

## Silikonöl in der Laboratoriumspraxis

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

Aus dem Forschungsinstitut der Dr. A. Wander 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, geruchlos und nicht hygroskopisch; die spezifische Wärme liegt in den wünschbaren Grenzen, das Schmelzpunktsröhrchen 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 Schmelzpunktsröhrchens 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 151]

\*) Es wurden eingehender „Silikonöl Bayer 100“ der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen, sowie „Silikonöl DC 710“ der Firma Wacker-Chemie GmbH., München, benutzt. Ersteres 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.

## Versamlungsberichte

### 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 1933<sup>1)</sup>*.

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 Erfindung des Doppelschicht-Leuchtschirms. Außerdem wurden die UR-empfindlichen Sulfid-Leuchtstoffe (Ausleuchtung und Tilgung) verbessert und doppeltaktivierte Erdalkalisulfid-Leuchtstoffe mit besonderen Ausleuchteigenschaften (wie (Ca,Sr)S—Eu—Sm) aufgefunden. Jenkins, McKee und Ranby entdeckten die Halophosphate, während auf theoretischem Gebiet Randall und Wilkins die Beziehung zwischen Haftstellentiefe und Thermolumineszenz fanden. Froelich und Fonda fanden, daß Spuren von Arsenik das Nachleuchten des mit Mangan aktivierten Zinksilicates verstärken.

Ein Jahr nach Abschluß des Krieges fand an der Cornell-Universität (USA) eine Lumineszenztagung<sup>2)</sup> 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 sollte 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 (*Bolden*).

Besonders wichtig ist die Frage nach dem Leuchtzentrum, seinen Energieniveaus und seiner atomaren Konstitution. Dieses Problem ist durch verschiedene experimentelle Methoden angreifbar. 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, Ce<sup>3+</sup>, Al, Se 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 —Cu<sup>1+</sup>-Ionen, Substitutions-Cu<sup>1+</sup> und —Cu<sup>2+</sup>-Ionen und Cu<sup>2+</sup>-Ionen mit O<sup>2-</sup>-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, verschieden präparierten, mit Mangan aktivierten Zinksilicates. 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 Zinkspinells ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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.

<sup>1)</sup> Luminescence (a general discussion): Transactions of the Faraday Society 1938 (Verlag Gurney and Jordon).

<sup>2)</sup> 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 Lumineszenzfähigkeit mit Unvollkommenheiten und Verlagerungen in den Kristallen in Zusammenhang steht. Gestützt wird diese Annahme dadurch, daß Kristallisation aus dem geschmolzenen Zustand Produkte geringerer Lumineszenzfähigkeit ergeben, wie z. B. Cadmiumborat.

c) Bezüglich der Wirksamkeit der Aktivatoren stellt Votr. 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  $5 \cdot 10^{-3}$  erfordert und Ti in Lampenphosphoren bis herauf zu  $10^{-1}$  und in Kathodenstrahlphosphoren bei  $10^{-4}$  wirksam ist? Votr. fragt weiter, ob die Erklärungen der „Reinstoff“-Phosphore (z. B. der Wolframate) voll annehmbar sind?

d) Zugaben von Fremddionen in Konzentrationen, die kleiner sind als die Aktivatorkonzentrationen, können die Fluoreszenzausbeute deutlich herabsetzen oder die Nachleuchtdauer verlängern. Eine Probe von  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot 10^{-3}$  Mn, die zusätzlich  $10^{-2}$   $\text{As}_2\text{O}_3$  enthält, leuchtet wesentlich länger nach als die Probe ohne diesen Zusatz. Ni in  $\text{Zn}_2\text{B}_2\text{O}_7$ -Mn verlängert ebenfalls das Nachleuchten, dagegen hat es im  $\text{ZnS}-\text{Cu}$  eine entgegengesetzte Wirkung. Fe setzt sowohl die Phosphoreszenz als auch die Ausbeute in  $\text{ZnS}-\text{Cu}$  herab, im  $\text{Cd}_2\text{B}_2\text{O}_7$ -Mn aber ruft es ein langsames Anklingen hervor.

