

Untersuchungen an Leuchtstoffen für Postwertzeichen. 2. Mitteilung, graue Verfärbungen von Leuchtstoff-Briefmarken = Recherches effectuées sur des luminophores pour timbres-poste. 2e communication, colorations grisâtres de timbres-poste luminescents

Autor(en): Wüthrich, Max

Objektyp: Article

Zeitschrift: Technische Mitteilungen / Schweizerische Post-, Telefon- und Telegrafienbetriebe = Bulletin technique / Entreprise des postes, téléphones et télégraphes suisses = Bollettino tecnico / Azienda delle poste, dei telefoni e dei telegrafi svizzeri

Band (Jahr): 48 (1970)

Heft 9

PDF erstellt am: 11.09.2024

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-876071>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Graue Verfärbungen von Leuchtstoff-Briefmarken

Colorations grisâtres de timbres-poste luminescents

Max WÜTHRICH, Bern

656.835.183.33 : 535.37.001.5

Zusammenfassung. Der Chemismus der Graufärbung, der auf einer Abscheidung von metallischem Zink im Leuchtstoff beruht, wird anhand der älteren und neueren Literatur erläutert. Auf Grund eigener Versuche mit leuchtstoffhaltigem Briefmarkenpapier konnte gezeigt werden, dass die Vergrauungsgefahr für Briefmarken nicht gross ist und nur eintritt, wenn gleichzeitig intensive UV-Bestrahlung und hohe Luftfeuchtigkeit zusammenwirken.

Résumé. On explique ici, d'après des ouvrages anciens et récents, le chimisme de la coloration grise due à la précipitation de zinc métallique dans les luminophores. Des essais effectués sur le papier à luminophores pour timbres-poste ont montré que le risque de coloration grise n'est pas important pour les timbres et n'apparaît que sous l'action conjuguée d'un rayonnement UV intensif et d'une humidité de l'air élevée.

Esami eseguiti su materie luminescenti per francobolli (2^o comunicato) Scolorimenti grigiastri di francobolli con materie luminescenti

Riassunto. Sulla base di studi vecchi e recenti si illustra il chimismo del colore grigio dovuto al precipitato di zinco metallico della materia luminescente. Alcuni esperimenti eseguiti con carta da francobolli contenente materie luminescenti hanno provato che il pericolo per i francobolli di subire uno scolorimento grigio è irrilevante e che si manifesta solo sotto l'azione congiunta di una intensa irradiazione UV e d'un elevato tasso di umidità dell'aria.

1. Einleitung

Nachdem in der ersten Mitteilung die Verteilung der Korngrösse und deren Bestimmung beschrieben wurden [1], soll in diesem Aufsatz auf weitere Eigenschaften des Leuchtstoffes eingegangen werden.

Briefmarken mit einem Phosphoreszenz-Leuchtstoff werden in der Schweiz seit dem Herbst 1963 versuchsweise verwendet. Die Schweiz war das erste europäische Land, das einen Leuchtstoff auf Zinksulfid-Basis angewandt hat. Seit dem Sommer 1967 werden nun sämtliche schweizerischen Briefmarken auf leuchtstoffhaltiges Papier gedruckt, ausgenommen die hohen Werte der Frankomarken (Evan gelisten).

Das Verfahren der Beschichtung von Briefmarkenpapier mit dem Zinksulfid-Leuchtstoff hat sich bisher bewährt. Umso erstaunter war man, als bei Leuchtstoff-Briefmarken graue Verfärbungen auftraten. Diese unerwünschte Erscheinung wurde vor allem an Briefmarken beobachtet, die anlässlich von Ausstellungen dem Sonnenlicht ausgesetzt waren. Auf Grund einfacher Versuche konnte gezeigt werden, dass weder das Briefmarkenpapier noch die Druckfarbe, sondern einzig der Leuchtstoffaufstrich als Ursache für die Vergrauung in Frage kam. Neben der Vergrauung war zudem eine Abnahme der Leuchtkraft festzustellen. Auf die Unbeständigkeit des Leuchtpigmentes, wenn gleichzeitig Licht und Feuchtigkeit einwirken, ist bereits 1963 im Artikel [5], S. 245/246 hingewiesen worden. Bei den leuchtstofffreien Briefmarken war eine solche Erscheinung bisher nie bekannt geworden. Der Vorgang hat ebenfalls nichts zu tun mit einem Vergilben des Papiers, das etwa bei sehr alten Marken beobachtet werden kann. Es handelt sich bei den Vergrauungserscheinungen um eine typische Eigenschaft des Leuchtstoffes, um eine photolytische Zersetzung des Zinksulfids. Dieses Phänomen ist seit langem bekannt und in der Literatur mehrfach beschrieben worden.

1. Introduction

La répartition de la granulation et la manière de la déterminer ayant fait l'objet d'une première communication [1], on se propose d'exposer ici d'autres propriétés du luminophore.

Des timbres-poste avec luminophore phosphorescent sont employés en Suisse, à titre d'essai, depuis 1963. La Suisse fut le premier pays européen à utiliser une substance luminescente à base de sulfure de zinc. Depuis l'été 1967, tous les timbres-poste suisses sont imprimés sur du papier avec luminophore, à l'exception de ceux des valeurs élevées (évangélistes).

Le procédé d'application du luminophore à sulfure de zinc sur le papier pour timbres-poste a fait ses preuves. C'est pourquoi on fut fort étonné lorsque des colorations grisâtres apparurent sur les timbres luminescents. Ce phénomène gênant fut observé surtout sur des timbres qui avaient été exposés à la lumière solaire lors d'expositions. Des essais simples ont révélé que ni le papier des timbres, ni la couleur employée pour l'impression n'étaient la cause de l'apparition de cette teinte grise, mais bien la couche de luminophore. La coloration en gris s'accompagnait en outre d'une diminution du pouvoir luminescent. L'instabilité du pigment lorsque la lumière et l'humidité agissent simultanément a déjà été relevée en 1963 dans l'article [5], pages 245/246. Ce phénomène n'avait jamais été constaté avec les timbres exempts de substance luminescente. Ce processus n'a également rien de commun avec le jaunissement du papier qui est parfois observé sur des timbres très anciens. Les phénomènes de coloration en gris sont une caractéristique typique du luminophore; il s'agit d'une décomposition photolytique du sulfure de zinc. Ce processus est connu depuis très longtemps et a été décrit plusieurs fois dans les ouvrages spéciaux.

