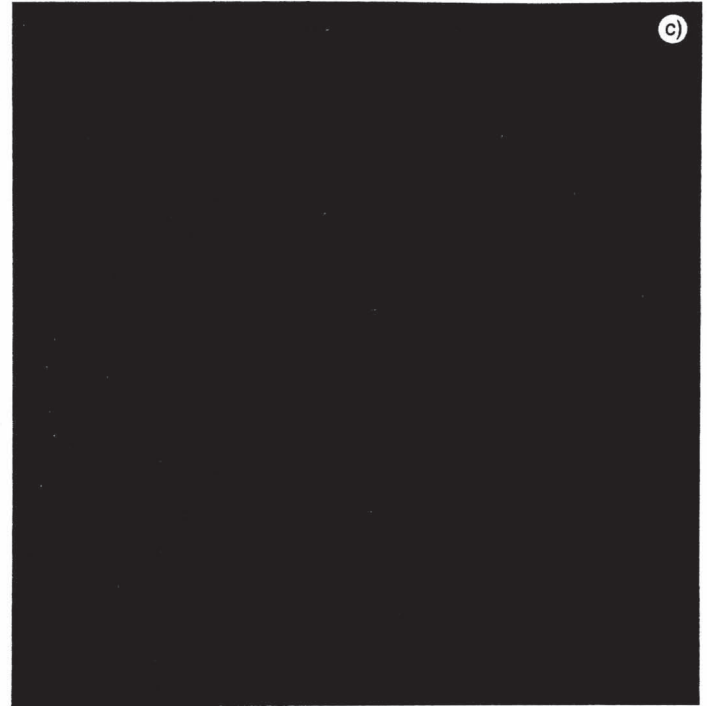


Abb. 8: Evolution laserstimulierter Lumineszenz bei Raumtemperatur. a: Der Leuchtschirm wird mit konstanter Geschwindigkeit $v \approx 0,15 \text{ cm s}^{-1}$ unter dem fixierten He-Ne-Laser (Polytec, $P = 0,5 \text{ mW}$) bewegt und dabei die Information eingeschrieben; Start des Experimentes $t_0 = 0 \text{ s}$. (Es kommen zwei Längenelemente zur Anwendung: 4,5 bzw. 2,3 cm). Nach dem Einschreiben des letzten Buchstabens wird zum Zeitpunkt $t_1 = 170 \text{ s}$ mit der photographischen Aufzeichnung begonnen (Abb. 8a–c: jeweils über einen Belichtungszeitraum von 30 s). Es zeigt sich deutlich daß die zuletzt geschriebenen Buchstaben-elemente noch Hell-/Dunkelkontrast aufweisen, während z. B. der 1. Buchstabe bereits vollständig im Dunkel-/Hellkontrast erscheint. b: Bei $t_2 = 210 \text{ s}$ ist nur mehr ein geringer Kontrastunterschied zwischen dem erst- und letztgeschriebenen Buchstaben erkennbar. c: Nach $t_3 = 380 \text{ s}$ liegt nun die gesamte Information im Dunkel-/Hellkontrast vor, wobei sich die Kontrastschärfe bereits zu verschlechtern beginnt. (Photos: M. Kischke (FHI, Berlin) und Verfasser; ILFORD HP5 ISO 400, Blende 2,8, $t_{\text{Bel}} = 30 \text{ s}$)

(Abb. 7). Nach dem lokalen thermischen Abrufen der Elektronen aus den Haftstellen (Donor-Niveaus) tritt an Stelle des zunächst beobachteten Hell/Dunkel — ein Dunkel/Hell-Kontrast. Letzterer bleibt aufgrund der schlechten lateralen Wärmeleitung in der den Luminophor einbettenden Kunststoffmatrix über relativ lange Zeit mit erstaunlich scharfen Konturen erhalten.

