

Silikonöl in der Laboratoriumspraxis

Von Prof. Dr. F. KRÖHNKE und Dr. CL. THOMA

Aus dem Forschungsinstitut der Dr. A. Wunder GmbH.,
Säckingen/Baden

Seit längerer Zeit verwenden wir zum Füllen von Schmelzpunktskolben Silikonöl, das in unserem organisch-chemischen Laboratorium die konz. Schwefelsäure für diese Zwecke ebenso verdrängt hat wie den Aluminium-Heizblock. Silikonöl erlaubt es ohne Schwierigkeit Schmelzpunkte bis 300 °C, u. U. bis etwa 340 °C zu nehmen. Es bleibt auch bei häufiger täglicher Benutzung durch Monate hindurch klar, entwickelt keine Dämpfe, ist ungefährlich, geruhsam und nicht hygroskopisch; die spezifische Wärme liegt in den wünschbaren Grenzen, das Schmelzpunkteröhrchen klebt gut am Thermometer. Bei etwaigem Springen des Schmelzpunktskolbens sind größere Schäden und Belästigungen nicht zu befürchten. Bei der Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast gelingt die Befestigung des Schmelzpunkteröhrchens mit einem beliebigen Faden.

Silikonöle eignen sich auch für Heizbäder ausgezeichnet und sind den Paraffin- oder gar Metallbädern entschieden vorzuziehen. Schließlich kann man sie in manchen Fällen zum Umkristallisieren sehr schwerlöslicher und hochschmelzender Substanzen, wie Indigo, benutzen, wobei man nach dem Abkühlen evtl. mit Aceton verdünnt bzw. ausfällt.

Als Nachteil ist der verhältnismäßig noch hohe Preis einiger Sorten von Silikonöl*) zu nennen. Bei Temperaturen über 250 °C sollte man den Schmelzpunktskolben wegen des z.T. beträchtlichen Ausdehnungskoeffizienten mancher Silikonöle nur zur Hälfte füllen.

Eingeg. am 1. Februar 1955 [Z 15!]

*) Es wurden eingehender „Silikonöl Bayer 100“ der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen, sowie „Silikonöl DC 710“ der Firma Wacker-Chemie GmbH., München, benutzt. Erstes ist billiger; es bleibt farblos, dehnt sich aber recht stark aus und ist für Temperaturen bis 300 °C verwendbar. Letzteres ist teurer, verträgt Temperaturen bis 340 °C, bleibt dabei klar, wird aber allmählich gelblich.

Versammlungsberichte

Conferenze on Luminescence*)

Cambridge, 7. bis 10. April 1954

Die Tagung wurde von der Electronics Group des Institute of Physics veranstaltet und von C. T. Henderson vorbereitet. Es nahmen etwa 130 Lumineszenz-Forscher aus 10 verschiedenen Ländern daran teil.

C. T. HENDERSON, Enfield: *Die Entwicklung der Lumineszenz seit der Oxford-Conferenz im Jahre 1938¹.*

Die in den Jahren 1939/45 gemachten Fortschritte wurden in erster Linie durch die Erfordernisse des Krieges bestimmt. Die Entwicklung der Kathodenstrahlröhre führte zu einer systematischen Bearbeitung der Fluorid-Leuchtstoffe und zur Erforschung des Doppelschicht-Leuchtschirms. Außerdem wurden die UR-empfindlichen Sulfid-Leuchtstoffe (Ausleuchtung und Tilgung) verbessert und doppelt aktivierte Erdalkalisulfid-Leuchtstoffe mit besonderen Ausleuchteigenschaften (wie (Ca, Sr)S—Eu—Sm) aufgefunden. Jenkins, McKeag und Ranby entdeckten die Halophosphate, während auf theoretischem Gebiet Randall und Wilkins die Beziehung zwischen Haftstellenlänge und Thermolumineszenz fanden. Froelich und Fonda fanden, daß Spuren von Arsenik das Nachleuchten des mit Mangan aktivierten Zinksilicats verstärken.

Ein Jahr nach Abschluß des Krieges fand an der Cornell-Universität (USA) eine Lumineszenztagung²) statt, durch die die weitere Entwicklung eingeleitet wurde. Diese ist sowohl in praktischer wie theoretischer Beziehung durch eine zunehmende Kompliziertheit gekennzeichnet.

Für die Kathodenstrahlröhre werden schnell abklingende Leuchtstoffe für Abtastzwecke (Bril und Klasens), widerstandsfähige, keine Sättigung zeigende Leuchtstoffe für die Projektionsröhre und schließlich Leuchtstoffe für das Farbfernsehen benötigt. Für die Quecksilber-Niederdrucklampe werden ständig neue Leuchtstoffe entwickelt. Dazu werden relativ kleine Bereiche chem. Verbindungen durch Variationen des Aktivators bzw. der Aktivatoren und durch Substitutionen im Grundmaterial systematisch untersucht. Auch kann durch bestimmte Zusätze (z. B. F, Ti, Li, Na) bei der Präparation die Struktur des Grundmaterials verändert werden.

Bei der Elektrolumineszenz elte die praktische Entwicklung der theoretischen weit voraus. Die besten elektrolumineszenten Phosphore sind doppelt aktivierte Zinksulfide. Die Elektrolumineszenz steht also mit der sensibilisierten Fluoreszenz einschließlich Tilgung und Ausleuchtung in Zusammenhang, und die gegenwärtigen theoretischen Überlegungen basieren darauf. Die Modellvorstellungen sind für alle Annahmen von Elektronenübergängen, Wanderungen von positiven Löchern, Einfangen und Befreiung von Elektronen noch ziemlich unbefriedigend. Die

beiden theoretischen Modelle schließen sich gegenseitig aus und jedes widerspricht vereinfachenden Annahmen: Das Konfigurationskoordinaten-Modell vernachlässigt den Energietransport, und das Energiebänder-Modell vernachlässigt die atomaren Umlagerungen.

Die Thermolumineszenz hat für die Bestimmung von Haftstellen-Verteilungen besondere Bedeutung (Hoogenstraaten). Der bereits 1938 diskutierte Energietransport wurde neuerdings als Resonanzphänomen gedeutet (Boden).

Besonders wichtig ist die Frage nach dem Leuchtzentrum, seinen Energieniveaus und seiner atomaren Konstitution. Dieses Problem ist durch verschiedene experimentelle Methoden angrifffbar. Durch Kombination der Temperatureffekte der Emissionsbanden, der magnetischen Eigenschaften, der Ausbeutemessungen und der Röntgen-Strukturbestimmungen kann man zu einem folgerichtigen Bild kommen, das zu weiteren Fortschritten ermutigt.

Die Kenntnis der Zinksulfid-Leuchtstoffe wurde besonders durch die Arbeiten in Eindhoven (Kröger, Klasens) wesentlich erweitert. Aktivatoren und Koaktivatoren wie Pb, O, Na, Li, Cl, Ce³⁺, Al, Sc wurden eingebaut. Andere Autoren fügten P und As hinzu und zeigten, wie sich der Aktivatorgehalt erhöhen läßt. Der Gedanke der Ladungskompensation fand eine andere wichtige Anwendung in der kontrollierten Valenz der Halbleiter (Verwey und Kröger). Unbefriedigend sind die Spekulationen über die Natur der Emissionszentren im Zinksulfid. So gibt es zahlreiche Vorschläge für das Zentrum, das für die grüne Kupfer-Emission verantwortlich ist: Zwischengitter-Cu-Atome und —Cu¹⁺-Ionen, Substitutions-Cu¹⁺ und —Cu²⁺-Ionen und Cu²⁺-Ionen mit O²⁻-Nachbarn. Für die blaue Bande wurden entsprechende Möglichkeiten diskutiert.

