

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, geruhlos 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 „Siliconöl Bayer 100“ der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen, sowie „Siliconöl 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.

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 Haftstellentiefe und Thermolumineszenz fanden. Froelich und Fonda fanden, daß Spuren von Arsenik das Nachleuchten des mit Mangan aktivierten Zinksilikats 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 chom. 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 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, 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 Zinksilikaten. 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, Zinksilikat 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 Jodson).

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).