e) Die Aufspeicherung von Elektronen in Haftstellen und ihre Befreiung zeigte Votr. an drei  $\text{ZnS}-\text{Cu}$ -Präparaten mit ähnlichen Thermolumineszenzkurven (Glow-Kurven). Das erste Präparat enthielt keine weiteren Zusätze und zeigt bei UR-Bestrahlung das bekannte Aufleuchten mit nachfolgender Löschung. Das zweite Präparat enthielt zusätzlich  $10^{-5}$  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 Votr. Ausleuchtphosphore auf SrS-Basis mit verschiedenen Primäraktivatoren (Eu, Ce) und Sm als sekundärem Aktivator.

g) Das Wiedereinfangen (retrapping) von Elektronen zeigte Votr. an einem  $\text{ZnS}-\text{Cu}-\text{Pb}$ -Phosphor, der nach Belichtung mit UV bei rd.  $-185^\circ\text{C}$  und Wiedererwärmung bis zur Erreichung der Raumtemperatur keine nennenswerte Thermolumineszenz erkennen läßt. Belichtet man den Phosphor abermals bei rd.  $-185^\circ\text{C}$  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  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$  demonstrierte Votr. das Vorhandensein von tiefen Haftstellen, die praktisch immer gefüllt sind und erst bei Erhitzung auf  $500^\circ$  frei werden. Zu diesem Zweck belichtete Votr. auf  $500^\circ\text{C}$  vorerhitzte und anschließend im Dunkeln aufbewahrte Präparatschirme vergleichsweise neben nicht vorerhitzten Schirmen mit  $2537 \text{ \AA}$ . Es zeigten sich deutliche Unterschiede in der Farbe und im Anklingen. Die flacheren Haftstellen ergeben typische Glow-Kurven, während die Übergänge aus den tieferen Haftstellen strahlungslos sind.

i) Die Mehrfach- oder Kaskaden-Erregung zeigte Votr. an einem mit Ti aktivierten Calciumaluminat-Phosphor. Dieser hat ein relativ geringes Ansprechungsvermögen gegenüber  $3650 \text{ \AA}$  sowie gegen  $2537 \text{ \AA}$  und Röntgenstrahlen, wenn aber der Phosphor zuerst mit  $2537 \text{ \AA}$  oder Röntgenstrahlen erregt wird, so ruft die anschließende Bestrahlung mit  $3650 \text{ \AA}$  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 Kathodolumineszenz.*

Für Kathodenstrahlschirme werden hauptsächlich folgende Leuchtstoff-Klassen benutzt:

Mit  $\text{Zn}-\text{Cd}$ -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 aktivierten Silicaten haben in der Braunschen Röhre besonders das  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  und das  $(\text{Zn}, \text{Be})\text{SiO}_4$  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 langsames, temperaturabhängiges Nachleuchten. Die Farben reichen von grün bis orange. Blau und violett-ultraviolett emittierende Leuchtstoffe sind die mit Ti bzw. Ce aktivierten  $\text{Ca}-\text{Mg}$ -Silicate (Smith): Diopsid ( $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ ) und Akermanit ( $2 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ ). Letzterer hat eine sehr kleine Abklingkonstante von der Größenordnung  $1 \mu\text{s}$ .

Die mit Mn aktivierten Fluoride der zweiten Systemgruppe (z. B. das im Rutil-Typ kristallisierende  $\text{ZnF}_2$  und das im Perowskit-Typ kristallisierende  $\text{KMgF}_3$ ) zeigen ein langes Nachleuchten und wurden für Radarzwecke entwickelt (Leverenz).

Zinkoxyd wird noch gelegentlich als Abtastphosphor verwendet. Es hat eine grüngelbe Emissionsbande bei  $5000 \text{ \AA}$ , und eine ultraviolette bei  $3900 \text{ \AA}$ , 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 Fernsehwecke überwiegend Mischungen aus komplementär emittierenden, Ag-aktivierten 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  $\frac{1}{3}$  und  $\frac{1}{6}$  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  $\frac{2}{3}$  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  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$  oder  $\text{CaHPO}_4$ ; b) Mischung des Phosphats mit geeigneten Verbindungen des Aktivators und des Halogens und Glühen in einer inerten Atmosphäre bei  $1050^\circ$  bis  $1200^\circ$ .