J. W. STRANGE, Enfield: *Ungelöste Probleme auf dem Lumineszenzgebiet* (Experimentalvortrag).

a) Die Bedeutung der Präparationsmethode für die Lumineszenzeigenschaften eines Phosphors bestimmter Zusammensetzung zeigte Vortr. an zwei gleich zusammengesetzten, verschiedenen präparierten, mit Mangan aktivierte Zinksilicaten. Das eine Präparat war durch Mischung aller Komponenten und anschließendes Glühen hergestellt und klingt relativ schnell ab. Beim anderen Präparat wurden zunächst die Zn- und Mn-Komponente unter Bildung des Zinkspinsels ZnMn₂O₄ vorgeglüht und erst vor einer zweiten Glühung die Kieselsäure zugefügt. Dieses Präparat klingt wesentlich langsamer ab. Ähnliche Effekte zeigt Zinkberylliumsilicat, das mit Mn aktiviert und mit einem Kalium-Zusatz versehen ist.

b) Ein Optimum der Lumineszenzausbeute wird häufig erst dann erreicht, wenn die Zusammensetzung des Grundmaterials von der stöchiometrischen Formel etwas abweicht. Calciumsilicat, Zinksilicat und die Halophosphate werden mit einem Überschuß der sauren Komponente hergestellt, die Wolframate dagegen mit einem Überschuß des Metalloxyds. Vortr. schließt daraus,

*) Die Vorträge werden zusammen mit den Diskussionsbemerkungen in einem Ergänzungsband zum British Journal of Applied Physics veröffentlicht.

¹) Luminescence (a general discussion): Transactions of the Faraday Society 1938 (Verlag Gurney and Jackson).

²) Preparation and Characteristics of Solid Luminescent Materials, Cornell-Symposium, herausgeg. von G. R. Fonda und F. Seitz (Verlag John Wiley and Sons, New York 1948).

daß die Lumineszenzähigkeit mit Unvollkommenheiten und Verlagerungen in den Kristallen in Zusammenhang steht. Gestützt wird diese Annahme dadurch, daß Kristallisation aus dem geschmolzenen Zustand Produkte geringerer Lumineszenzähigkeit ergeben, wie z. B. Cadmiumborat.

c) Bezuglich der Wirksamkeit der Aktivatoren stellt Vortr. folgende Fragen: Warum ist Mn der wichtigste Aktivator? Warum ist Cu in Konzentrationen von 10^{-4} bis 10^{-3} wirksam, während Mn 10^{-3} bis $5 \cdot 10^{-2}$ erforderlich und Ti in Lampenphosphoren bis heraus zu 10^{-1} und in Kathodenstrahlphosphoren bei 10^{-4} wirksam ist? Vortr. fragt weiter, ob die Erklärungen der „Reinstoff“-Phosphore (z. B. der Wolframate) voll annehmbar sind?

d) Zugaben von Fremtionen in Konzentrationen, die kleiner sind als die Aktivatorkonzentrationen, können die Fluoreszenzausbeute deutlich herabsetzen oder die Nachleuchtdauer verlängern. Eine Probe von $Zn_2SiO_4 \cdot 10^{-3}$ Mn, die zusätzlich 10^{-6} As_2O_3 enthält, leuchtet wesentlich länger nach als die Probe ohne diesen Zusatz. Ni in $Zn_2B_2O_5 \cdot Mn$ verlängert ebenfalls das Nachleuchten, dagegen hat es im ZnS-Cu eine entgegengesetzte Wirkung. Fe setzt sowohl die Phosphoreszenz als auch die Ausbeute in ZnS-Cu herab, im $Cd_2B_2O_5 \cdot Mn$ aber ruft es ein langsames Anklingen hervor.

e) Die Aufspeicherung von Elektronen in Haftstellen und ihre Befreiung zeigte Vortr. an drei ZnS-Cu-Präparaten mit ähnlichen Thermolumineszenzkurven (Glow-Kurven). Das erste Präparat enthält keine weiteren Zusätze und zeigt bei UR-Bestrahlung das bekannte Aufleuchten mit nachfolgender Lösung. Das zweite Präparat enthält zusätzlich 10^{-6} Fe; es wird durch UR nur getilgt. In dem dritten Präparat, bei dem Pb an Stelle von Fe zugegeben wurde, ruft UR Aufleuchten ohne ausgeprägte Tilgung hervor.

f) Zum Problem der Ausleuchtung zeigte Vortr. Ausleuchtporphore auf SrS-Basis mit verschiedenen Primäraktivatoren (Eu, Ce) und Sm als sekundärem Aktivator.

g) Das Wiedereinfangen (retrapping) von Elektronen zeigte Vortr. an einem ZnS-Cu-Pb-Phosphor, der nach Belichtung mit UV bei rd. -185°C und Wiederwärmung bis zur Erreichung der Raumtemperatur keine nennenswerte Thermolumineszenz erkennen läßt. Belichtet man den Phosphor abermals bei rd. -185°C mit UV und dann anschließend mit UR, so werden die Elektronen aus den tiefen Haftstellen befreit und von flacheren Haftstellen wieder eingefangen; denn jetzt tritt bei der Erwärmung auf Raumtemperatur Thermolumineszenz auf.

h) An Proben von Cadmiumborat und $Ca_2P_2O_7$ demonstrierte Vortr. das Vorhandensein von tiefen Haftstellen, die praktisch immer gefüllt sind und erst bei Erhitzung auf 500° frei werden. Zu diesem Zweck belichtete Vortr. auf 500° vorerhitzte und anschließend im Dunkeln aufbewahrte Präparatschirme vergleichsweise neben nicht vorerhitzten Schirmen mit 2537 \AA . Es zeigten sich deutliche Unterschiede in der Farbe und im Anklingen. Die flacheren Haftstellen ergeben typische Glow-Kurven, während die Übergänge aus den tiefen Haftstellen strahlungslös sind.

i) Die Mehrfach- oder Kaskaden-Erregung zeigte Vortr. an einem mit Tl aktivierte Calciumaluminat-Phosphor. Dieser hat ein relativ geringes Ansprechungsvermögen gegenüber 3650 \AA sowie gegen 2537 \AA und Röntgenstrahlen, wenn aber der Phosphor zuerst mit 2537 \AA oder Röntgenstrahlen erregt wird, so ruft die anschließende Bestrahlung mit 3650 \AA eine hellgelbe Lumineszenz hervor. Einen ähnlichen Effekt zeigt ein Strontiumborat-Phosphor bei Erregung mit Kathodenstrahlen. Dieser fluoresziert bei geringer Stromdichte normalerweise blau, bei Erhöhung der Stromdichte wird die Fluoreszenz heller und gelb, wobei die letztere auch bestehen bleibt, wenn der Strom auf die anfängliche Dichte zurückreguliert wird.

C. G. A. HILL, Wembley, Middlesex: *Angewandte Kathodenlumineszenz*.

Für Kathodenstrahlsschirme werden hauptsächlich folgende Leuchtstoff-Klassen benutzt:

Mit Zn-Cd-Sulfiden kann man die gesamte Farbskala des sichtbaren Spektrums überdecken. Ihre Verwendung wird nur begrenzt durch den Sättigungseffekt bei hohen Stromdichten und durch die Spannung, bei der der Sekundäremissionsfaktor 1 unterschritten wird (sticking-voltage). Die Abklingcharakteristik ist intensitätsabhängig und zeigt anfänglich (10 bis 100 \mu) einen raschen, dann einen langsameren, temperaturabhängigen Abfall. Sie sind relativ empfindlich bei der Schirmherstellung in der Braunschen Röhre.