Kühlt man ein derartig erzeugtes Kontrastmuster jäh ab, etwa durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff ($T = 77 \text{ K}$), so ist durch die Wand eines transparenten Dewar-Gefäßes visuell keine Lumineszenzaktivität mehr beobachtbar. Diese kehrt nach beliebiger „Speicherdauer“ wieder, wenn der Schirm aufgetaut wird (Informations-Speicherung) [16].

— Für die Rotlicht-Stimulation (auch als „Dahmsches Entfachen“ bezeichnet [12]) eignet sich besonders ein He-Ne-Laser ($P = 0,5 \text{ mW}$) welcher mit der Quantenenergie seiner roten $1,96 \text{ eV}$ Linie ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) zu keiner Neuerregung im ZnS(Cu)-System befähigt ist. Es wird dabei so vorgegangen, daß man den zuvor erregten Schirm im Dunkeln unter dem — in einem geeigneten Aufbau fixierten — He-Ne-Laser durch Schiebebewegung hin- und herbewegt. Somit kann auf dem Schirm „geschrieben“ werden. (Schreibgeschwindigkeit bei Raumtemperatur $v_{\text{Schr}} = 0,15 \text{ cm s}^{-1}$). Lokal erhält man dabei ein helles Aufleuchten, das nach dem Abklingen einen Dunkel/Hell-Kontrast weicht. In Abb. 8 ist die Evolution einer entsprechenden „Inscription“ wiedergegeben, welche am *Fritz-Haber-Institut*