Vor dem Beschreiben eigener Versuche soll zunächst eine kurze Zusammenfassung über die hier interessierenden, geschichtlichen Tatsachen aus der Erforschung des genannten Phänomens folgen.

2. Geschichtliches

Zinksulfid in geglühter Form, allein oder im Gemisch mit Bariumsulfat (Lithopone), wird als weisse Malerfarbe verwendet. Um 1880 wurde festgestellt, dass sich diese Farben im intensiven Sonnenlicht grau färben [2]. Nach einem patentierten Verfahren wurde später eine gute Lichtechtheit dadurch erzielt, dass bei der Herstellung der Zinklösung vor dem Fällen mit Bariumsulfid eine sehr geringe Menge eines Kobaltsalzes zugefügt wurde.

Die Schwarzfärbung des geglühten Zinksulfids wird seit *Cawley* (1881) auf eine Abscheidung von elementarem Zink zurückgeführt. Dieser Vorgang ist vergleichbar mit der Abscheidung von elementarem Silber aus Silberhalogeniden unter dem Einfluss von Licht. *Phipson* beobachtete, dass sich geschwärztes Lithopone im Dunkeln an der Luft wieder aufhellt. Dies ist eine Folge der Oxydation des Zinks durch den Luftsauerstoff. *Lenard* erreichte eine beschleunigte Aufhellung durch Behandeln mit Säuren oder Oxydationsmitteln (Ozon, Wasserstoffperoxid, Chlor, usw.). Die Schwärzung kann auch durch Erhitzen rückgängig gemacht werden [3].

Der einwandfreie Nachweis von elementarem Zink gelang *Job* und *Emschwiller* [2]. Sie identifizierten es durch seine Wasserstoffentwicklung mit Säuren und durch die Fällung von metallischem Kupfer aus einer Kupfersulfatlösung.

Morlin hat den Beginn der Zinkausscheidung elektronenmikroskopisch untersucht [4].

Das Entstehen freien Schwefels konnte bisher nicht einwandfrei nachgewiesen werden.

Nach *Schleede* ist die Anwesenheit von Wasser in erheblicher Menge nötig, um eine Schwärzung zu erzielen, und zwar als Flüssigkeitsschicht auf den Zinksulfid-Teilchen; Wasserdampf allein genügt nicht. Dies deutet darauf hin, dass die Photolyse über gelöstes Zinksulfid geht [2] [3].

Schwärzung tritt nur mit Ultraviolettlicht ein. Hinter Glas konnte *Phipson* keine Schwärzung erhalten [2]. Es besteht kein Zusammenhang zwischen Phosphoreszenz und Schwärzung. So kann zum Beispiel eine Wellenlänge, die ein Minimum der Leuchterregung gibt, stark schwärzend wirken. Schwärzungen bewirken alle Quecksilberlinien von 334 nm abwärts bis 200 nm. Sonnenlicht, das Linien bis 310 nm enthält, wirkt hinter genügend dünnem Glas noch ein. Nicht phosphoreszenzfähiges Zinksulfid wird ebenfalls geschwärzt [3].

Avant de décrire nos essais, nous relèverons quelques faits historiques intéressants touchant les recherches auxquelles ce phénomène a donné lieu.

2. Historique

Sous sa forme calcinée, le sulfure de zinc est employé comme peinture blanche, seul ou mélangé au sulfate de baryum (lithopone). On constata en 1880 que ces couleurs se teintaient de gris sous une lumière solaire intensive [2] On put par la suite obtenir une résistance suffisante à l'action de la lumière grâce à un procédé consistant, lors de la préparation de la solution de zinc, à ajouter une faible quantité d'un sel de cobalt avant la précipitation avec le sulfure de baryum.

Depuis les travaux de *Cawley* (1881), le noircissement du sulfure de zinc calciné est attribué à une précipitation de zinc élémentaire. Ce processus est comparable à la précipitation d'argent élémentaire dans les halogénures d'argent sous l'influence de la lumière. *Phipson* observa que le lithopone noirci s'éclaircit de nouveau à l'air dans l'obscurité. C'est une conséquence de l'oxydation du zinc par l'oxygène de l'air. *Lenard* obtint un éclaircissement accéléré en traitant le lithopone par des acides ou des oxydants (ozone, peroxyde d'hydrogène, chlore, etc.). Le noircissement peut aussi être éliminé par échauffement [3].

La preuve irréfutable de la présence de zinc élémentaire fut apportée par *Job* et *Emschwiller* [2]. Ils l'identifièrent par son dégagement d'hydrogène en présence d'acides et par la précipitation de cuivre métallique dans une solution de sulfate de cuivre.

Morlin a étudié le début de la précipitation du zinc à l'aide du [4] microscope électronique.

La formation de soufre libre n'a pu être prouvée jusqu'ici.

D'après *Schleede*, la présence d'une quantité notable d'eau, sous la forme d'une couche de liquide sur les particules de sulfure de zinc, est nécessaire pour provoquer un noircissement; la vapeur d'eau seule ne suffit pas. Il est ainsi démontré que la photolyse nécessite la présence de sulfure de zinc dissous [2] [3].

Le noircissement ne se produit que sous la lumière ultraviolette. *Phipson* ne put obtenir aucun noircissement derrière le verre [2]. Il n'y a aucun rapport entre la phosphorescence et le noircissement. Par exemple, une longueur d'onde donnant un minimum de luminescence peut avoir un fort effet noircissant. Toutes les raies du mercure depuis 334 nm en descendant jusqu'à 200 nm engendrent des colorations en noir. La lumière solaire, qui contient des raies jusqu'à 310 nm, agit encore derrière un verre suffisamment mince. Le sulfure de zinc non phosphorescent est également noirci [3].

Gefälltes, ungeglühtes Zinksulfid ist lichtbeständig. Schmelzmittelfreies, geglühtes Zinksulfid zeigt nach einer Behandlung bei einer Temperatur von 750...850° C (Zinkblendestruktur) keine Schwärzung, von 1000° C (Blende- und Wurtzitstruktur) Schwärzung, von 1150° C (Wurtzitstruktur) noch stärkere Schwärzung im quarzultravioletten Licht. Der Wurtzit ist also der Träger der Photolyse. Zinkblende allein wird nicht verfärbt. Schmelzmittelhaltiges, geglühtes Zinksulfid zeigt nach Schleede auch Schwärzung im glasultravioletten Licht. Die Wurtzitstruktur wird mit Schmelzmitteln schon bei 750° C erhalten [3].