Von den mit Mn aktivierte Silicaten haben in der Braunschen Röhre besonders das Zn_2SiO_4 und das $(Zn, Be)SiO_4$ praktische Verwendung gefunden. Sie geben zwar eine wesentlich geringere Energieausbeute, zeigen aber einen höheren Sättigungsstrom und sind weniger empfindlich bei der Verarbeitung. Ihre sekundäre Elektronenemission ist etwas besser als die der Sulfide. Der Abklingprozeß ist anfänglich exponentiell (Zeitkonstante etwa 10 ms) und unabhängig von der Intensität. Es folgt ein langes, temperaturabhängiges Nachleuchten. Die Farben reichen von grün bis orange. Blau und violett-ultraviolett emittierende Leuchtstoffe sind die mit Ti bzw. Ce aktivierte Ca-Mg-Silicate (Smith): Diopsid ($CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$) und Akermanit ($2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$). Letzterer hat eine sehr kleine Abklingkonstante von der Größenordnung 1 \mu s .

Die mit Mn aktivierte Fluoride der zweiten Systemgruppe (z. B. das im Rutile-Typ kristallisierende ZnF_2 und das im Perowskit-Typ kristallisierende $KMgF_3$) zeigen ein langes Nachleuchten und wurden für Radarzwecke entwickelt (Leverenz).

Zinkoxyd wird noch gelegentlich als Abtastphosphor verwendet. Es hat eine grüngelbe Emissionsbande bei 5000 \AA , und eine ultraviolette bei 3900 \AA , die für Abtastzwecke geeigneter ist als die grüngelbe Bande. Zinkoxyd ist gegenüber Kathodenstrahlen relativ empfindlich.

Für die Herstellung von Weißlichtschirmen benutzt man seit Einführung der Braunschen Röhre für Fernsehzwecke überwiegend Mischungen aus komplementär emittierenden, Ag-aktivierte Zn und Zn-Cd-Sulfiden.

Die Energieausbeute in Abhängigkeit von der Spannung nimmt bis etwa 25 kV zu. Es hängt dies mit der Eindringtiefe der Elektronen zusammen. Bei der Abhängigkeit der Ausbeute von der Stromdichte sind die Erregungsbedingungen zu berücksichtigen: Erregung durch kurzzeitige Impulse oder stationäre Erregung. Bei letzterer nimmt die Helligkeit zunächst proportional mit der Stromdichte zu, d. h. die Ausbeute bleibt konstant. Mit steigender Stromstärke kommt jedoch ein Punkt, von dem an die Ausbeute abnimmt. Dieser Punkt wird bei den Sulfiden früher erreicht als bei den Silicaten. Eine Erklärung dafür ergibt sich durch Vergleich der Konzentration der Emissionszentren beider Leuchtstoffklassen miteinander (Bril).

Die bisher beobachteten maximalen Energieausbeuten liegen bei etwa 23 % für ZnS-Phosphore und bei etwa 8 % für die meisten anderen Typen. Diese Werte liegen zwischen $1/3$ und $1/4$ der maximalen Ausbeuten derselben Phosphore bei UV-Erregung. Technische Kathodoleuchtschirme ergeben viel niedrigere Ausbeuten, da sie nicht in Aufsicht, sondern in Durchsicht beobachtet werden. Durch Aufdampfen einer Al-Folie auf der Kathodenstrahlseite vermindert sich der Verlust, so daß etwa $2/3$ des erzeugten Lichts erhalten werden.

M. DOHERTY und W. HARRISON, Preston: *Präparation und Eigenschaften von Calciumhalophosphaten*.

Die nasse Synthese des Calciumhalophosphats verläuft in zwei Stufen: a) Synthese des Phosphats als $Ca_2P_2O_7$, $Ca_3(PO_4)_2$ oder $CaHPO_4$; b) Mischung des Phosphats mit geeigneten Verbindungen des Aktivators und des Halogens und Glühen in einer inerten Atmosphäre bei 1050° bis 1200° .

Bei der trockenen Synthese des Calciumphosphats wird reinestes $CaCO_3$ mit $(NH_4)_2HPO_4$ erhitzt, was je nach dem Mischungsverhältnis zum Pyrophosphat (960°) oder Orthophosphat (1100°) führt. Der Hauptaktivator Sb wird gewöhnlich als Sb_2O_3 zugegeben (etwa 1,8 Gew.-%). Der Sekundäraktivator Mn wird als Carbonat oder Phosphat zugefügt (bis 5 Gew.-%), dabei wird in nicht-oxydierender Atmosphäre gearbeitet. Als Halogen-Komponente benutzt man am besten CaF_2 oder $SrCl_2$.

Die Emissionen der Halophosphate lassen sich durch die Zusammensetzungen in weiten Grenzen variieren (Tab. 1).

| | Hellblau | Tageslicht | Warmweiß |
|----|----------|------------|----------|
| Ca | 4,80 | 4,68 | 4,59 |
| P | 3,00 | 3,00 | 3,00 |
| Sr | 0,120 | 0,120 | 0,120 |
| Mn | — | 0,088 | 0,196 |
| Sb | 0,048 | 0,076 | 0,076 |
| F | 0,86 | 0,86 | 0,86 |
| Cl | 0,24 | 0,24 | 0,24 |

Tabelle 1
Zusammensetzungen von Calciumhalophosphaten (in g-Atomen)

Bild 1 zeigt die spektralen Energieverteilungen. Die Lichtausbeute in Lumineszenz-Lampen erreicht etwa 75 % der theoretischen. Die Lebensdauer wird verbessert durch Zugabe von Sb_2O_3 , das für 2537 Å durchlässig, für 1850 Å dagegen undurchlässig ist.

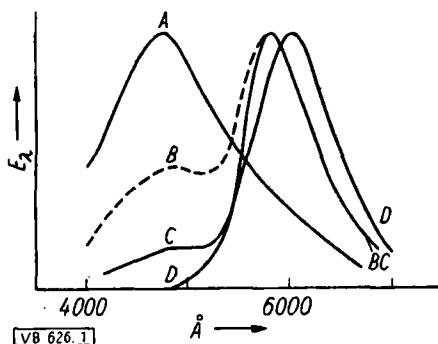


Bild 1

Emissionen von Calciumhalophosphaten-Sb-Mn

A) hellblau; B) Tageslicht; C) warmweiß; D) Calciumsilicat-Pb-Mn (zum Vergleich). (Die Hauptmaxima wurden auf gleiche Höhe gebracht)

P. W. RANBY, D. H. MASH und T. HENDERSON, Enfield: *Die Untersuchung von neuen Phosphoren (Pyrophosphaten)*.

Die Arbeit befaßt sich mit der Gruppe der Erdalkalypyrophosphate, die mit Sn^{2+} oder Ce^{3+} als primärem und mit Mn als sekundärem Aktivator gute UV-erregbare Phosphore ergeben. Verff. gingen aus von $Ba_2P_2O_7-Ti$, das oberhalb 800° lumineszenzfähig erhalten, dagegen nicht zusätzlich mit Mn^{2+} aktiviert werden kann. Beim Übergang zu Sn^{2+} als Aktivator zeigte sich, daß unterhalb 800 °C grüne, oberhalb blaue und rote Phosphore erhalten werden können. Während nun das entsprechende $Ca_2P_2O_7-Sn$ nur wenig fluoresziert, zeigt $Sr_2P_2O_7-Sn$ eine helle, blaue Fluoreszenz, wobei das Sr zum Teil durch Ca und Ba ersetzt und Mn als sekundärem Aktivator eingebaut werden kann. Die resultierenden Lumineszenzmissionen sind je nach der Zusammensetzung und dem Mn-Gehalt blau, grün, gelb, orange und rosa. Sie stehen in Zusammenhang mit den verschiedenen Strukturen der Pyrophosphate und ihrer Beständigkeitsgrenzen. Diese wurden mit Hilfe von Röntgenstrahlen und Differentialthermoanalyse untersucht und konnten bis zur Vermessung der Elementarzellen der orthorhombischen α -Formen durchgeführt werden.

Ähnlich wie bei den mit Sn^{2+} aktivierten Orthophosphaten wird die Emission nur durch die Kristallstruktur des Grundgitters bestimmt und nicht durch die Konzentration des Zinns. Bei der Einführung von Mn^{2+} als sekundärem Aktivator wird die Sn-Bande mit steigender Mn-Konzentration allmählich unterdrückt, wobei sich das Maximum der Mn-Emission nach längeren Wellenlängen verschiebt.