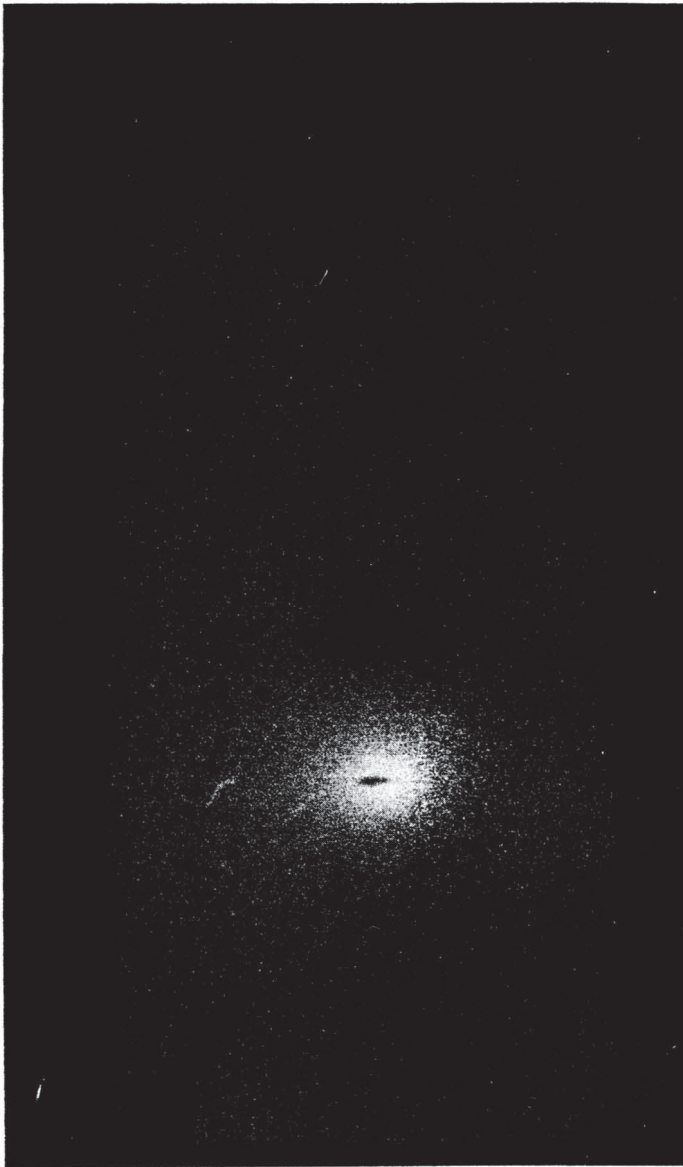


Abb. 9: Evolution laserstimulierter Lumineszenz bei $T = 77\text{ K}$. Durch die Gefäßwand eines transparenten Dewars läßt man das Licht eines He-Ne-Lasers (Polytec, $P = 0,5\text{ mW}$) auf den eingekühlten ZnS(Cu)-Schirm über einen Zeitraum von 10 s auftreffen ($t_0 = 0\text{ s}$). Unmittelbar nach Erregungsende ($t_1 = 10\text{ s}$) erfolgt über 40 s die photographische Aufzeichnung der Systemantwort. (Photos: M. Kischke (FHI, Berlin) und Verfasser; ILFORD HP5 ISO 400, Blende 2,8, $t_{\text{bel}} = 40\text{ s}$)

(Berlin) von uns erhalten wurde. Man beachte dabei besonders das Verhalten des dritten, zuletzt „geschriebenen Buchstabens der Abkürzung“.

— Wird ein ZnS(Cu)-Schirm nach Erregung in einem transparenten Dewar-Gefäß im abgetauchten Zustand fixiert, so bleibt seine Oberfläche für das Licht eines He-Ne-Lasers zugänglich. Durch die Gefäßwand wird für 10 s der Strahl eines ebenfalls fixierten He-Ne-Lasers ($P = 0,5\text{ mW}$) auf den abgekühlten Luminophor gelenkt. Nach Wegnahme der Erregung zeigt sich, daß der bei $T = 77\text{ K}$ gewöhnlich dunkel erscheinende ZnS(Cu)-Schirm ein lokales Ausleuchtphänomen zeigt, das nach wenigen Minuten (Hell/Dunkel-Kontrast) verlöscht. Nach dem Auftauen kann die so eingeschriebene Information — nunmehr im Dunkel/Hell-Kontrast ausgelesen werden (Abb. 9) [16].

3.2 Chemilumineszenz des Luminol/Ozon-Systems

Lichtemission kann auch bei einer Reihe stofflicher Umsetzungen beobachtet werden. Die Reaktionsenthalpie wird dabei teilweise in Form von Licht oft im sichtbaren Bereich

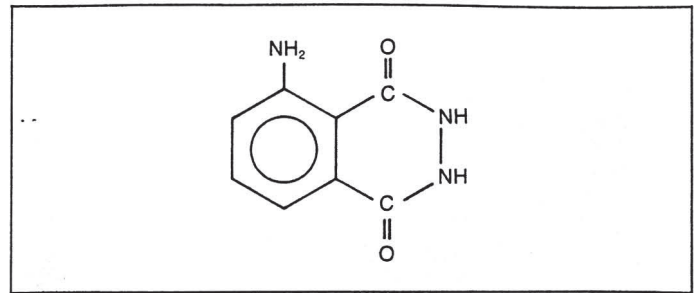


Abb. 10: 3-Aminophthalsäurehydrazid (Luminol)