Schwermetalle, die Zinksulfid phosphoreszenzfähig machen, verstärken auch die Schwärzungsfähigkeit, aber erst nach dem Glühen mit Schmelzmitteln. Bei einem Kupfergehalt von 1:20 000 haben die Schwärzungs- und Phosphoreszenzfähigkeit ein Maximum. Metalle, die die Photoleitfähigkeit und die Phosphoreszenz des Zinksulfids vergiften, wie das anfangs erwähnte Kobalt, vermindern auch die Lichtempfindlichkeit. Salzlösungen erhöhen die Lichtempfindlichkeit (zum Beispiel Zinkchlorid oder Zinksulfat) [2].

3. Durchgeführte Versuche

Das Vergrauen der Briefmarken beunruhigte natürlich in erster Linie die Wertzeichenabteilung, da man befürchten musste, die Briefmarken könnten mit der Zeit von ihrer Leuchtkraft einbüßen. Es war aber auch ein Problem in philatelistischer Hinsicht, da eine Graufärbung der Marken in den Sammlungen nicht akzeptiert würde. Wir haben nun durch Versuche abgeklärt, unter welchen genauen Bedingungen die für die Vergrauung verantwortlichen Einflüsse (Licht und Feuchtigkeit) zu merkbaren Schäden führen können. Für diese Versuche erhielten wir vom Hersteller des Markenpapiers Proben mit verschiedenartigen Leuchtstoff-Leim-Aufstrichen.

An diesen Proben wurde der Einfluss der Belichtungsdauer mit einer starken UV-Lampe bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten untersucht. Als Maß für die Graufärbung verwendeten wir die prozentuale Abnahme der Nachleuchtstärke und der diffusen Reflexion von weißem Licht.

Wir haben ferner versucht, das ausgeschiedene, metallische Zink auf dem belichteten Papier chemisch nachzuweisen und in einem weiteren Versuch durch Oxydation die Vergrauung rückgängig zu machen.

3.1 Belichtungseinrichtung

Als UV-Quelle für die Belichtung der Proben wurde ein Quarzbrenner Belmag S 500/400 W verwendet. Der Prüf- abstand der Proben zur Lampe betrug stets 50 cm. Der

Le précipité de sulfure de zinc non calciné résiste à l'action de la lumière. Le sulfure de zinc calciné exempt de fondant n'accuse aucun noircissement après un traitement à la température de 750...850° C (structure de la blende de zinc), un noircissement à la température de 1000° C (structure de la blende et de la wurtzite), un noircissement encore plus fort sous la lumière ultra-violette à quartz à la température de 1150° C (structure de la wurtzite). La wurtzite est donc l'agent de la photolyse. La blende de zinc isolée ne prend aucune coloration. D'après Schleede, le sulfure de zinc calciné contenant un fondant accuse aussi un noircissement à la lumière ultra-violette sous verre. A l'aide de fondants, on obtient la structure de la wurtzite déjà à 750° C [3].

Les métaux lourds qui rendent le sulfure de zinc phosphorescent accroissent aussi sa capacité de noircissement, mais seulement après calcination avec des fondants. Les tendances au noircissement et à la phosphorescence accusent un maximum avec une teneur en cuivre de 1:20 000. Les métaux qui nuisent à la photoconductivité et à la phosphorescence du sulfure de zinc, comme le cobalt déjà mentionné, réduisent aussi sa sensibilité à la lumière. Des solutions salines (par exemple chlorure de zinc ou sulfate de zinc) augmentent la sensibilité à la lumière [2].

3. Essais exécutés

La teinte grise que prenaient les timbres attira l'attention de la division des timbres-poste en tant que première intéressée; on pouvait craindre en effet que les timbres perdissent de leur luminescence en vieillissant. Le problème se posait aussi du point de vue de la philatélie, car une teinte grisâtre des timbres n'aurait pas été tolérée dans les collections. Nous avons déterminé par des expériences les conditions exactes dans lesquelles les agents responsables de la coloration en gris (lumière et humidité) peuvent provoquer des dommages notables. Nous avons reçu à cet effet, du fabricant de papier pour timbres, des échantillons avec diverses applications de luminophores et de colle.

L'influence de la durée d'exposition à la lumière d'une forte lampe UV a été étudiée sur ces échantillons à divers degrés d'humidité de l'air. Nous avons employé comme mesure de la coloration en gris la diminution en pour-cent de la luminosité rémanente et de la réflexion diffuse de la lumière blanche.

Nous avons tenté encore de déceler chimiquement la présence, sur le papier exposé à la lumière, de zinc métallique précipité et, lors d'un autre essai, d'éliminer par oxydation la coloration grisâtre.

3.1 Installation d'exposition à la lumière

Un brûleur à quartz Belmag S 500/400 W a été employé comme source UV pour exposer les échantillons à la lu-

Lampe ist ein Filter Schott & Gen. WG6 von 2 mm Dicke vorgeschaltet, welches das kurzwellige UV-Licht absorbiert.

Durchlässigkeit:

unterhalb 270 nm: < 2%
oberhalb 320 nm: > 75%

Es wurde zwischen 7½ Minuten und 32 Stunden belichtet. Jede nachfolgende Zeit betrug das Doppelte der vorhergehenden.

3.2 Klimatisierung der Proben

Da die Papierproben bei verschiedenen Luftfechtigkeiten (30, 70 und 100% F_{rel}) untersucht werden sollten, mussten sie in einem geschlossenen Raum vorklimatisiert und während der Belichtung darin aufbewahrt werden. Zu diesem Zweck verwendeten wir zwei Glaswannen von 14 × 24 × 14 cm Innenmass, in denen jeweils ein bis zwei Proben untergebracht werden konnten. Die Wannen wurden je nach der gewünschten Luftfeuchtigkeit 2 cm hoch mit Schwefelsäure bestimmter Konzentration beziehungsweise mit Wasser beschickt. Zur Lagerung der Proben diente ein in die Wanne gesetztes Gestell aus Glasstreifen, auf dem sich die Papierproben 2–3 cm über der Flüssigkeitsoberfläche befanden. Um das Einrollen der Papiere zu verhindern, wurden sie mit Bleiblechstreifen beschwert. Die Glaswannen wurden nicht mit Glasplatten abgedeckt, da diese bekanntlich für UV-Licht schlecht durchlässig sind, sondern mit den oben erwähnten Filtern der UV-Lampe. Vor jedem Belichtungsversuch wurden die Proben in den Wannen 1 Stunde vorklimatisiert.