A. H. MCKEAG und E. G. STEWARD, Wembley: *Die Lumineszeigenschaften und Kristallstruktur einiger neuer Phosphorsysteme*.

Für die Herstellung von Strontium- und Barium-Phosphaten, aktiviert mit Sn und mit Sn und Mn gingen Vortr. von den sekundären Phosphaten aus und erhitzten diese mit Carbonat oder Diammoniumhydrogenphosphat. Etwa 1 Gew.-% Sn wurde zugegeben. Bild 2 zeigt die Emission von $Sr_2P_2O_7-Sn$ und $Sr_2P_2O_7-Sn-Mn$.

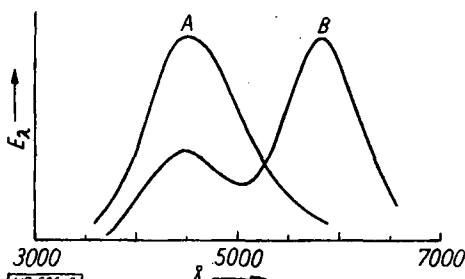


Bild 2

Emissionen von A) $Sr_2P_2O_7-Sn$; B) $Sr_2P_2O_7-Sn-Mn$

Sn-aktiviertes Bariumphosphat zeigt je nach der Glühtemperatur und der Zusammensetzung grüne, rote, blaue und cremefarbene Emission (Bild 3):

| Glühtemperatur | $Ba_2P_2O_7$ | + 10 Gew.-% $(NH_4)_2HPO_4$ | + 20 Gew.-% $(NH_4)_2HPO_4$ |
|----------------|--------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 700° | grün | blauweiß | creme |
| 800° | rot | blau | creme |
| 900° | rot | hellviolet | blau |

Mn ruft im Bariumphosphat keine sekundäre Aktivierung her vor. Die Röntgenuntersuchung zeigte, daß die vier verschiedenen Emissionsfarben des Zinn in den Bariumphosphaten zu vier verschiedenen Strukturen gehören. Die creme und die blaue Emission (mit 20 Gew.-% $(NH_4)_2HPO_4$) steht mit zwei polymorphen Formen des Bariumtetraphosphats $3 BaO \cdot 2 P_2O_5$ in Zusammenhang.

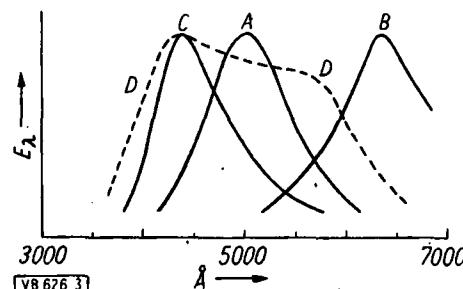


Bild 3
Emissionen von Bariumphosphat-Sn. A) grün; B) rot;
C) blau; D) creme

Die Zn-Li-Silicate, aktiviert mit 1–2 % Mn^{2+} , zeigen in Abhängigkeit von der Mn-Konzentration eine gelb-grüne bis orange Emission. Nach der Röntgenstrukturanalyse hat die lumineszenzfähige Phase wahrscheinlich die Zusammensetzung $4 ZnO \cdot 2 LiO \cdot 3 SiO_2$.

Bei den Cd-Li-Silicaten, aktiviert mit 1–2 % Mn^{2+} , zeigt die Orthozusammensetzung $CdO \cdot Li_2O \cdot SiO_2$, eine grüne und die Metazusammensetzung $CdO \cdot Li_2O \cdot 2 SiO_2$, eine orange-rote Emission.

Bei den Ba-Sr-Li-Silicaten (primär aktiviert mit Ce^{3+} , sekundär mit Mn^{2+}) ist bei der Zusammensetzung $2 (Ba, Sr)O \cdot Li_2O \cdot 2 SiO_2-Ce-Mn$ eine kontinuierliche Farbverschiebung von orange nach rot möglich, wenn Ba durch Sr ersetzt wird. Der Li-Gehalt kann über einen größeren Bereich geändert werden, ohne daß die Emission oder die Struktur geändert wird.

S. ROTHSCHILD, Redhill: *Einige ungewöhnliche Phosphore*.

1.) Kristallisiertes Borphosphoroyd BPO_4 (Cristobalit-Struktur), hergestellt durch langsame Erwärmung von Ammoniumphosphat und Borsäure auf 800° bis zur Beendigung der Reaktion, kann durch Tl aktiviert werden (5 Teile BPO_4 + 1 Teil $TlNO_3$, 800°) und gibt eine UV-Emission mit einem Maximum bei 3185 Å.

2.) Die Vanadate gehören zu den selbstaktivierten Lumino phoren. Zur Herstellung von Sr-, Ba-, Zn- und Cd-Vanadaten wurden Lösungen von Ammoniumvanadat und von Nitraten der entspr. Metalle eingedampft und 30 min bei 800 °C an Luft geglüht. Die hellsten Phosphore hatten die Zusammensetzung $3 MeO \cdot V_2O_5$. Sie sind durch langwelliges UV erregbar. Die Substitution von Zn durch Cd verschiebt die Emission nach längeren Wellenlängen.

3.) In Analogie zu den Phosphor-Apatiten (Halophosphaten) wurden Arsen-Apatit-Phosphore hergestellt, z. B. $CaCl_2 \cdot Ca_3(AsO_4)_2 \cdot Pb-Mn$ durch Glühen von $Ca_3(AsO_4)_2 + CaCl_2 + PbCl_2 + MnCO_3$ bei 700–900 °C. Die gelbe Lumineszenz entspricht derjenigen der Halophosphate, ist jedoch weniger intensiv. Beim F-Ca-As-Apatit ergab die Röntgenstrukturanalyse im Vergleich zu dem F-Ca-P-Apatit folgende Werte:

| | a[Å] | c/a | b[Å] |
|----------------|-------|-------|-------|
| F-Ca-P-Apatit | 9,36 | 0,735 | 6,88 |
| F-Ca-As-Apatit | 9,667 | 0,731 | 7,067 |

K. A. BUTLER und J. F. WAYMOUTH, Salem, Mass.: *Elektrolumineszenz von Zinksulfid-Phosphoren*.

Zur Herstellung von elektrolumineszentem Cu-aktiviertem Zinksulfid wird bei Cu-Konzentrationen geglüht, die um eine bis zu zwei Größenordnungen über derjenigen eines gewöhnlichen

Zinksulfid-Phosphors liegen. Wesentlich ist die Gegenwart von Koaktivatoren Cl^- oder Al^{3+} . Bei dem Verfahren der Verff. wird bei niedrigeren Temperaturen geglüht, so daß kein Wurtzit, sondern Blende entsteht (unterhalb 1000°); außer Cu werden $2 \cdot 10^{-3}$ g Atom Pb/Mol ZnS und — zur Erniedrigung langwelliger Emission — bis $2 \cdot 10^{-2}$ g Atom Mn/Mol ZnS zugegeben. Durch den Glühprozeß geht der Pb-Gehalt bis auf 10^{-6} g Atom/Mol zurück. Überschüssiges ZnO wird durch Waschen mit Essigsäure entfernt. Verff. nennen ihre elektrolumineszenten Phosphore EL-Phosphore. Die Emissionsfarbe konnte von blau bis orange variiert werden. —

Der Leuchtkondensator (die Elektrolumineszenz-Lampe) besteht aus leitfähigem Glas als erster Elektrode, auf die der Phosphor in einer Schichtdicke von etwa 0,1 mm in Kunstharsz suspendiert, aufgebracht wird, und aus aufgedampftem Al als zweiter Elektrode.