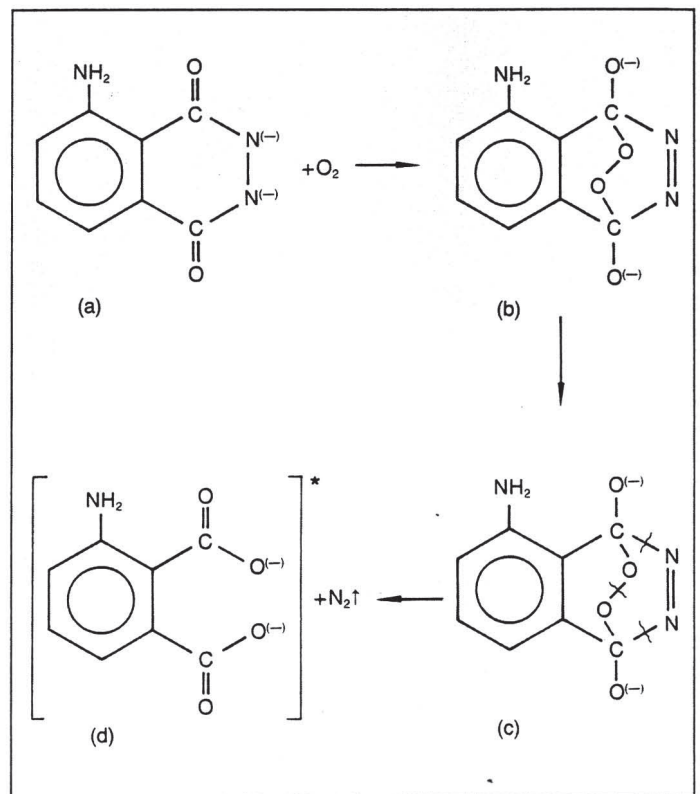


Abb. 11: Zwischenstufen der Luminolreaktion. Unter simultaner Spaltung von drei Bindungen des Endoperoxids (c), liegt das Aminophthalsäure-Dianion (d) in elektronisch angeregtem Zustand vor aus welchem es radiativ deexcitiert ($\lambda = 435\text{ nm}$)

(VIS) abgestrahlt; es handelt sich hier — als notwendige, wie hinreichende Bedingung — um sog. kaltes Licht (da die Glühtemperatur eines schwarzen Körpers erst mit 525 K erreicht wird) so auch bei der Oxidation von Luminol (3-Aminophthalsäurehydrazid, Abb. 10). Schon 1928 beschrieb *Albrecht* die prächtige blaue Lumineszenz (Emissionsmaximum $\lambda_{\text{max}} = 425\text{ nm}$) des Luminols [17].

In neuerer Zeit wurden eine Reihe von Anwendungen einerseits für die forensische Analytik, andererseits für den Praktikumsbereich erschlossen [18, 19]. Der Mechanismus der Luminoloxidation ist derzeit noch Gegenstand intensiver Untersuchungen [19, 21]. In Abb. 11a–c sind einige wichtige Reaktionsstufen zusammengefaßt.

Da die Chemilumineszenz des Luminols nur im basischen Milieu beobachtet wird ($\text{pH} \sim 11\text{--}12$) liegt das Molekül als Dianion vor (Abb. 11a). Unter Einwirkung von oxidierenden Reagenzien (z. B. H_2O_2) erfolgt der Einbau einer Peroxogruppe, wobei das zunächst gebildete instabile Endoperoxid (Abb. 11c) zum elektronisch angeregten 3-Aminophthalsäure-Dianion (Abb. 11d) und molekularem Stickstoff zerfällt. Die Verbindung in Abb. 11d deexcitiert sodann unter Emission von blauem Licht.



Abb. 12: Die Chemolumineszenz der Luminolreaktion gestattet bei Raumtemperatur das Studium von „Journalen“ (aufgenommen im Labor an der Fachhochschule München, Photo Verfasser, Kodak Ektar 1000, Blende 4, $t_{\text{Bel}} = 60 \text{ s}$)

Eine über mehrere Minuten anhaltende intensive Lichtemission erhält man unter Anwendung des Oxidans Wasserstoffperoxid/Kaliumhexacyanoferrat(III) (vgl. Abb. 12) [22].

— Die Lösung A wird durch Eintrag von 2.0 g Natriumcarbonat in 250 ml entmineralisiertem Wasser unter langsamem Zusatz von 0.1 g Luminol (Aldrich Nr. 12, 307-2) in die gerührte Lösung hergestellt. Sodann werden 12.0 g Ammoniumcarbonat, sowie 0.4 g Kupfer(II)sulfat zugegeben. Es wird bis zur Auflösung der Bodenkörper gerührt und danach mit entmineralisiertem Wasser auf 0.5 l aufgefüllt.

Die Lösung B wird dadurch erhalten, daß man 25 ml Wasserstoffperoxidlösung (3 %) mit entmineralisiertem Wasser auf 500 ml verdünnt.

Bei Vereinigung von Lösung A und Lösung B tritt helle Chemilumineszenz auf.