Bei der trockenen Synthese des Calciumphosphats wird reinstes  $\text{CaCO}_3$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  erhitzt, was je nach dem Mischungsverhältnis zum Pyrophosphat ( $960^\circ$ ) oder Orthophosphat ( $1100^\circ$ ) führt. Der Hauptaktivator Sb wird gewöhnlich als  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  zugegeben (etwa 1,8 Gew.-%). Der Sekundäraktivator Mn wird als Carbonat oder Phosphat zugefügt (bis 5 Gew.-%), dabei wird in nicht-oxidierender Atmosphäre gearbeitet. Als Halogen-Komponente benutzt man am besten  $\text{CaF}_2$  oder  $\text{SrCl}_2$ .

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  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , das für 2537 Å durchlässig, für 1850 Å dagegen undurchlässig ist.

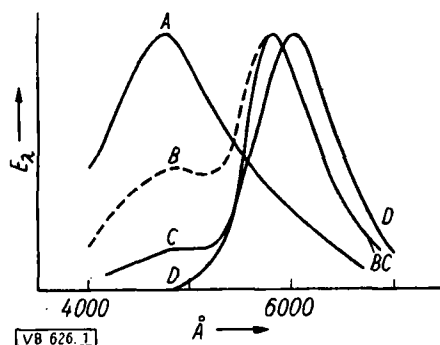


Bild 1

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 Erdalkalipyrophosphate, die mit  $\text{Sn}^{2+}$  oder  $\text{Ce}^{4+}$  als primärem und mit Mn als sekundärem Aktivator gute UV-erregbare Phosphore ergeben. Verfi. gingen aus von  $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{—Ti}$ , das oberhalb 800° lumineszenzfähig erhalten, dagegen nicht zusätzlich mit  $\text{Mn}^{2+}$  aktiviert werden kann. Beim Übergang zu  $\text{Sn}^{2+}$  als Aktivator zeigte sich, daß unterhalb 800 °C grüne, oberhalb blaue und rote Phosphore erhalten werden können. Während nun das entsprechende  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{—Sn}$  nur wenig fluoresziert, zeigt  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{—Sn}$  eine helle, blaue Fluoreszenz, wobei das Sr zum Teil durch Ca und Ba ersetzt und Mn als sekundärem Aktivator eingebaut werden kann. Die resultierenden Lumineszenzemissionen 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  $\alpha$ -Formen durchgeführt werden.

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

A. H. McKEAG und E. G. STEWARD, Wembley: Die Lumineszenzeigenschaften 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 erhitzen diese mit Carbonat oder Diammoniumhydrogenphosphat. Etwa 1 Gew.-% Sn wurde zugegeben. Bild 2 zeigt die Emission von  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{—Sn}$  und  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{—Sn—Mn}$ .

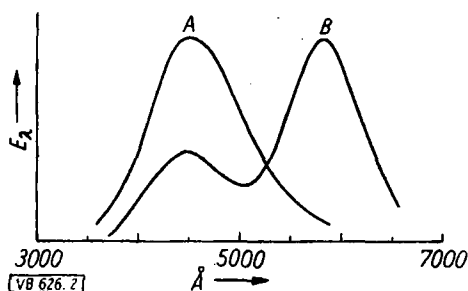


Bild 2

Emissionen von A)  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{—Sn}$ ; B)  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{—Sn—Mn}$

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

Glühtemperatur	$\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$	+ 10 Gew.-% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	+ 20 Gew.-% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
700°	grün	blauweiß	creme
800°	rot	blau	creme
900°	rot	hellviolett	blau

Mn ruft im Bariumphosphat keine sekundäre Aktivierung hervor. 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.-%  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) steht mit zwei polymorphen Formen des Bariumtetrakisphosphats  $3\text{BaO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$  in Zusammenhang.

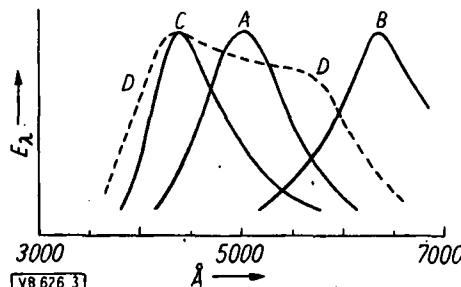


Bild 3

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

Die Zn—Li—Silicate, aktiviert mit 1—2 %  $\text{Mn}^{2+}$ , zeigen in Abhängigkeit von der Mn-Konzentration eine gelb-grüne bis orange Emission. Nach der Röntgenstrukturanalyse hat die lumineszenzfähige Phase wahrscheinlich die Zusammensetzung  $4\text{ZnO} \cdot 2\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ .

