

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

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<sup>-</sup>). Nach Bestrahlung von 10 g Leuchtstoff mit thermischen Neutronen lassen sich noch 10<sup>-9</sup> g Cu pro g Leuchtstoff und nach Bestrahlung von 5 g ZnS noch 10<sup>-6</sup> 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 Leuchtstoffen 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  $\Delta E$  als Funktion nur einer Variablen in Form einer Konfigurationskoordinate  $\delta$  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 KCl-Tl und KCl-Mn durchgeführt, und die Anwendbarkeit des Verfahrens auch auf die anderen Leuchtstoffe wie MgO, aktiviert mit Mn<sup>4+</sup>, 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  $\beta$ -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 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 Lichtheimission oder strahlunglos stattfinden kann, z. B. bei 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 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 Molekel 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 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 Å, für die N—H—O-Werte zwischen 2,74 und 2,82 und für die N—H—N-Bindung etwa 2,9 Å. 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  $(F_{Zn} + F_s)^2$  und  $(F_{Zn} - F_s)^2$  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 FeII:FeIII = 4:1 ihren optimalen Wert besitzt. Fe-haltige Borgläser wurden mit großer Sorgfalt

synthetisiert, um eine Oxydation des Fe<sup>II</sup> zum Fe<sup>III</sup> zu vermeiden. Durch chemische Methoden und das Verschwinden des charakteristischen Maximums bei 454 m $\mu$  konnte einerseits der Beweis erbracht werden, daß in den Gläsern Fe in zweiwertigem Zustand vorliegt und andererseits gezeigt werden, daß die Blaufärbung in der Tat einer Resonanz von Fe<sup>II</sup> und Fe<sup>III</sup> zuzuschreiben ist.

P. NEY, München: *Reaktionen im festen Zustand beim Erhitzen von Glimmer-Kalk-Gemischen.*

Glimmer-Kalk-Gemische mit Mischungsverhältnissen von 4:1, 1:2 und 1:9 wurden im Bereich von 500–1200 °C erhitzt und auf ihre Reaktionsprodukte untersucht. Oberhalb 800 °C konnte kein Glimmer mehr nachgewiesen werden, eine Identifizierung der Reaktionsprodukte war nicht möglich. Dagegen gelang eine Analyse für tiefere Temperaturen und ergab etwa folgendes Bild für den Reaktionsverlauf: Bildung von Leuzit aus Glimmer,  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> aus Kalk und SiO<sub>2</sub>, Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub> aus Leuzit, Wollastonit aus Kalk und Kieselsäure, Kalsilit aus Leuzit und Kalk, Anorthit, Bildung von Tricalciumaluminat und weiterer kalkreicher Reaktionsprodukte. Die Reaktionsabläufe wurden durch thermodifferentialanalytische Messungen untersucht.

K. H. WEDEPOHL, Göttingen: *Einige Untersuchungen zur Geochemie des Bleis.*

Die experimentelle Untersuchung der Pb-Gehalte gelang mit Hilfe einer speziell entwickelten spektralanalytischen Methode. Bei Verwendung der Spektrallinien 283,3 m $\mu$  für Pb und 289,7 m $\mu$  für Bi als Eichsubstanz konnte eine Nachweisempfindlichkeit von etwa 10<sup>-4</sup> % Pb erzielt werden. Eine Anreicherung von Pb konnte in folgenden Mineralen festgestellt werden: Magnetite und Ilmenite, Biotite und Muskovite, Orthoklas, Feldspatoide und Zeolith. Auch Meteorite weisen einen etwas erhöhten Pb-Gehalt auf. Diese Anreicherungen können aus den kristallchemischen Koordinationsverhältnissen des Bleis (8 mit O und 6 mit S) verstanden werden. Die Untersuchung des Pb-Gehaltes der Gesteine ergab einen leichten Anstieg des Pb-Gehaltes von den ultrabasischen zu den sauren Gesteinen. Wie der Vergleich von Sedimenten und Eruptivgesteinen beweist, ist der integrale Pb-Haushalt zwischen beiden ausgeglichen.