— Auch Trisauerstoff (O_3 , Ozon) kann die Chemilumineszenz von Luminol im alkalischen Milieu auslösen. Dabei werden in einem Rundkolben ca. 500 ml Wasser vorgelegt und dieses mit einer Lösung von 100 mg Luminol in 5 ml konzentrierter Natronlauge versetzt. Der pH-Wert des Gesamtsystems liegt dann bei Raumtemperatur für dieses Experiment optimal zwischen 9 und 10. Ozon wird aus Luft bzw. Sauerstoff (O_2 , 4.8, Minican/Messer Griesheim) mit Hilfe eines Siemenschen Ozonisators (Phywe 44 520.00 (Abb. 13a)) dargestellt. Im abgedunkeltem Raum leitet man den O_2/O_3 -Gasstrom mittels eines PVC(!)-Schlauches und einer Glasspitze direkt in das o.g. Reaktionsgefäß. Jede

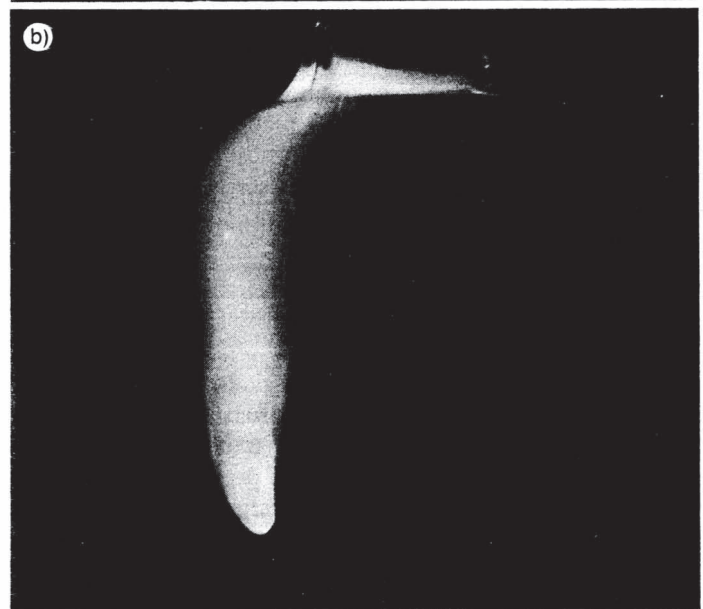
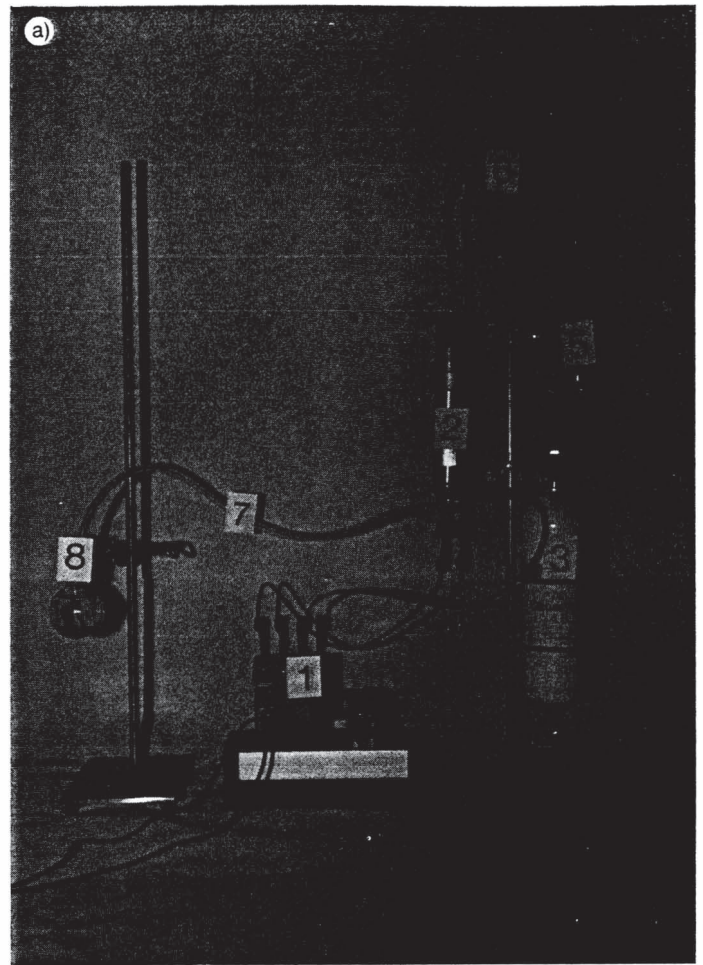