3.3 Messvorrichtung für die Nachleuchtstärke

Zur Messung der Nachleuchtstärke verwendeten wir eine bewegliche Photozelle in Verbindung mit einem Kathodenstrahl-Oszillographen. Diese Einrichtung und das Messprinzip haben wir bereits in einem früher erschienenen Artikel über phosphoreszierende Pigmente beschrieben [5].

3.4 Messvorrichtung für die Reflexion

Da sich die Photolyse des Zinksulfids am augenfälligsten durch seine Graufärbung manifestiert, war es naheliegend, dies durch eine Reflexionsmessung von weissem Licht auf dem Briefmarkenpapier zu verfolgen. Wir verwendeten hierfür den photoelektrischen Glanzmesser nach Lange. Dieses Gerät kann ausser für direkte Reflexionsmessungen auch zur Messung von diffus reflektiertem Licht, wie dies für Papier der Fall ist, verwendet werden. Als Lichtquelle dient eine kleine 4V/4W-Punktlichtlampe in Zentrierfassung.

mière. La distance entre les échantillons et la lampe était constamment de 50 cm. Un filtre Schott & Gen. WG6 de 2 mm d'épaisseur, qui absorbe la lumière UV à ondes courtes, était placé devant la lampe.

Transparence:

en dessous de 270 nm: < 2%
en dessus de 320 nm: > 75%

Le temps d'exposition varia entre 7½ minutes et 32 heures. Chaque durée était double de celle qui la précédait.

3.2 Climatisation des échantillons

Les échantillons de papier devant être examinés sous différentes humidités de l'air (30, 70 et 100% hum-rel.), il était nécessaire de les climatiser d'avance dans un local fermé et de les y maintenir pendant l'exposition à la lumière. Nous avons utilisé à cet effet deux cuves de verre, mesurant à l'intérieur 14×24×14 cm, dans lesquelles pouvaient être placés chaque fois un ou deux échantillons. Suivant le degré d'humidité de l'air désiré, les cuves étaient remplies jusqu'à une hauteur de 2 cm d'acide sulfurique de concentration donnée ou d'eau. Les échantillons étaient placés sur un dispositif constitué de bandes de verre, posé lui-même dans la cuve, sur lequel les échantillons se trouvaient à une hauteur de 2–3 cm au-dessus de la surface du liquide. Pour empêcher le papier de s'enrouler, l'échantillon était maintenu par une bande de tôle de plomb. Les cuves n'étaient pas recouvertes de plaques de verre, car celles-ci laissent mal passer la lumière UV, mais des filtres déjà mentionnés de la lampe UV. Les échantillons étaient climatisés dans les cuves déjà une heure avant chaque essai d'exposition à la lumière.

3.3 Dispositif de mesure de la luminosité rémanente

Pour mesurer la luminosité rémanente, nous avons employé une cellule photoélectrique mobile conjuguée avec un oscillographe à rayon cathodique. Nous avons déjà décrit cette installation ainsi que le principe de la mesure dans un précédent article sur les pigments phosphorescents [5].

3.4 Dispositif de mesure de la réflexion

La photolyse du sulfure de zinc se manifestant de la manière la plus apparente par la coloration en gris, il était tout indiqué de la suivre par une mesure de la réflexion de la lumière blanche sur le papier pour timbres-poste. Nous avons employé à cet effet l'appareil photoélectrique de mesure de la brillance, de Lange. Cet instrument peut être employé non seulement pour des mesures directes de la réflexion, mais aussi pour mesurer la lumière réfléchie de

Der Strahlengang wird durch eine Optik parallel gerichtet und fällt auf das Messobjekt. Die von der Messoberfläche diffus reflektierte Strahlung fällt auf das Photoelement in einem andern Tubusrohr. Das Gerät ist unten offen und wird einfach auf die zu messende Fläche gestellt. Als Stromquelle benützten wir stabilisierten Gleichstrom. Der erhaltene Photostrom wurde mit einem Röhren-Voltmeter gemessen.

Für die Eichung des Gerätes verwendeten wir als Weissnormal einen sogenannten Pattinsons Block, bestehend aus basischem Magnesiumcarbonat. Dieses Material stellt den weissesten bekannten Körper (ohne zusätzlichen optischen Aufheller) dar. Nach dem *Handbook of Chemistry and Physics* kann für weisses Licht eine durchschnittliche Reflexion von 97% eingesetzt werden.

Die Messung geht folgendermassen vor sich: Die Speisepannung der Lichtquelle wird so einreguliert (ca. 3,9 V), dass auf dem Weissnormal ein Photostrom von genau 80 μA resultiert. Legt man nun irgendein Papier unter das Messgerät, so erhält man einen Photostrom von weniger als 80 μA . Da einem Photostrom von 80 μA eine Reflexion von 97% entspricht, und die Reflexion im übrigen dem Photostrom proportional ist, kann die Reflexion auf irgendeinem Papier aus der Beziehung

$$\begin{aligned} \text{Reflexion in \%} &= \frac{97}{80} \cdot \text{Photostrom in } \mu\text{A} \\ &= 1,212 \cdot \text{Photostrom in } \mu\text{A} \end{aligned}$$

einfach berechnet werden.

3.5 Untersuchte Papierproben

In der nachfolgenden Zusammenstellung sind die Papierproben aufgeführt, die wir für unsere Versuche verwendet haben:

Nr.	Bezeichnung, Leim	Auftrag des Leuchtstoffs
1	Farinex TSC (abgebaute Stärke)	handgestrichen
2	Protacell (Alginsäure)	handgestrichen
3	Nylgum (abgewandelte Stärke)	handgestrichen
4	Sterocoll (Acrylat als Verdickungsmittel)	handgestrichen
5	Dow-Latex 630	handgestrichen
6	Ätztiefdruck, gummiert	Maschinenauftrag
7	Latex	Maschinenauftrag
8	F + C	Maschinenauftrag

manière diffuse, comme c'est le cas pour le papier. La source de lumière est une petite lampe à lumière ponctuelle montée dans une douille de centrage. Un système optique rend le rayonnement parallèle et le dirige de manière qu'il tombe sur l'objet à mesurer. Le rayon réfléchi de façon diffuse par la surface de l'objet tombe sur l'élément photoélectrique dans un autre tube. L'appareil est ouvert à sa partie inférieure et est simplement placé sur la surface à mesurer. Le courant utilisé était un courant continu stabilisé. Le courant photoélectrique obtenu fut mesuré au moyen d'un voltmètre électronique.