Die mikroskopische Beobachtung von Einzelkristallen im Wechselfeld zeigte, daß die Kristallite nicht gleichmäßig leuchten, sondern daß zwei Typen lokalisierter heller Flecken auftreten. Dies weist ebenso wie die Präparationsmethode darauf hin, daß noch eine zweite Phase, wie z. B. CuO, CuS, ZnO, vorhanden ist. Es ist daher möglich, daß das elektrische Feld in einer Sperrschicht bei dem Lumineszenzfleck konzentriert ist. Es ergeben sich dann Felder, von 10^6 V/cm, was eine Deutung des Mechanismus der Elektrolumineszenz nahebrückt.

W. W. PIPER und F. E. WILLIAMS, Schenectady, N.Y.: *Der Mechanismus der Elektrolumineszenz von Zinksulfid.*

Die theoretischen Möglichkeiten für die Anregung von Leuchstoffen im elektrischen Feld sind 1.) direkte Felderregung (bzw. Feldionisation) des Aktivatoratoms, 2.) Injektion von „Minoritätsladungsträgern“ (Defektelektronen) in den Leuchttetoff, die durch das Aktivatorsystem eingefangen werden und dieses so leuchtfähig machen, 3.) Stoßanregung (-ionisation) des Aktivators durch Leitungselektronen, die im elektrischen Feld genügend beschleunigt wurden. Die direkte Felderregung scheidet aus, weil die beobachteten Felder zu klein sind, und die Injektion von Minoritätsladungsträgern ist unwahrscheinlich, weil die Kristalle an der negativen („falschen“) Seite leuchten. Es bleibt nur die Stoßanregung, jedoch sind die zur Beschleunigung der Elektronen im Kristall nötigen Felder (10^6 V/cm) — mindestens etwa ein Zehntel der Durchschlagsfeldstärken — um ungefähr ein bis zwei Zehnerpotenzen größer als das mittlere tatsächliche Feld. Es wird deshalb eine Randschicht relativ hohen Widerstandes angenommen und zwar eine Schottky'sche Verarmungsrandsschicht, die sich auf der jeweils negativen Seite des Kristalls bildet, wobei besetzte flache Haftstellen die Rolle der Donatoren übernehmen. Innerhalb des hohen Feldes in der Randschicht können Elektronen, die aus wenigen besetzten tiefen Haftstellen stammen, bis auf die zur Stoßanregung der Aktivatoren nötigen Geschwindigkeiten beschleunigt werden. Die quantitative Durchführung ergibt die Form der Zeit-Helligkeitskurve und ihre Phasenverschiebung gegenüber der Wechselfeldkurve in Abhängigkeit von der Spannung und die Spannungsabhängigkeit der integralen Lichtintensität.

G. DESTRIAU, Paris: *Formen der „Brightness Waves“ in der Elektrolumineszenz.*

Unter „Brightness Waves“ werden die Zeit-Helligkeitskurven während einer Periode der an den Elektrolumineszenz-Kondensator angelegten Wechselspannung verstanden. Die Kurven wurden zuerst von Destriau und Mattler²⁾ erhalten. Ihre allgemeine Form zeigt Bild 4.

Die Helligkeitskurve hat die doppelte Frequenz des Wechselstroms und zeigt Unregelmäßigkeiten. Diese verschwinden, wenn

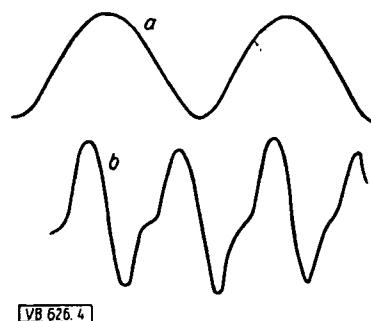


Bild 4

Brightness Waves von ZnS-Pb. a) Wechselstromkurve;
b) Helligkeitskurve

²⁾ G. Destriau u. J. Mattler, J. Physique Radium 6, 227 [1945].

symmetrische Zellen mit zwei Elektroden aus durchsichtigem Glas benutzt werden. Die Maxima sind etwas verschieden, und zwar treten die höheren Maxima auf, wenn die Elektrode, durch die beobachtet wird, negativ ist.

Unter Berücksichtigung der kleinen Leitfähigkeit des Kristalls eilt das innere Potential der angelegten Wechselspannung voraus, dementsprechend ist auch die Helligkeitskurve in der Phase nach vorn verschoben, solange die Abklingzeit des Phosphors kurz im Vergleich zu einer Wechselstromperiode ist. Ist diese Voraussetzung nicht mehr erfüllt, z. B. über 1000 Hz, so kann die Phase der Helligkeitskurve nach rückwärts verschoben sein. Beim Vorliegen von zwei Aktivatoren in einem Phosphor z. B. ZnS-Mn-Cu ergeben beide Emissionsbanden verschiedene Phasenverschiebungen.

A. BERNANOSE, Nancy: *Elektrolumineszenz organischer Verbindungen.*

Trypaflavin und Acridin-Orange in Konzentrationen von $1/50000$ bis $1/200000$ und ferner einige Carbazole verhalten sich bezüglich Elektrolumineszenz und Elektrophotolumineszenz ähnlich wie anorganische Leuchttstoffe. Es wurden Zellophanfilme in die fluoreszierenden Lösungen getaucht, anschließend getrocknet und dann mit Paraffin zwischen eine Al-Platte und eine Glimmerschicht eingepreßt. Um die Glimmerschicht leitfähig zu machen, wurde sie mit einer Glycerin-Salzlösung bestrichen. Dicke der dielektrischen Schicht $0,1-0,2$ mm. Wechselfeld 50 Hz, 2000 V.

A. LUYCKX, Louvain und **A. J. STOKKINK**, Charleroi: *Einige experimentelle Resultate über Elektrolumineszenz.*

Bei ZnS-Mn steigt der Logarithmus der relativen Lichtausbeute linear mit der angelegten Spannung ($300-600$ V); bei ZnS-Cu wird die lineare Abhängigkeit dagegen nicht erreicht. Die Zeit-Helligkeitskurven stimmen im wesentlichen mit denen von Destriau überein. Die Unregelmäßigkeiten in diesen Kurven sollen durch Unregelmäßigkeiten in der Spannungskurve hervorgerufen werden. Bezuglich der verschiedenen Höhen der Maxima soll bei Erdung der transparenten Elektrode das höhere Helligkeitsmaximum einem Potentialmaximum entsprechen, bei Erdung der Metall-Elektrode dagegen einem Potentialminimum.

F. A. KRÖGER, Eindhoven: *Die physikalische Chemie von Sulfid-Phosphoren.*

Reines, O-freies ZnS, das längere Zeit in einem H_2S -Strom bei $1100^\circ-1200^\circ$ geglüht wurde, ist bei Zimmertemperatur praktisch lumineszenzfrei, emittiert aber bei niedrigen Temperaturen eine UV-Bande nahe der Kante der Grundgitterabsorption (sog. Kantenemission). Wird das ZnS in H_2 oder Zn-Dampf gebrannt, so zeigt es eine starke grüne Fluoreszenz und Phosphoreszenz (an Stelle der Kantenemission), die offenbar mit einem Zn-Überschuss zusammenhängen, der sich auf Zwischengitterplätze oder Anionen-Leerstellen V^-A verteilt. Vorr. nimmt für seine weiteren Überlegungen Anionen-Leerstellen an. Die Thermolumineszenz-Kurve (Glow-Kurve) zeigt ein Maximum bei 160°K , entsprechend einer Haftstellentiefe von etwa 0,3 eV. Bei stärkerer Reduktion, die vermutlich zu V^-A führt, geht die grüne Lumineszenz zurück. Das Glühen von ZnS bei Gegenwart von Schwefeldampf wurde noch nicht systematisch untersucht. Dabei entstehen evtl. Kationen-Leerstellen, da auch bei Erhitzung von ZnS auf hohe Temperaturen (oberhalb etwa 1100°C) bei Abwesenheit von Schmelzmittel eine schwach blaue Lumineszenz auftritt. Die blauen Zentren wären demnach Kationen-Leerstellen (V^+K).