Abb. 13a: 1. Induktorium, 2. Siemenscher Ozonisorator (Phywe: 44 520.00), 3. Gasdruckdose (O_2 4.8 Minican, Messer-Griesheim), 4. und 6. Gummischlauch, 5. O_2 -Blasenzähler, 7. PVC-Schlauch mit Glasspitze, 8. Reaktionsgefäß; b: Chemilumineszenz von Luminol stimuliert durch Einleiten eines O_2/O_3 -Gemisches in die vorgelegte Reaktionslösung (vgl. Text). (Photo Verfasser; Abb. 13b: Kodak Ektar 1000, Blende 4, $t_{\text{Bel}} = 180 \text{ s}$)

ozonhaltige Gasblase steigt unter heller Chemilumineszenz auf (Abb. 13b).

Trennt man bei belassener O_2 -Zufuhr die Primärseite des Hochspannungsnetzgerätes vom Ozonisorator, so verlischt die ozon-stimulierte Chemilumineszenz, um nach erneutem Einschalten sofort wieder aufzuscheinen.

In entsprechenden Ballonexperimenten wurde diese Methode in Verbindung mit einem Photomultiplier zur Aufnahme von vertikalen Ozonprofilen in der unteren Atmosphäre genutzt.

Steht ein Ozonisator nicht zur Verfügung, so kann man einem Vorschlag von *Herbert Brandl* folgend, folgendermaßen vorgehen (wobei man sich bewußt ist, daß die komplexe Reaktionsfolge der Oxidation des weißen Phosphors über diverse Zwischenstufen u. a. unter Ozonbildung verläuft [23]):

— Man bringt eine Stange weißen Phosphor (Vorsicht! Gefahr der Selbstentzündung!) in einen Glaskolben und bedeckt ihn mit so viel Wasser, daß seine Oberseite gerade nicht umspült wird. Dann verschließt man das Reaktionsgefäß locker mit einem Glaswollepfropf; nach 1–2 Tagen hat sich genug Ozon gebildet — am Geruch deutlich erkennbar — um den Luminolversuch durchzuführen. Man gießt dazu etwas von dem nun ozonhaltigen Wasser in eine vorgelegte alkalische Luminollösung und beobachtet die helle Chemilumineszenz.

Wir hoffen gezeigt zu haben, daß die Beschäftigung mit kaltem Licht, nicht nur in ihrer praktischen Anwendung — etwa bei der archäometrischen Thermolumineszenzdatierung [25–27] oder der Festkörperdosimetrie [28–30] — sondern auch um ihrer selbst Willen so stimulierend ist, um zu neuen Experimenten anzuregen.

Danksagung:

Die Verfasser schulden Dank für freundliche und tatkräftige Unterstützung Herrn Prof. Dr. *A. W. Behr* (FHM), Herrn StR *H. Brandl* (Gymnasium Kaltenkirchen), Herrn *A. Brummeisl* (BRK Radiometrie, Traunreut), Herrn Prof. Dr. *F. Bukatsch* † (München), Herrn Prof. Dr. *G. Ertl* (FHI, Berlin), Herrn Prof. Dr. *M. Fichter* (FHM), Frau *M. Kischke* (FHI, Berlin), Frau Dipl.-Chem. *Doris Lienert*, Herrn Dipl.-Ing. *Gerolf Lieckfeld* (GSF, Neuherberg), Herrn Prof. Dr. *U. Röder* (FHM), sowie Fa. *A. Gutekunst KG* (7220 Schweningen).