Pour étalonner l'instrument, nous avons utilisé comme norme de blanc un bloc dit de Pattinson, se composant de carbonate de magnésium basique. Cette matière est le plus blanc des corps connus (sans éclaircissant optique supplémentaire). D'après le *Handbook of Chemistry and Physics*, on peut admettre pour la lumière blanche une réflexion moyenne de 97%.

La mesure se fait de la manière suivante: La tension d'alimentation de la source lumineuse est réglée à une valeur (env. 3,9 V) telle, qu'il en résulte, sur la norme du blanc, un courant photoélectrique de 80 μA exactement. Lorsqu'on place un papier quelconque sous l'instrument de mesure, on obtient un courant photoélectrique inférieur à 80 μA . Un courant de 80 μA correspondant à une réflexion de 97%, et la réflexion étant pour le reste proportionnelle au courant photoélectrique, la réflexion sur un papier quelconque peut être calculée simplement d'après la relation:

$$\begin{aligned} \text{Réflexion en \%} &= \frac{97}{80} \cdot \text{courant photoélectrique en } \mu\text{A} \\ &= 1,212 \cdot \text{courant photoélectrique } \mu\text{A}. \end{aligned}$$

3.5 Echantillons de papier examinés

La récapitulation qui suit mentionne les échantillons de papier que nous avons employés pour nos expériences:

N°	Désignation, colle	Application du luminophore
1	Farinex TSC (amidon dégradé)	Appliqué à la main
2	Protacell (acide alginique)	Appliqué à la main
3	Nylgum (amidon modifié)	Appliqué à la main
4	Sterocoll (acrylate comme épaississant)	Appliqué à la main
5	Dow-Latex 630	Appliqué à la main
6	Héliogravure, gommé	Appliqué mécaniquement
7	Latex	Appliqué mécaniquement
8	F + C	Appliqué mécaniquement

4. Versuchsergebnisse

In den graphischen Darstellungen (Fig. 1...8) sind die Ergebnisse der Reflexions- und Nachleuchtmessungen aufgeführt. Dazu sind noch folgende Erläuterungen anzubringen:

Der Einfachheit halber haben wir die Werte der Nachleuchtstärke (gemessen in mV) in Prozenten des Anfangswertes vor dem Versuch angegeben. Dadurch treten die nicht sehr grossen, aber doch störenden Unterschiede in der Nachleuchtstärke zwischen den verschiedenen Probennummern nicht mehr in Erscheinung.

Für jede der angegebenen Belichtungszeiten haben wir immer wieder eine neue Probe genommen, das heisst für jede Kurve wurden neun gleiche Teilproben verwendet. Dadurch war es möglich, jede Belichtungszeit ohne Unterbruch laufen zu lassen. Unterbrüche waren unerwünscht, da sonst mit einem unregelmässigen Einfluss von etwaigen Nebenreaktionen (Oxydation des gebildeten metallischen Zinks usw.) gerechnet werden musste.

Die Anfangswerte der Reflexion und der Nachleuchtstärke unter den neun Teilproben schwankten untereinander um höchstens 1%, so dass als gemeinsamer Anfangswert der Durchschnitt eingesetzt werden konnte.

Der Nachweis des bei der Belichtung auf der Leuchtstoffschicht ausgeschiedenen, metallischen Zinks gelang leicht mit Kupfersulfatlösung, aus der metallisches Kupfer niedergeschlagen wurde.

Versuche zur Bleichung von geschwärztem Papier, das heisst der Oxydation des ausgeschiedenen Zinks, unternahmen wir mit Bromdämpfen und Ozon. Mit Bromdämpfen wurde nach einer Stunde völlige Bleichung erzielt; beim Ozon dauerte es 48 Stunden.

5. Auswertung

Aus den erhaltenen Kurven geht zunächst hervor, dass allgemein mit zunehmender relativer Luftfeuchtigkeit die Schwärzung des Zinksulfids zunimmt, beziehungsweise die Nachleuchtkraft abnimmt. Die Abnahme von Nachleuchtstärke und Reflexion gehen jedoch nicht linear, sondern es sind gewisse Unregelmässigkeiten vorhanden, die am ausgeprägtesten bei der Nachleuchtstärke sichtbar werden. Während der Durchführung der Versuche hatten wir zuerst den Eindruck, es könnte sich um zufällige Schwankungen handeln, hervorgerufen durch irgendeine Unregelmässigkeit beim Versuchsablauf. Bald zeigte sich jedoch, dass die Kurven reproduzierbar waren.

Auffällig ist das Auftreten von ein bis zwei Zwischenmaxima oder stattdessen auch nur vorübergehende Verzögerungen im Abfall der Kurve. Die gleichen Erscheinungen, nur

4. Résultats des expériences

Les représentations graphiques (fig. 1...8) montrent les résultats des mesures de la réflexion et de la luminosité rémanente. Nous donnons à leur sujet les explications suivantes:

Pour plus de simplicité, nous avons indiqué les valeurs de la luminosité rémanente (mesurée en mV) en pour-cent de la valeur initiale avant l'expérience. Ainsi les différences peu importantes, mais cependant gênantes, de la luminosité rémanente entre les divers échantillons n'apparaissent plus. Pour chacun des temps d'exposition indiqués, nous avons toujours pris un nouvel échantillon; autrement dit, pour chaque courbe, il a été utilisé neuf échantillons partiels identiques. Nous avons pu ainsi laisser chaque temps d'exposition s'écouler sans interruption. Des interruptions étaient inopportunes, car nous aurions dû alors compter avec une influence irrégulière de réactions secondaires possibles (oxydation du zinc métallique formé, etc.).

Les valeurs initiales de la réflexion et de la luminosité rémanente des neufs échantillons partiels différaient entre elles de 1% au maximum; en conséquence, leur moyenne a pu être considérée comme valeur initiale commune.

La présence, sur la couche de luminophore exposée à la lumière, de zinc métallique séparé a été constatée facilement au moyen d'une solution de sulfate de cuivre, de laquelle du cuivre métallique s'est précipité.