C. D. WERNER, Halle/Saale: *Anwendung und Genauigkeit der polarographischen Alkalibestimmung in den Silicatanalysen.*

Für die Alkalibestimmung in Silikaten wird folgendes Verfahren empfohlen: (HClO<sub>4</sub> + HF)-Aufschluß, Abrauchen mit HClO<sub>4</sub> und sofortige Perchloraat-Trennung. Die Alkalichlorat-Lösungen werden unter Zusatz von 0,2 n. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und 5 proz. alkoholischer Tetramethylammoniumhydroxylösung (50 % Äthylalkohol) unterhalb –1,6 V polarographiert. Der durchschnittliche Meßfehler wird für K<sub>2</sub>O mit ± 0,7 bis ± 1,1 % (maximal ± 1,5 %), für Na<sub>2</sub>O mit ± 1 bis ± 1,5 % (maximal ± 2,5 %) angegeben. Demnach ist die polarographische Methode zwar nicht die genaueste, aber systematische Fehler sind ausgeschaltet. 5 Parallelanalysen benötigen 2½ bis 3 Tage Zeit.

J. E. HILLER und K. PROBSTHAHN, Berlin-Charlottenburg: *Anwendung der Differentialthermoanalyse auf Sulfide.*

Zur Differentialthermoanalyse der Sulfide werden die Ni-Cr-Thermoelemente in dünne Schutzrohre gehüllt. Die Empfindlichkeit der Apparatur war für die Erfassung der α-β-Umwandlung des SiO<sub>2</sub> gerade noch ausreichend. Wie die Ergebnisse zeigen, kann die Differentialthermoanalyse mit gutem Erfolg für die quantitative Bestimmung auch der sulfidischen Minerale angewendet werden. So besitzen z. B.: Pyrit ein endothermes Maximum bei 616 °C (FeS<sub>2</sub> → FeS + S), Magnetkies ein breites endothermes Maximum oberhalb 800 °C, Kupferkies ein endothermes Maximum bei 544 °C, Antimonit einen exothermen Anstieg bei 250 °C und Silberglanz ein endothermes Maximum bei 179 °C. Letzteres kann auf die Umwandlung in die kubische Modifikation zurückgeführt werden. Für das Hüttenwesen kann daher die Differentialthermoanalyse eine hohe Bedeutung erlangen.

J. E. HILLER, Berlin-Charlottenburg: *Neuuntersuchung des Falkmanits.*

Falkmanit, Pb<sub>5</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>6</sub> wurde mittels Pulver- und Einkristallaufnahmen untersucht. Es ergaben sich folgende Gitterkonstanten: a = 15,67, b = 19,06, c = 4,02, β = 95°50'; wahrscheinliche Raumgruppe ist C<sub>3h</sub>-P<sub>21'a</sub>. Im Elementarvolumen befinden sich vier Moleküle Pb<sub>5</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>6</sub>. Damit kann die Behauptung Robinsons, Falkmanit sei mit Boulangerit Pb<sub>5</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>11</sub> identisch, als widerlegt gelten.

W. GEILMANN, Mainz: *Analysen von Gläsern aus 3 Jahrtausenden.*

Durch genaue chemische Analysen orientalischer (vorwiegend ägyptischer), römischer und mittelalterlicher Gläser werden Rückschlüsse auf ihre Herstellungsart ermöglicht. Orientalische und römische Gläser zeigen chemisch enge Verwandtschaft; ihr Kieselsäuregehalt liegt bei etwa 60 %, ferner sind Fe, Al, Cu, Mg, Na, K und viele zum Teil fargebende Elemente vorhanden z. B. Cu, Co, Ni, As, Sb, Sn und andere. Römische und ägyptische Gläser unterscheiden sich nur wenig im Gehalt an Si, Al, Fe und Ca, auffallend ist der relativ hohe Na-Anteil. Mittelalterliche Gläser enthalten dagegen merklich weniger Si, dafür aber mehr Cu, Mg, Mn und vor allem Na; K ist etwas schwächer vertreten. Die Gläser des 13. bis 18. Jahrhunderts n. Chr. besitzen eine den mittelalterlichen Gläsern ähnliche chemische Zusammensetzung. Die vergleichende Analyse von Buchenholzasche und Sand mit den mittelalterlichen Gläsern ergibt eine bemerkenswerte Übereinstimmung; es ist also sehr wahrscheinlich, daß Buchenholz für die Herstellung der Gläser dieser Zeit verwendet wurde, während bei den römischen und orientalischen vermutlich Sand und Soda Ausgangsstoffe waren. Die Farbgebung durch Zusätze wurde in allen 3 Jahrtausenden in ähnlicher Weise erzielt. Bei der Verwitterung der Gläser ergibt sich eine Anreicherung von Si und Al, eine Verarmung an Alkalien und Erdalkalien.