Bei den Cd—Li—Silicaten, aktiviert mit 1—2 %  $\text{Mn}^{2+}$ , zeigt die Orthozusammensetzung,  $\text{CdO} \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ , eine grüne und die Metazusammensetzung,  $\text{CdO} \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ , eine orange-rote Emission.

Bei den Ba—Sr—Li—Silicaten (primär aktiviert mit  $\text{Ce}^{3+}$ , sekundär mit  $\text{Mn}^{2+}$ ) ist bei der Zusammensetzung  $2(\text{Ba}, \text{Sr})\text{O} \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2\text{—Ce—Mn}$  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. ROTHSCCHILD, Redhill: Einige ungewöhnliche Phosphore.

1.) Kristallisiertes Borphosphoroxyd  $\text{BPO}_4$  (Cristobalit-Struktur), hergestellt durch langsame Erwärmung von Ammoniumphosphat und Borsäure auf 800° bis zur Beendigung der Reaktion, kann durch Tl aktiviert werden (5 Teile  $\text{BPO}_4$  + 1 Teil  $\text{TlNO}_3$ , 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  $3\text{MeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ . 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.  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2\text{—Pb—Mn}$  durch Glühen von  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 + \text{CaCl}_2 + \text{PbCl}_2 + \text{MnCO}_3$  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[A]	c/a	b[A]
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  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{Al}^{3+}$ . Bei dem Verfahren der Verff. wird bei niedrigeren Temperaturen gegläht, so daß kein Wurtzit, sondern Blende entsteht (unterhalb  $1000^\circ$ ); außer Cu werden  $2 \cdot 10^{-3}$  g Atom Pb/Mol ZnS und — zur Erniedrigung langwelliger Emission — bis  $2 \cdot 10^{-4}$  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 Leuchtcondensator (die Elektrolumineszenz-Lampe) besteht aus leitfähigem Glas als erster Elektrode, auf die der Phosphor in einer Schichtdicke von etwa 0,1 mm in Kunstharz 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.  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{ZnO}$ , 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 näherrückt.

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

Die theoretischen Möglichkeiten für die Anregung von Leuchtstoffen im elektrischen Feld sind 1.) direkte Felderregung (bzw. Feldionisation) des Aktivatoratoms, 2.) Injektion von „Minoritätsträgern“ (Defektelektronen) in den Leuchtstoff, 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 Minoritätsträgern 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 ( $10^4$  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 Schottkysche Verarmungsrandschicht, 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 Matlier<sup>1)</sup> erhalten. Ihre allgemeine Form zeigt Bild 4.

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

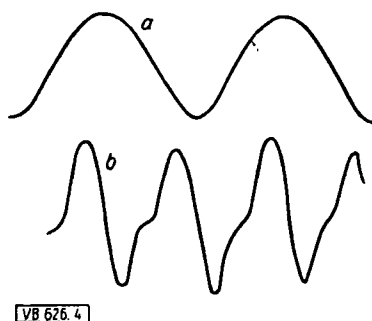


Bild 4  
Brightness Waves von  $\text{ZnS-Pb}$ . a) Wechselstromkurve;  
b) Helligkeitskurve

<sup>1)</sup> G. Destriau u. J. Matlier, 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.  $\text{ZnS-Mn-Cu}$  ergeben beide Emissionsbanden verschiedene Phasenverschiebungen.