Des essais de décoloration du papier noirci, autrement dit d'oxydation du zinc séparé, furent faits à l'aide de vapeurs de brome et d'ozone. L'essai aux vapeurs de brome donna au bout d'une heure une décoloration complète; avec l'ozone cette décoloration a exigé 48 heures.

5. Etude des résultats

Les courbes obtenues montrent premièrement que, de manière générale, la coloration en noir du sulfure de zinc croît avec l'augmentation de l'humidité relative de l'air et que la luminosité rémanente décroît. La diminution de la luminosité rémanente et de la réflexion n'est toutefois pas linéaire; on constate au contraire certaines irrégularités, particulièrement apparentes dans la luminosité rémanente. Pendant l'exécution des essais, nous eûmes tout d'abord l'impression qu'il pouvait s'agir de variations fortuites dues à une irrégularité quelconque dans le déroulement des essais. Il se révéla cependant bientôt que les courbes étaient reproductibles.

L'apparition d'un ou deux maximums intermédiaires ou alors de retards passagers dans la chute de la courbe est

Fig. 1...8 ▶

— — — — — Reflexion – réflexion
————— Nachleuchtstärke – intensité de phosphorescence

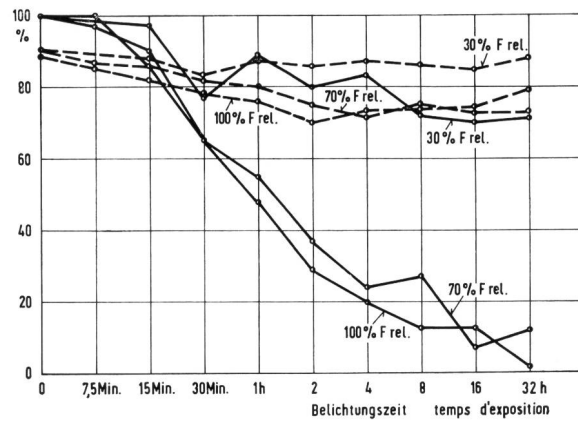
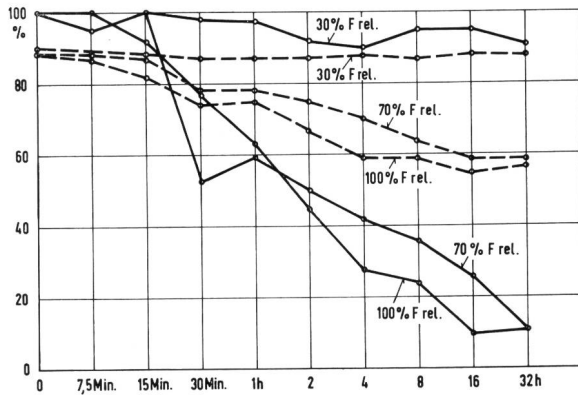
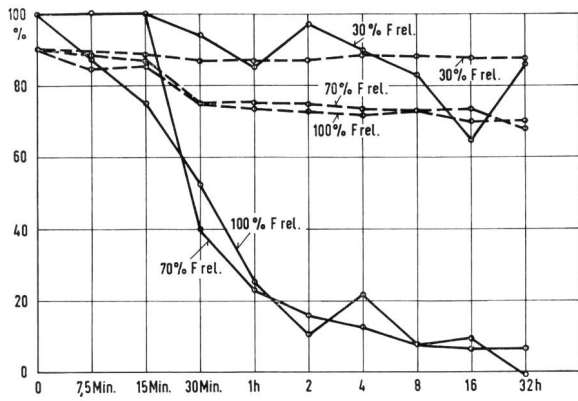
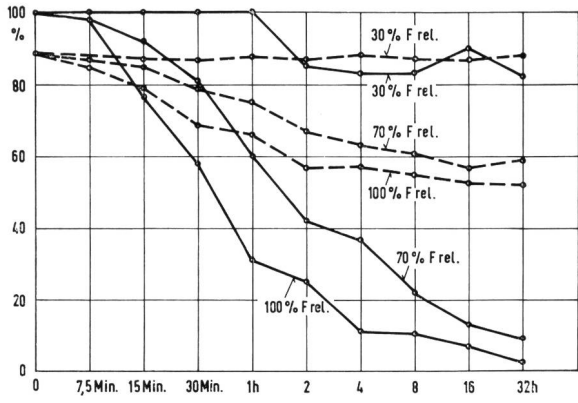


Fig. 1...4

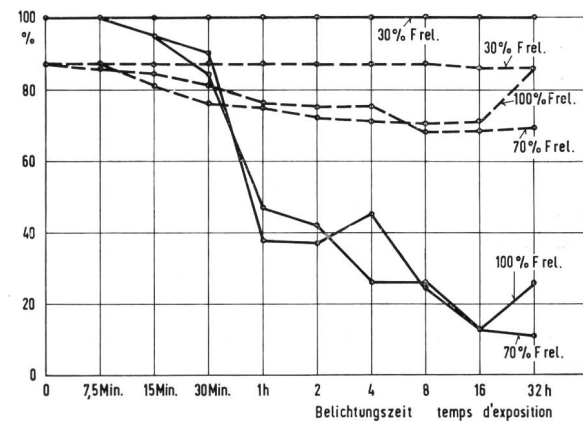
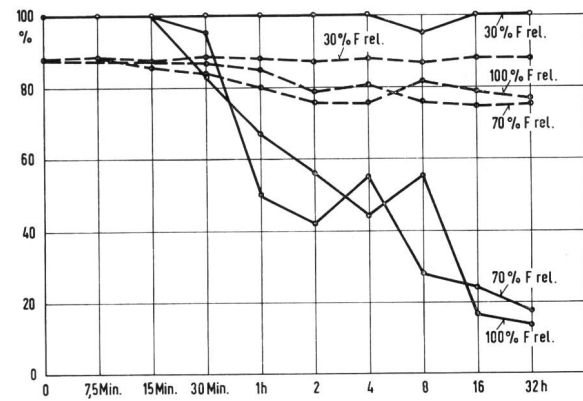
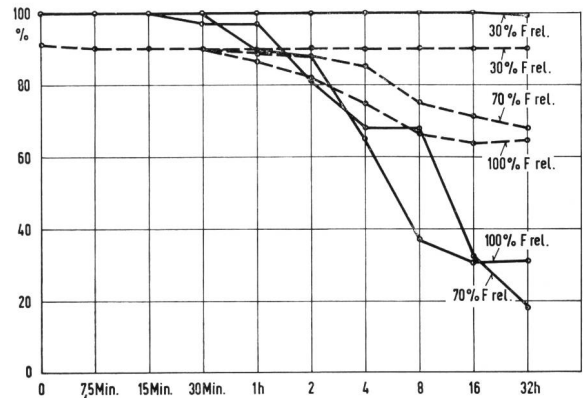
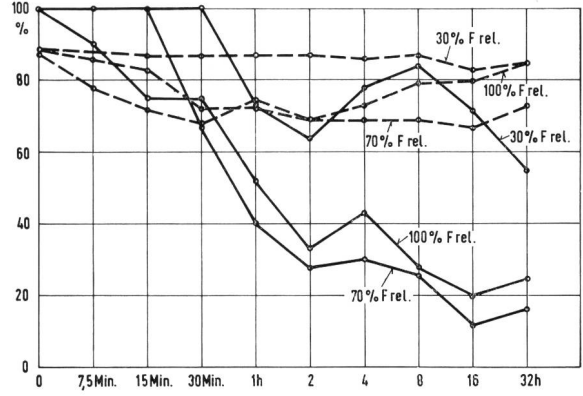