[VB 641]

## GDCh-Fachgruppe Körperfarben und Anstrichstoffe

15. Fachtagung, Berlin, 22.–24. September 1954

J. D'ANS, Berlin: *Anstrichtechnik in statistischen Zahlen.*

Die Anstrichtechnik, in weitem Sinne betrachtet, dürfte in der Bundesrepublik weit über 2500 Mill. DM Umsatz jährlich erreicht haben, von denen über 650 Mill. DM auf Rohstoffe entfallen. Die Anstrichtechnik ist sehr lohnintensiv. An den Beispielen Bundesbahn, Schifffahrt, Automobilbau usw. wurde gezeigt, welche große Rolle der Anstrich in der Technik spielt, insbes. der Rostschutzanstrich. In der Weltschiffahrt braucht man zur jährlichen Erneuerung der Anstriche für die 100 Millionen Bruttoregistertonnen 100 Mill. kg Anstrichfarben. Für den ersten Anstrich an Neubauten sind je BRT sogar 4,5 kg Anstrichfarbe erforderlich.

Es wird der Verbrauch an Lacken im Jahr 1952 je Kopf der Bevölkerung in verschiedenen Ländern aufgezeigt: Italien 1 kg, Westdeutschland 4,5 kg, USA 17 kg.

G. SACHS und F. WERTHER, Leverkusen: *Über die Anwendung von monomerem und polymerem Butyltitannat zu Anstrichzwecken* (vorget. von G. Sachs).

Seit längerem besteht in der Industrie ein ausgesprochener Mangel an Lacken, die für den Temperaturbereich über 200 °C geeignet sind und einen Schutz gegen starke Hitze- sowie auch allgemeine Korrosion bieten. Bemerkenswert gute Ergebnisse sind mit Anstrichen auf der Basis von Butyltitannat erzielt worden.

Mit Butyltitannat können wenigstens zwei Reaktionen eintreten: Hydrolyse und Umemesterung. Bei Zutritt von Feuchtigkeit, feuchter Luft oder Wasser enthaltenden Substanzen unterliegt es der Hydrolyse. Dadurch entsteht zuerst ein dimeres, bei Überschuß an Feuchtigkeit ein polymeres Produkt.

Zur Pigmentierung eignen sich fast nur Pigmente vom Schwimmtyp, wie z. B. Aluminium-Schliff, Zink-Schliff, Eisen-Glimmer und außerdem noch Zinkstaub. Für Anstrichzwecke lassen sich zwei große Gruppen unterscheiden: hochhitzebeständige Überzüge bis 650 °C mit Aluminium-Schliff und hochhitze- und korrosionsfeste Anstriche bis etwa 450 °C mit Zinkstaub und Zinkschliff. Den besten Korrosionsschutz ergeben zwei Zinkschliff- und zwei Aluminiumschliffanstriche übereinander. Ebenfalls gute Korrosions- und Hitzebeständigkeit ergeben Mischungen von Zinkstaub und Aluminium-Schliff.

Die Verwendung des polymeren Butyltitannats ist besonders günstig für Zinkstaub-Anstriche, da man bei Zugabe von Äthylcellulose und Glimmer im Gegensatz zum monomeren Butyltitannat einen etwas besser aufführbaren Bodensatz erhält. Der Korrosionsschutz mit Zinkstaub-Butyltitannat-Anstrichen ist ebenfalls ausgezeichnet.

Besonders sorgfältig muß auf eine einwandfreie Entrostung durch Sandstrahlen, Flammstrahlen oder gleichwertige Methoden geachtet werden. Sehr wichtig ist auch das Aufspritzen in dünnen