In reinem ZnS können sich V^-A und V^+K nur bilden durch Einbau von freien Ladungsträgern, Elektronen oder Löchern, metallischem Zn oder elementarem S, oder durch fremde Ionen abweichender Wertigkeit. Andernfalls erfordert die Entstehung z. B. von V^+K den gleichzeitigen Einbau von V^-A . Das ist aus energetischen Gründen schwierig und wird überflüssig, wenn fremde Ionen eingeführt werden, die als positive Ladung wirksam sind, indem z. B. S^{2-} durch Cl^- , Br^- , J^- oder Zn^{2+} durch Al^{3+} , Ga^{3+} ersetzt wird. So lassen sich weit höhere Zentrenkonzentrationen V^+K erzielen als durch thermische Dissoziation von reinem ZnS, was in der größeren Lumineszenz-Intensität zum Ausdruck kommt. Versuche, in ähnlicher Weise die Konzentration von V^-A -Zentren zu erhöhen, sind bisher fehlgeschlagen.

Die Ladungskompensation durch Fremdionen vermehrt nicht nur die Konzentration der V^+K -Zentren, sondern begünstigt gleichzeitig den Einbau fremder, einwertig positiver Ionen als Leuchtzentren wie Ag^+ , Cu^+ , Au^+ , Na^+ , Li^+ und wahrscheinlich auch Pb^+ und den Einbau dreiwertig negativer Anionen wie P^{3-} und As^{3-} an Stelle von S^{2-} -Ionen. So entstehen feste Lösungen vom Typ $\text{ZnS}-\text{AgCl}$, $\text{Zn}_2\text{S}_3-\text{CuAlS}_2$, usw.

Da sich die Emissionsbanden der ZnS-Leuchtstoffe beim Einbau von CdS kontinuierlich verschieben, während beim Einbau von ZnO oder ZnSe neue Banden auftreten, nimmt Vortr. mit Klasens⁸) an, daß die Erregung auf der Abspaltung eines Elektrons aus der das Fremdkation umgebenden Sulfid-Zelle beruht.

J. H. SCHULMAN, Washington, D. C.: *Physikalische Messungen und die Natur des Lumineszenz-Zentrums.*

Der Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzausbeute und der Abklingkurve gibt Auskunft über die Lokalisierung von strahlungsfreien Übergängen und gestattet in gewissen Fällen die Berechnung der Aktivierungsenergien und der Frequenzen dieser Übergänge. Aus diesen Messungen kann auch die Wechselwirkung der Aktivatoren mit ihrer Umgebung hergeleitet werden, wie sie bei der sensibilisierten Lumineszenz und bei der Konzentrationslöschung in Erscheinung tritt. Aus zusätzlichen Messungen der Maxima und Breiten der Absorptions- und Emissionsbanden bei tiefen Temperaturen und der Änderung der Bandbreiten in Abhängigkeit von der Temperatur kann die Konfigurations-Koordinatenkurve eines Zentrums ermittelt werden. Aus Messungen der Absorptions-(Reflexions-)Spektren oder der Quantenausbeute als Funktion der Zusammensetzung können Aufschlüsse erhalten werden über die Energieübergänge in nicht photoleitenden sensibilisierten Phosphoren. Ähnliche Messungen können die Bildung von Paaren oder höheren Aggregaten von Aktivatoren anzeigen und zu einer Bestimmung der Oszillatorträge führen.

G. R. FONDA, Schenectady, N. Y.: *Energieübergänge in den Calciumhalophosphat-Phosphoren.*

$\text{CaF}_2 \cdot 3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Mn}$ kann zwar durch Kathodenstrahlen, nicht aber durch UV erregt werden, da Mn^{2+} im UV-Bereich keine Absorption aufweist. Durch einen zweiten Aktivator (Sensibilisator, in diesem Falle Sb), der in dem für die Erregung erwünschten Spektralbereich, etwa 2537 Å, absorbiert, wird die Energie zum größten Teil auf den Hauptaktivator (Mn) übertragen und regt diesen zur Emission an. Das emittierte Licht enthält neben einander die kurzweligen Banden des Sensibilisators und des langwelligeren Hauptaktivators, deren relative Intensitäten von der Konzentration abhängen. Im Fluorapatit liegt das Maximum der Sb-Emission bei etwa 4800 Å und das der Mn-Emission bei etwa 5700 Å.

Die Energie kann vom Sensibilisator auf den Hauptaktivator entweder direkt oder — wenn der Hauptaktivator zu weit entfernt ist — schrittweise über dazwischenliegende Sensibilisator-Zentren übertragen werden. Die Energie-Verluste bei dieser schrittweisen Übertragung wurden in Abhängigkeit von den relativen Konzentrationen des Sensibilisators und des Hauptaktivators an mit Sb und Mn aktivierte Fluorapatite untersucht. Es wurden die Absorption und die Emission gemessen und daraus die prozentualen Quantenausbeuten hergeleitet. Vortr. untersuchte den Energieübergang zwischen den Sb-Zentren und den Sb- zu den Mn-Zentren. Für Sb allein ist die Ausbeute größer und die Temperaturabhängigkeit geringer, wenn die Konzentration so niedrig ist (rd. 0,2 Gew.-%), daß die Lumineszenz-Emission eines primär erregten Zentrums eine größere Wahrscheinlichkeit hat, als die Emission eines Zentrums, das seine Erregung durch eine Folge von Übergangsschritten der Resonanzenergie erhalten hat. Auf Grund der Betrachtung der relativen Wahrscheinlichkeit dieser beiden Emissionstypen kann sowohl die größere Ausstrahlung der Mn-Emission mit zunehmender Konzentration des Sb oder des Mn als auch die geringere Temperaturabhängigkeit erklärt werden. Die unmittelbare Emission eines erregten Zentrums ist damit ein ausbeutereicher Prozeß als die Emission, die einem Resonanzprozeß folgt. Desgleichen ist die sensibilisierte Emission des Mangans ausbeutereicher, wenn sie durch einen direkten Übergang vom Sensibilisator zum Aktivator zustandekommt, als wenn sie auf eine Reihe von Übergangsschritten folgt.

C. C. KLICK, Washington, D. C.: *Zweivertiges Mangan als Lumineszenz-Zentrum.*

Bezüglich der Energieniveaus des Mn-Ions, die an der Lumineszenz beteiligt sind, weisen neuere Untersuchungen darauf hin, daß sich der niedrigste erregte Zustand, von dem aus der Lumineszenzübergang stattfindet, vom Grundzustand nur durch seine Multiplicität unterscheidet. Im Grundzustand des Mn^{2+} haben alle fünf der 3d-Elektronen parallele Spins, während im ersten erregten Zustand die Spins von vier Elektronen parallel und von einem Elektron antiparallel eingestellt sind.

Zur Erklärung der unsymmetrischen Emissionskurve des Mn-Ions im Zinksilikat wurde die Konfigurations-Koordinatenkurve aus dem Experiment berechnet. Danach tritt nach optischen Übergängen um das Mn-Ion nur geringe Gitterentspannung

⁸) H. A. Klasens, J. electrochem. Soc. 100, 72 [1953].

ein. Eine andere Erklärung ist, daß das Emissionsspektrum aus verschiedenen Subbanden besteht, die von dicht beieinander liegenden Elektronenzuständen des Ions herrühren. Experimente, die zwischen diesen beiden Theorien entscheiden können, fehlen noch.

Bei den Silicatphosphoren sind sowohl die roten wie die grünen Mn-Banden auf Mn^{2+} zurückzuführen. Nach der „cluster“-Theorie entspricht die eine Bande einem einzelnen Ion, die andere einer Zusammenballung von Ionen. Nach der Koordinationstheorie soll die Farbe hauptsächlich von der Anzahl der das Mn-Ion umgebenden Ionen abhängen. Neuere Experimente über die Konzentrationsabhängigkeit und die magnetischen Eigenschaften der Mn-aktivierten Silicatphosphore scheinen die letztere Erklärung zu stützen.