Fig. 5...8

weniger ausgeprägt, sind auch bei den Kurven für die Reflexion zu beobachten. Die Unregelmässigkeiten gehen auf den entsprechenden Nachleuchtstärke- und Reflexionskurven einigermassen parallel.

Die beobachteten Unregelmässigkeiten lassen sich durch das Auftreten von Nebenreaktionen erklären. Darunter fallen in erster Linie:

Oxydation des metallischen Zinks zu ZnO, anschliessend allmähliche Umwandlung in basisches Zinkcarbonat, $2 \text{ZnCO}_3 \cdot 3 \text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ unter dem Einfluss von Luftfeuchtigkeit und Kohlendioxid. Das unregelmässige Abfallen der Nachleuchtstärke dürfte wie folgt zustandekommen: Durch die Bildung von metallischem Zink werden fortschreitend grössere Oberflächenteile des Zinksulfids bedeckt und so vor dem Einfluss des UV-Lichtes geschützt, dass sich die Zunahme der Schwärzung verzögert oder diese sogar stillsteht. Durch das Einsetzen der Oxydation des metallischen Zinks werden diese Schichten wieder für UV-Licht durchlässig, wobei die tieferen Schichten des Zinksulfid-Kornes wiederum zum Nachleuchten gelangen. Dabei kommt es zu einem Wiederanstieg der Nachleuchtstärke bis zu einem Maximalwert. Dringt nun die Luftfeuchtigkeit durch die gebildete, poröse Schicht von basischem Zinkcarbonat, so kann sich darunter erneut metallisches Zink abscheiden und die Nachleuchtstärke fällt wieder steiler ab. Dieser Zyklus kann sich wiederholen, also zu einem zweiten, allenfalls dritten Maximum führen. Betrachten wir nun den Einfluss, den das Bindemittel des Leuchtstoffes auf die Nachleuchtstärke des Zinksulfids ausübt, so kann man feststellen, dass die Unterschiede nicht sehr bedeutend sind. Die allgemeine Tendenz bei hoher Luftfeuchtigkeit (70 und 100% F_{rel}) ist ein rasches Abfallen der Nachleuchtstärke. Bei verhältnismässig geringer Luftfeuchtigkeit (30%) ist der Abfall wesentlich geringer. Es gab sogar Proben, bei denen auch nach 32 Stunden Belichtungszeit praktisch keine Abnahme der Nachleuchtkraft eingetreten ist. Interessanterweise handelt es sich dabei durchwegs um maschinengestrichene Papiere.

Betrachten wir noch die Reflexion des Lichtes bei den untersuchten Proben, so ist es nach dem Gesagten leicht verständlich, dass die Vergrauung nicht über einen bestimmten Betrag hinausgeht, also keineswegs zu einer völligen Schwärzung des Briefmarkenpapiers führt. Vielmehr fällt die Reflexion in keinem Fall unter 50%, obschon die Nachleuchtstärke, besonders bei 100% F_{rel} auf praktisch Null absinken kann. Die zur Schwärzung parallellaufende Oxydation führt immer wieder zu einer Aufhellung des Pigmentes, so dass die Vergrauung nach längerer Belichtungszeit eher zurückgeht.

Für die Praxis lassen sich aus unseren Versuchen folgende Schlussfolgerungen ziehen:

frappante. Les mêmes irrégularités, mais moins prononcées, furent également observées sur les courbes de la réflexion. Sur les courbes de la luminosité rémanente et de la réflexion, les irrégularités ont une allure à peu près parallèle. Elles peuvent s'expliquer par la présence de réactions secondaires. Parmi celles-ci, entrent premièrement en ligne de compte: oxydation du zinc métallique en ZnO, puis transformation progressive en carbonate de zinc basique, $2 \text{ZnCO}_3 \cdot 3 \text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sous l'influence de l'humidité de l'air et de l'acide carbonique. La chute irrégulière de la luminosité rémanente se produit probablement de la manière suivante: Du fait de la formation de zinc métallique, des parties de plus en plus grandes de la surface du sulfure de zinc sont recouvertes et soustraites ainsi à l'influence de la lumière UV; la progression du noircissement est retardée ou le noircissement cesse même complètement. Lorsque le zinc métallique commence à s'oxyder, ces couches sont de nouveau transparentes à la lumière UV; les couches profondes du grain de sulfure de zinc redeviennent luminescentes. La luminosité rémanente s'accroît de nouveau jusqu'à une valeur maximale. Si l'humidité de l'air pénètre à travers la couche poreuse de carbonate de zinc basique qui s'est formée, du zinc métallique peut de nouveau se séparer en dessous et la luminosité rémanente diminue encore une fois rapidement. Ce cycle peut se répéter et donner un deuxième et même un troisième maximum. Si l'on considère l'influence que le liant du luminophore exerce sur la luminosité rémanente du sulfure de zinc, on constate que les différences ne sont pas très importantes. Lorsque l'humidité de l'air est élevée (70 et 100% hum-rel.), la tendance générale est une diminution rapide de la luminosité rémanente. La chute est beaucoup moins prononcée dans une humidité de l'air plus faible (30%). Sur certains échantillons, on n'a même constaté pratiquement aucune diminution de la luminosité après 32 heures d'exposition à la lumière. Chose intéressante, il s'est agi dans tous les cas de papiers sur lesquels le luminophore avait été appliqué mécaniquement.