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

Trypaflavin und Acridin-Orange in Konzentrationen von  $1/10000$  bis  $1/100000$  und ferner einige Carbazole verhalten sich bezüglich Elektrolumineszenz und Elektrophotolumineszenz ähnlich wie anorganische Leuchtstoffe. 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  $\text{ZnS-Mn}$  steigt der Logarithmus der relativen Lichtausbeuten linear mit der angelegten Spannung ( $300$ – $600$  V); bei  $\text{ZnS-Cu}$  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. Bezüglich 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  $\text{ZnS}$ , das längere Zeit in einem  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom bei  $1100^\circ$ – $1200^\circ$  gegläht wurde, ist bei Zimmertemperatur praktisch lumineszenzfrei, emittiert aber bei niedrigen Temperaturen eine UV-Bande nahe der Kante der Grundgitterabsorption (sog. Kantenemission). Wird das  $\text{ZnS}$  in  $\text{H}_2$  oder  $\text{Zn}$ -Dampf gegläht, 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  $\text{V}^-_{\text{A}}$  verteilt. Vortr. nimmt für seine weiteren Überlegungen Anionen-Leerstellen an. Die Thermolumineszenzkurve (Glow-Kurve) zeigt ein Maximum bei  $180^\circ$  K, entsprechend einer Haftstellentiefe von etwa  $0,3$  eV. Bei stärkerer Reduktion, die vermutlich zu  $\text{V}^{2+}_{\text{A}}$  führt, geht die grüne Lumineszenz zurück. Das Glühen von  $\text{ZnS}$  bei Gegenwart von Schwefeldampf wurde noch nicht systematisch untersucht. Dabei entstehen evtl. Kationen-Leerstellen, da auch bei Erhitzung von  $\text{ZnS}$  auf hohe Temperaturen (oberhalb etwa  $1100^\circ\text{C}$ ) bei Abwesenheit von Schmelzmittel eine schwach blaue Lumineszenz auftritt. Die blauen Zentren wären demnach Kationen-Leerstellen ( $\text{V}^+_{\text{K}}$ ).

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

Die Ladungskompensation durch Fremdlionen vermehrt nicht nur die Konzentration der  $\text{V}^+_{\text{K}}$ -Zentren, sondern begünstigt gleichzeitig den Einbau fremder, einwertig positiver Ionen als Leuchtzentren wie  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  und wahrscheinlich auch  $\text{Pb}^+$  und den Einbau dreiwertig negativer Anionen wie  $\text{P}^{3-}$  und  $\text{As}^{3-}$  an Stelle von  $\text{S}^{2-}$ -Ionen. So entstehen feste Lösungen vom Typ  $\text{ZnS-AgCl}$ ,  $\text{Zn}_3\text{S}_4\text{-CuAlS}_2$  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 *Klasens*<sup>\*)</sup> an, daß die Erregung auf der Abspaltung eines Elektrons aus der das Fremdkation umgebenden Schwefel-Zelle beruht.

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

Der Vergleich der Temperaturabhängigkeiten der Lumineszenzausbeute und der Abklingkurve gibt Auskunft über die Lokalisierung von strahlungslosen 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 Oszillatorstärke führen.

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

$\text{CaF}_2 \cdot 3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -Mn kann zwar durch Kathodenstrahlen, nicht aber durch UV erregt werden, da  $\text{Mn}^{2+}$  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 nebeneinander die kurzwelligen Banden des Sensibilisators und des langwelligen 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 aktivierten Fluorapatiten untersucht. Es wurden die Absorption und die Emission gemessen und daraus die prozentualen Quantenausbeuten hergeleitet. Vortr. untersuchte den Energieübergang zwischen den Sb-Zentren und von 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 ausbeutereicherer 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.: *Zweiwertiges 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 Multiplizität unterscheidet. Im Grundzustand des  $\text{Mn}^{2+}$  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 Zinksilicat wurde die Konfigurations-Koordinatenkurve aus dem Experiment berechnet. Danach tritt nach optischen Übergängen um das Mn-Ion nur geringe Gitterentspannung

<sup>\*)</sup> 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  $\text{Mn}^{2+}$  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 Seltenen 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 Haftstellenniveaus in der verbotenen Zone zwischen Valenz (V)- und Leitfähigkeits (L)-Band vermag die Absorptions-, Emissions- und Speicherungsprozesse in Phosphoren der Sulfidklasse nicht ausreichend zu erklären. Beobachtungen besonders bezüglich der Speicherungsprozesse bestärken sehr die Vermutung, daß einige Haftstellen innerhalb kompliziert ausgedehnter Leuchtzentren 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.  $\text{ZnS-Ag}$  mit Ni) sowie mit Haftstellen die durch Koaktivatoren ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Al}^{3+}$  usw.) hervorgerufen werden, anzunehmen. Vorläufige Untersuchungen an Einkristallphosphoren ( $\text{ZnS}$  und  $\text{CdS}$ ) 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 Kristallinnern, 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 strahlungslos wieder abgeben. Bei den mit einwertigen Aktivatoren (Ag, Cu usw.) aktivierten 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 Leitungs (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, einfachere 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 Leuchtstoffen.