W. A. RUNCIMAN, Wembley, Middlesex: *Atomkonfigurationen in Lumineszenz-Zentren.*

Vortr. vertritt die Ansicht, daß die Aktivatorionen (z. B. Bi, U, Seltene Erden) und ihre den Ladungsausgleich bewirkenden Partner (Leerstellen oder Koaktivatoren) sich im Gitter in unmittelbarer Nachbarschaft befinden, vorzugsweise in einer Linie längs der [110]-Richtung im kubisch-flächenzentrierten Gitter (z. B. in Ionenkristallen wie Erdalkalioxyden, Uranaten, Fluoriden). Aktivatoren und Koaktivatoren nehmen normale Gitterplätze ein. Vortr. stützte seine Theorie durch Berechnung der Schwingungen in den von ihm angenommenen Zentren und durch bei verschiedenen Temperaturen aufgenommene Emissionsspektren von mit Seltenern Erden oder U mit und ohne Li präparierten Leuchtstoffen.

G. F. J. GARLICK, Birmingham: *Absorption, Emission und Energiespeicherung in Phosphoren.*

Das einfache Bändermodell mit diskreten Aktivator- und Haftstellen niveaus in der verbotenen Zone zwischen Valenz (V)- und Leitfähigkeits (L)-Band vermag die Absorptions-, Emissions- und Speicherungsprozesse im Phosphoren der Sulfidklasse nicht ausreichend zu erklären. Beobachtungen besonders bezüglich der Speicherungsprozesse bestärken sehr die Vermutung, daß einige Haftstellen innerhalb kompliziert ausgedehnter Leuchzentren liegen, und daß die optische oder thermische Befreiung von Elektronen aus diesen Haftstellen nicht über das L-Band zum angeregten Niveau des Zentrums geht. Darüber hinaus sind auch Assoziationen von Aktivator-Zentren mit „killer“-Zentren (z. B. $\text{ZnS}-\text{Ag}$ mit Ni) sowie mit Haftstellen die durch Koaktivatoren (Cl^- , Br^- , Al^{3+} usw.) hervorgerufen werden, anzunehmen. Vorläufige Untersuchungen an Einkristallphosphoren (ZnS und CdS) zeigen gegenüber den polykristallinen Substanzen bei Erregung keine größeren Änderungen der Dielektrizitätskonstanten und keine Relaxationseffekte im Frequenzbereich von 1–10 MHz. Vermutlich spielen bei den DK-Änderungen im Pulver nicht Haftstellen-Effekte im Kristallinneren, sondern vielmehr Dipolschichten an den Korngrenzen eine Rolle.

I. BROSER und R. BROSER-WARMINSKY, Berlin-Dahlem: *Lumineszenz und elektrische Leitfähigkeit von Kristallphosphoren.*

Anregung von Phosphoren erzeugt quasifreie Ladungsträger, die im elektrischen Feld zur Leitfähigkeit führen und ihre Energie strahlend oder strahlungsfrei wieder abgeben. Bei den mit einwertigen Aktivatoren (Ag, Cu usw.) aktivierte ZnS- oder CdS-Phosphoren erfolgt Lichtemission lediglich durch Rekombination von quasifreien Elektronen mit unbesetzten Aktivatorzentren. Unter der Annahme einer breiten Verteilung von Gitterstörtermen zwischen Valenz (V)- und Leitfähigkeits (L)-Band werden mit Hilfe der Neutralitätsbedingung und der Elektronenübergangswahrscheinlichkeiten zwischen Bändern und Störtermen für den stationären Zustand allgemeine Beziehungen aufgestellt, in denen die Elektronenkonzentration im L-Band und somit das Verhalten der Phosphore in bezug auf Photoleitung und Lumineszenz enthalten sind. Die allgemeine Lösung der Gleichungen ist schwierig. Es wurden daher für einen speziellen Fall, nämlich für Phosphore mit gegenüber der Haftstellenkonzentration großer Zahl von Aktivatorzentren, einfache Beziehungen für die Elektronenkonzentration im L-Band und damit für Lumineszenz und Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Anregungsintensität und der Temperatur unter verschiedenen physikalischen Bedingungen (bei Dauererregung, während des Abklingens, bei kontinuierlicher Erwärmung) abgeleitet. Unter Berücksichtigung der durch die Beobachtung geforderten Abhängigkeit der Zahl der Störstellen von der Lage der Störterme wird der Zusammenhang zwischen Haftstellenverteilung einerseits und Nachleucht- und Thermolumineszenz (Glow)-Kurven andererseits behandelt. Es zeigt sich, daß für eine quasigleichförmige Haftstellenverteilung der Glow-Kurvenverlauf in bezug auf Lumineszenz und Leitfähigkeit durch einen engen Bereich von Haftniveaus nahe der Fermi-Grenze bestimmt wird.

E. GRILLOT und M. BANCIE-GRILLOT, Paris: Die Verwendung von radioaktiven Isotopen zu Untersuchungen an anorganischen Leuchttstoffen.

Vorl. empfiehlt zum Nachweis von Spurenbestandteilen ein radiochemisches Verfahren. Bei diesem werden entweder radioaktive Isotope der betreffenden Elemente zu der Substanz zugesetzt oder in derselben durch Bestrahlung mit thermischen Neutronen erzeugt. So gelingt der Nachweis und z. T. auch die quant. Bestimmung geringster Spuren von Schwermetall-Verunreinigungen, Aktivatoren und Koaktivatoren (wie Cl^-). Nach Bestrahlung von 10 g Leuchttstoff mit thermischen Neutronen lassen sich noch 10^{-9} g Cu pro g Leuchttstoff und nach Bestrahlung von 5 g ZnS noch 10^{-6} g Cl pro g ZnS nachweisen.

F. E. WILLIAMS, Schenectady: Theorie des Aktivator-systems in lumineszierenden Festkörpern.

In einer allgemeinen und erweiterten Form der Theorie des lokalisierten Aktivatorsystems in fremdatomaktivierten Leuchttstoffen zeigt Vorl., daß die Bindungsstärke des Aktivator-Ions im Elektronenzustand n und mit der Wertigkeit a (A_n^{+a}) im Grundstoffkristall mit Hilfe eines Kreisprozesses erhalten wird, dessen Auswertung die Ionisierungsgenergie J des A_n^{+a} im Kristall als Maß für die Bindungsstärke und die Änderungen der Gesamtenergie des Systems bei Substitution eines Grundstoffkations durch das Aktivator-Ion im Grund (A_0^{+a})- und Anregungszustand (A_1^{+a}) ergibt. Unter der näher begründeten Annahme, daß bei diesen Substitutionen die lokalen Verschiebungen der Grundgitterionen auf die allernächsten Nachbarionen und auf radiale Richtungen vom Aktivatorion beschränkt sind, lassen sich die Änderungen der Gesamtenergie ΔE als Funktion nur einer Variablen in Form einer Konfigurationskoordinate δ wiedergeben. Aus der quantitativen Abhängigkeit der Gesamtenergie im Grund (ΔE)- und Anregungszustand ($\Delta E'$) von δ können die Lumineszenzspektren entweder klassisch oder quantenmechanisch berechnet werden. Die Rechnung wird für die Leuchttstoffe KCl-Tl und KCl-Mn durchgeführt, und die Anwendbarkeit des Verfahrens auch auf die anderen Leuchttstoffe wie MgO , aktiviert mit Mn^{4+} , ZnS-Mn und ZnS , aktiviert mit einwertigen Aktivatoren (Ag, Cu, Zn), diskutiert.