Literatur

- [1] *P. Pringsheim* und *M. Vogel*: Lumineszenz von Flüssigkeiten und festen Körpern, Weinheim 1951
 [2] *J. W. von Goethe*: Italienische Reise, zugrundegelegt: „Hamburger Ausgabe“ XI, 8. Aufl., München 1974

- [3] *O. Krätz*: Historische und physikalische Versuche, Köln 1979
 [4] *E. Becquerel*: Anm. Chim. Phys. 3/22, 244 (1848)
 [5] *A. Verneuil*: Comptes Rendues 103, 600 (1886)
 [6] *K. A. Hofmann* und *U. R. Hofmann*: Anorganische Chemie, Braunschweig 1945
 [7] *W. Crookes*: Proc. Roy. Soc. 32, 206 (1881)
 [8] *E. Goldstein*: Ber. Wien. Akad. 80 II, 151 (1879)
 [9] *R. J. Schwankner*: Praxis (Physik) 27, 19 (1978)
 [10] *N. Riehl*: Einführung in die Lumineszenz, München 1971
 [11] *F. Bukatsch*, *O. P. Krätz*, *G. Probeck* und *R. J. Schwankner*: So interessant ist Chemie, Köln 1987
 [12] *P. Lenard*: Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht, Heidelberg 1917
 [13] *A. S. Marfunin*: Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals, Berlin—Heidelberg—New York 1979
 [14] *P. W. Danckwortt* und *J. Eisenbrand*: Lumineszenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht, Leipzig 1949
 [15] *R. J. Schwankner*, *M. Eiswirth* und *H. Venghaus*: J. chem. educ. 58, 806 (1981)
 [16] *R. J. Schwankner*, *M. Eiswirth*: Praxis (Chemie) 5/40 (1991) im Druck
 [17] *H. O. Albrecht*: Z. Phys. Chem. 136, 321 (1928)
 [18] *W. Otto*: Praxis (Chemie) 10, 34 (1961)
 [19] *H. Brandl*: Praxis (Chemie) 29, 7 (1980)
 [20] *M. Steinfatt*: Praxis (Chemie) 1/37, 2 (1988)
 [21] *K.-D. Gundermann* und *F. McCapra* in: Chemoluminescence in Organic Chemistry, Berlin—Heidelberg—New York—London—Paris—Tokyo 1987
 [22] *N. C. Thomas* und *J. H. Dreisbach*: J. chem. educ. 67, 339 (1990)
 [23] *H. Brandl*: Privatmitteilung
 [24] *G. A. Wagner* und *H. Bischof*: Archäologie und Naturwissenschaft 1, 20 (1977)
 [25] *F. Zabel*: ChiuZ 21, 141 (1987)
 [26] *M. A. Geyh*: Einführung in die Methoden der physikalischen und chemischen Altersbestimmung, Darmstadt 1980
 [27] *R. J. Schwankner* und *A. Brummeisl*: Praxis (Chemie) 8/38, 19 (1989)
 [28] *R. J. Schwankner* und *M. Eiswirth*: Themen zur Festkörperchemie I — Modellvorstellungen und Anwendungsaspekte (Praxis Schriftenreihe Chemie, Bd. 41), Köln 1984
 [29] *R. J. Schwankner* und *M. Eiswirth*: Praxis (Chemie) 1/37, 34 (1988)
 [30] *M. Frank* und *W. Stolz*: Festkörperdosimetrie ionisierender Strahlung, Leipzig 1969

Anschriften der Verfasser:

Prof. Dr. *Robert J. Schwankner*, Lehrgebiet Technischer Umweltschutz, Fachhochschule München (FHM), Lothstr. 34, 8000 München 2; Dr. *Markus Eiswirth*, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft (FHI), Faradayweg 4–6, W-1000 Berlin 33; *Antonie Schöpf*, cd. Dipl.-Ing. und *Markus Steiner*, cd. Dipl.-Ing., beide FHM, Fachbereich 06 Physikalische Technik, Lothstr. 34, 8000 München 2