Verf. empfehlen 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 quantitative Bestimmung geringster Spuren von Schwermetall-Verunreinigungen, Aktivatoren und Koaktivatoren (wie  $\text{Cl}^-$ ). Nach Bestrahlung von 10 g Leuchtstoff mit thermischen Neutronen lassen sich noch  $10^{-9}$  g Cu pro g Leuchtstoff und nach Bestrahlung von 5 g ZnS noch  $10^{-6}$  g Cl pro g ZnS nachweisen.

F. E. WILLIAMS, Schenectady: Theorie des Aktivatorsystems in lumineszierenden Festkörpern.

In einer allgemeinen und erweiterten Form der Theorie des lokalisierten Aktivatorsystems in fremdstoffaktivierten Leuchtstoffen zeigt Votr., 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 Ionisierungsenergie  $J$  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  $\Delta E$  als Funktion nur einer Variablen in Form einer Konfigurationskoordinaten  $\delta$  wiedergeben. Aus der quantitativen Abhängigkeit der Gesamtenergie im Grund ( $\Delta E$ )- und Anregungszustand ( $\Delta E'$ ) von  $\delta$  können die Lumineszenzspektren entweder klassisch oder quantenmechanisch berechnet werden. Die Rechnung wird für die Leuchtstoffe  $\text{KCl-Tl}$  und  $\text{KCl-Mn}$  durchgeführt, und die Anwendbarkeit des Verfahrens auch auf die anderen Leuchtstoffe wie  $\text{MgO}$ , aktiviert mit  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{ZnS-Mn}$  und  $\text{ZnS}$ , aktiviert mit einwertigen Aktivatoren ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ), diskutiert.

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

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

zenz und untersucht die Sekundärelektronen-Emission, die Streuung der  $\beta$ -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 Sekundäremissionsenergie 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 strahlungslos stattfinden kann, z. B. bei  $\text{ZnS-Ag-Ni}$ . Modelle solcher Systeme sind bereits früher, insbesondere von M. Schön<sup>4)</sup>, 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]

<sup>4)</sup> 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 Chemikern 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 Molekeln. Der optisch negative Charakter der Doppelbrechung macht eine Schichtstruktur sehr wahrscheinlich. Patterson-Analysen ergaben eine Kippung der Molekel gegenüber der (001)-Fläche. Für die Fourier-Analysen wurden die Vorzeichen der Strukturspektren mit Hilfe der bekannten Ungleichungen und nach der statistischen Methode bestimmt. Nach den Ergebnissen des Votr. wird der Schichtzusammenhalt der Molekeln durch Wasserstoffbrücken-Bindungen O—H—O, N—H—O und N—H—N verursacht. Für die O—H—O-Bindung ergab sich ein Abstand von ca.  $2,84 \text{ \AA}$ , für die N—H—O-Werte zwischen  $2,74$  und  $2,82$  und für die N—H—N-Bindung etwa  $2,9 \text{ \AA}$ . Die Packung der Molekeln folgt gemäß der Molekelform dem Prinzip der dichtesten Ellipsoidpackungen.

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

Eine genaue Analyse der Elektronendichteverteilung in Zinkblende scheiterte bisher am fehlenden Symmetriezentrum. Unter der Voraussetzung, daß die röntgenographisch bestimmte Raumgruppe richtig ist, können die Phasen der Reflexe mit ungeraden Indizes aus den Messungen von  $(F_{2n} + F_s)^2$  und  $(F_{2n} - F_s)^2$  bestimmt werden; da nun die übrigen Reflexphasen eindeutig durch die Raumgruppen festgelegt sind, ergibt sich daraus die Fourier-Analyse. Aus der Elektronendichteverteilung errechnet der Votr. 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 Absorptionsspektrums 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 Strahles, 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 Bor-gläsern.

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