G. F. J. GARLICK, Birmingham: Erregung von Phosphoren durch Elektronen.

Vorl. betrachtet die Elektronenenergie und die Erregungsdichte als Ausgangspunkt für eine neue Theorie der Kathodolumines-

zenz und untersucht die Sekundärelektronen-Emission, die Streuung der β -Strahlen, die Kathodenstrahl-Erregung von Einkristallen und die Flugbahnen des einzelnen Elektrons in Medien verschiedener Dichte. Er kommt zu dem Schluß: Die von einzelnen Energieteilchen in Einkristallphosphoren hervorgerufenen Szintillationen zeigen Proportionalität zwischen der Lichtausstrahlung und der im Kristall absorbierten Energie, wenn angenommen wird, daß unabhängig von der Primärstrahlenergie derselbe Anteil dieser Energie bei der Sekundäremission verloren geht. Für Einkristalle und Energien über etwa 1 kV entspricht der Sekundäremissionsstrom und die Sekundäremissionenergie weitgehend den rückgestreuten Elektronen hoher Energie. Diese Streuung ist nahezu unabhängig von der Primärstrahlenergie, so daß die obige Annahme gerechtfertigt erscheint. Bei Kathodenstrahlschirmen in Braunschen Röhren sind die Bedingungen ziemlich verschieden. Das Auftreten relativ niedriger Potentialwerte, bei denen der Sekundäremissionsfaktor 1 unterschritten wird (sticking potentials), weist darauf hin, daß die unzulängliche Sekundäremission mehr eine Funktion der Pulverform als eine wahre Eigenschaft des Phosphors ist. So zeigen Zinksilicat und Calciumwolframat niedrigere „sticking“-Potentiale als Zinksulfid, das gewöhnlich aus größeren Kristalliten besteht.

C. A. DUBOC, Rochester: Die Nichtlinearität in Phosphoren mit Photoleitfähigkeit.

Lumineszenz und Photoleitfähigkeit von Phosphoren hängen im allgemeinen dann nicht linear von der Erregungsintensität ab, wenn in dem System zwei verschiedene Zentrenarten vorhanden sind, an denen die Rekombination entweder unter Lichtemission oder strahlunglos stattfinden kann, z. B. bei ZnS-Ag-Ni . Modelle solcher Systeme sind bereits früher, insbesondere von M. Schön⁴), diskutiert worden. An Hand von Modellen, die L-Zentren (Lumineszenz-Zentren) und P-Zentren (Poison-Zentren) enthalten, wurden Gleichungen abgeleitet und Vorgänge berechnet, die sich unter verschiedenen Bedingungen in den Systemen abspielen. Bei Erregung der L-Zentren tritt bevorzugt Superlinearität auf, bei Erregung der P-Zentren Sublinearität. Dagegen kann die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Erregungsintensität nach den gleichen Modellen in einem weiten Bereich variabel sein; sogar eine Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Anregungsintensität ist möglich.

[VB 626]

⁴⁾ M. Schön, Z. Naturforsch. 6a, 251 [1951].

Deutsche Mineralogische Gesellschaft

16. – 28. September 1954 in Mainz

Die Jahrestagung der Gesellschaft behandelte das Thema: „Mineralogie als angewandte Wissenschaft“.

Die Sektion für Kristallkunde der DMG und der Tonmineralausschuß der Deutschen Keramischen Gesellschaft veranstalteten je eine Sondersitzung. Der Tonmineralausschuß befaßte sich mit den Ergebnissen der quantitativen Mineralbestimmung in Tonen nach folgenden Methoden: Röntgenographische Messung, Differentialthermoanalyse, Ausdehnungsmessung, Mikroskopische und Elektronenmikroskopische Auszählung. Qualitativ wurden die Mischungen von allen Gruppen richtig erkannt, quantitativ ergaben sich zum Teil geringere, zum Teil auch stärkere Abweichungen. Das Gesamtergebnis kann als ermutigend bezeichnet werden. Folgende den Chemiker interessierende Vorträge seien kurz referiert.

W. NOWACKI, Bern: Die Kristallstruktur der Purin-analogen Verbindung Xanthazol-monohydrat.

Die Kristallstruktur des Xanthazol-monohydrates wurde mit Hilfe von zwei- und dreidimensionalen Patterson- und Fourieranalysen bestimmt. Die Elementarzelle ist triklin ($a = 9,67 \text{ \AA}$, $b = 10,71 \text{ \AA}$, $c = 5,24 \text{ \AA}$, $\alpha = 100^\circ 52'$, $\beta = 141^\circ 54'$, $\gamma = 87^\circ$) und enthält zwei Moleküle. Der optisch negative Charakter der Doppelbrechung macht eine Schichtstruktur sehr wahrscheinlich. Patterson-Analysen ergaben eine Kippung der Molekeln gegenüber der (001)-Fläche. Für die Fourier-Analysen wurden die Vorzeichen der Strukturamplituden mit Hilfe der bekannten Ungleichungen und nach der statistischen Methode bestimmt. Nach den Ergebnissen des Vortr. wird der Schichtzusammensetzung der Moleküle durch Wasserstoffbrücken-Bindungen $\text{O}-\text{H}-\text{O}$, $\text{N}-\text{H}-\text{O}$ und $\text{N}-\text{H}-\text{N}$ verursacht. Für die $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ -Bindung ergab sich ein Abstand von ca. $2,84 \text{ \AA}$, für die $\text{N}-\text{H}-\text{O}$ -Werte zwischen $2,74$ und $2,82$ und für die $\text{N}-\text{H}-\text{N}$ -Bindung etwa $2,9 \text{ \AA}$. Die Packung der Moleküle folgt gemäß der Molekelform dem Prinzip der dichtesten Ellipsoidpackungen.

E. A. JUMPERTZ, Bonn: Elektronendichtevertteilung der Zinkblende.

Eine genaue Analyse der Elektronendichtevertteilung in Zinkblende scheiterte bisher am fehlenden Symmetriezentrum. Unter der Voraussetzung, daß die röntgenographisch bestimmte Raumgruppe richtig ist, können die Phasen der Reflexe mit ungeraden Indices aus den Messungen von $(\text{F}_{\text{Zn}} + \text{F}_{\text{S}})^2$ und $(\text{F}_{\text{Zn}} - \text{F}_{\text{S}})^2$ bestimmt werden; da nun die übrigen Reflexphasen eindeutig durch die Raumgruppen festgelegt sind, ergibt sich daraus die Fourier-Analyse. Aus der Elektronendichtevertteilung errechnet der Vorl. heteropolare Bindung mit etwa 38 % homopolarem Anteil. Allerdings darf dieser Wert nicht als identisch mit den entsprechenden Anteilen der Bindungsenergie angesehen werden, weil die Definition hier nur mit Hilfe der Elektronendichte vorgenommen werden kann.

W. SCHILLY, Bonn: Untersuchungen zur Farbe des Rubins.

Die Gründe für die Rubin-Färbung durch Cr-Zusatz zu synthetischen Korunden werden durch Vermessung des Absorptionspektrums analysiert. Ein Ti-Gehalt von ca. 0,01 % war bei den untersuchten Proben nicht zu vermeiden. Zwischen dem Cr-Gehalt und der Höhe der Absorptions-Maxima besteht ein reproduzierbarer quantitativer Zusammenhang. Deutliche Unterschiede ergeben sich bei Messungen mit polarisiertem Licht für die Absorption des ordentlichen und außerordentlichen Strahls, und zwar hat letzterer eine deutlich geringere Höhe der Absorptionsmaxima. Natürliche Rubine zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf der Absorptionskurve.

H. E. v. STEINWEHR, Mainz: Zur Ferrofärbung von Borgläsern.

Die tiefe Blau-Färbung in Fe-Verbindungen wird auf die Resonanz von 2- und 3-wertigem Eisen zurückgeführt, die bei einem ungefähren Verhältnis von $\text{FeII:FeIII} = 4:1$ ihren optimalen Wert besitzt. Fe-haltige Borgläser wurden mit großer Sorgfalt