Si nous considérons encore la réflexion de la lumière par les échantillons essayés, nous comprenons facilement, d'après ce qui précède, que la coloration en gris ne dépasse pas une certaine valeur, qu'il n'y a donc pas noircissement intégral du papier pour timbres-poste. La réflexion ne descend en aucun cas au-dessous de 50%, bien que la luminosité rémanente puisse tomber à zéro, en particulier avec 100% hum-rel. L'oxydation parallèle au noircissement éclaircit de nouveau le pigment; il s'ensuit que la coloration en gris a plutôt tendance à diminuer après une longue durée d'exposition à la lumière.

Du point de vue pratique, nos expériences permettent de tirer les conclusions suivantes:

Eine merkbare Vergrauung oder Abnahme der Nachleuchtkraft von Briefmarkenpapier tritt nur dann ein, wenn bei hoher relativer Luftfeuchtigkeit gleichzeitig UV-Licht oder Sonnenlicht einwirkt. Dies ist besonders bei Briefmarken der Fall, die im Freien ausgestellt sind, also unter Glas längere Zeit der Sonne und hoher Luftfeuchtigkeit (z. B. Kondenswasserbildung an einem kühlen Morgen!) ausgesetzt werden. Bei derart ausgestellten Briefmarken leidet aber mit der Zeit nicht nur der Leuchtstoff, das Papier wird rauh und die Druckfarben bleichen aus. Auch Briefmarken ohne Leuchtstoff überstehen somit eine solche Ausstellung nicht unbeschadet. Die Lichtempfindlichkeit des Zinksulfids könnte zwar durch die Spur eines Fremdmittelzusatzes verhütet werden, doch würde dies wiederum die Phosphoreszenz verhindern.

Für die Zwecke der automatischen Briefsortierung ist bei der gegenwärtig verwendeten Leuchtstoffqualität keine Befürchtung zu knapper Leuchtkraft der Marken am Platz. Auch der Briefmarkensammler, der normalerweise seine Schätze nicht im Sonnenlicht herumliegen zu lassen pflegt und sie auch nicht in feuchter Atmosphäre aufbewahrt (Kleben der Gummierung!), braucht keine Bedenken zu haben. Sollte nach Jahrzehnten einmal die Nachleuchtkraft der Briefmarken doch etwas nachlassen, so wird dies nicht mit einer Vergrauung verbunden sein, da sich die ausgeschiedenen Zinkspuren oxydiert oder carbonatisiert haben werden, was somit die weissen Teile der Marken im Aussehen nicht verändert, also philatelistisch ohne Bedeutung ist.

Literatur

- [1] *H. Mauch*. Untersuchungen an Leuchtstoffen für Postwertzeichen. 1. Mitteilung: Die Bestimmung der Korngrößenverteilung. *Techn. Mitt. PTT* 1969, Nr. 7, S. 288...294.
- [2] *H. Platz* u. *P. W. Schenk*. Über die Verfärbung des Zinksulfids im Licht. *Angewandte Chemie* 49 (1936), S. 822...826.
- [3] *K. Gloor*. Photolysen mit Zinksulfid. *Helvetica Chimica Acta* 20 (1937), S. 853...877.
- [4] *Z. Morlin*. Ein Beitrag zur Untersuchung der Photolyse von ZnS- und CdS-Einkristallen. *Physica status solidi*, Berlin, 2 (1962) 2, S. 205...212.
- [5] *M. Wüthrich*. Phosphoreszierende Pigmente als Erkennungsmittel für die automatische Briefsortierung. *Techn. Mitt. PTT* 1963, Nr. 7, S. 237...249.

Une coloration perceptible en gris ou une diminution de la luminosité rémanente du papier pour timbres-poste ne se produisent que sous l'action de la lumière ultra-violette ou de la lumière solaire avec un degré élevé d'humidité relative de l'air. C'est en particulier le cas pour les timbres qui sont exposés longtemps au dehors, donc qui se trouvent pendant longtemps sous verre à la lumière solaire dans une humidité relative de l'air élevée (par exemple lorsque de l'eau de condensation se forme par un matin frais). En pareil cas, le luminophore n'est pas seul à souffrir, mais avec le temps le papier devient rugueux et les couleurs pâlisent. Des timbres sans luminophore ne subissent pas non plus sans dommage une telle exposition. La sensibilité du sulfure de zinc à la lumière pourrait certes être combattue par l'adjonction d'une trace de métal étranger, mais la phosphorescence en serait diminuée.

Pour ce qui est du tri automatique des lettres, la qualité du luminophore actuellement employé exclut toute crainte quant à une luminescence trop faible des timbres. De même, le collectionneur, qui normalement ne laisse pas ses trésors traîner à la lumière solaire et ne les conserve pas dans une atmosphère humide (gommage devenant collant), n'a pas de souci à se faire à ce sujet. Si, au bout de quelques décennies, la luminosité rémanente des timbres diminue quelque peu, cette baisse ne s'accompagnera pas d'une coloration en gris, car les traces de zinc séparé se seront oxydées ou carbonatisées, ce qui ne modifiera pas l'aspect des parties blanches des timbres et sera sans importance pour le philatéliste.

Bibliographie

- [1] *H. Mauch*. Recherches effectuées sur des luminophores pour timbres-poste. 1^{re} communication: La répartition de la granulation. *Bulletin technique PTT* 1969, n° 7, p. 288...294.
- [2] *H. Platz* et *P. W. Schenk*. Über die Verfärbung des Zinksulfids im Licht. *Angewandte Chemie* 49 (1936), p. 822...826.
- [3] *K. Gloor*. Photolysen mit Zinksulfid. *Helvetica Chimica Acta* 20 (1937), p. 853...877.
- [4] *Z. Morlin*. Ein Beitrag zur Untersuchung der Photolyse von ZnS- und CdS-Einkristallen. *Physica status solidi*, Berlin 2 (1962), p. 205...212.
- [5] *M. Wüthrich*. Pigments phosphorescents comme moyens de détection pour le tri automatique des lettres. *Bulletin technique PTT* 1963, n° 7, p. 237...249.