

Anzeigen, wie sie durch verschiedene Klopfstärke im I. G.-Prüfmotor infolge unterschiedlicher Verdichtung hervorgerufen werden. Es erscheint möglich, mit diesem Gerät den Spring-

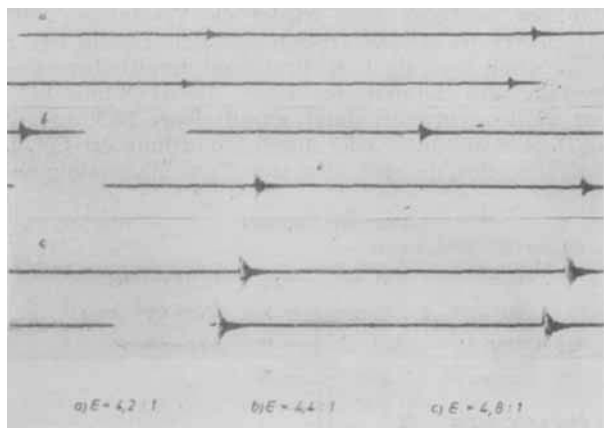


Abb. 12. Klopf-schwingungen im I. G.-Prüfmotor bei verschiedenen Verdichtungen.

stab in der Klopfmessung zu ersetzen und damit gleichzeitig Zuverlässigkeit und Genauigkeit zu erhöhen und den Meß- und Verwendungsbereich zu erweitern.

#### Klopfmessung ohne Motor.

Gegenüber den Geräten, die zur Bestimmung von Gütekennziffern der Kraftstoffe verwendet werden, bedeutet der Prüfmotor mit all seinen Einrichtungen einen so großen Aufwand, daß der Gedanke nahelag, ihn durch einfachere, dem chemischen Laboratorium angepaßte Prüfverfahren zu ersetzen. Leider konnten bisher noch keine Beziehungen zwischen dem Klopfverhalten eines Kraftstoffs und seinen physikalischen und chemischen Kennwerten gefunden werden, die in gleichem Maße wie der Prüfmotor zutreffende Bewertung für die verschiedenartig aufgebauten Kraftstoffe ermöglichen. Wohl aber war es möglich, für gewisse engbegrenzte Gebiete handelsüblicher Kraftstoffe Kennwerte aufzustellen, die Schlüsse auf das Klopfverhalten zulassen.

Der nabeliegende Weg, Kraftstoffe durch Fraktionierung in Anteile bekannter Klopfestigkeit zu zerlegen und daraus den Gesamtklopfwert zu errechnen, erwies sich bisher nicht gangbar, weil eine ausreichend scharfe Fraktionierung verhältnismäßig umständlich durchzuführen ist, weil ferner die Klopfwerte der Fraktionen Abweichungen von der Mischregel zeigen und weil bei verbleitenden Kraftstoffen infolge der verschiedenen Bleiempfindlichkeit der einzelnen Fraktionen noch größere Unterschiede auftreten.

Heinze u. Marder<sup>9)</sup> versuchten, aus dem Parachor

$$p = \frac{1}{d} \cdot \sigma^{1/4}$$

p = spezifischer Parachor, d = Dichte,  $\sigma$  = Oberflächenspannung

in Verbindung mit der Siedekennziffer die Oktanzahl zu errechnen. Obwohl für einzelne Kraftstoffe eine leidlich gute Übereinstimmung besteht, kann eine allgemeine Anwendung des Parachors schon allein deswegen nicht in Frage kommen, weil die beiden Endpunkte der Klopfleiter, iso-

<sup>9)</sup> „Eine Laboratoriumsmethode zur Bestimmung der Motoreignung (Oktanzahl) leichter Kraftstoffe“, diese Ztschr. **48**, 335 [1935]; Über die Beziehungen zwischen der Klopfestigkeit leichter Kraftstoffe und ihren physikalischen Eigenschaften, ebenda **8**, 776.

Oktan und n-Heptan, bei weit auseinanderliegendem Klopfverhalten praktisch gleichen Parachor aufweisen.

Ähnlich wird in amerikanischen Raffinerien aus spezifischem Gewicht und Siedekurve mit Hilfe von Rechentafeln, die auf Messungen im CFR-Motor fußen, die Oktanzahl rechnerisch ermittelt<sup>10)</sup>. Sie stimmen natürlich nur für die Kennwerte der Benzine, nach denen sie aufgestellt wurden. Da im Destillationsbetrieb lange Zeit hindurch die gleiche Erdölsorte verarbeitet wird, kann eine solche Ermittlung der Oktanzahl ausreichend genau sein und gleichzeitig arbeit- und kostensparend sich auswirken. Sie ist aber nicht allgemein anwendbar.

Angenähert läßt sich die Oktanzahl auch errechnen, wenn die Cetanzahl eines Kraftstoffs, der etwa als Dieseldieselkraftstoff Verwendung findet, bekannt ist. Auf Grund zahlreicher Messungen hat Wilke<sup>11)</sup> eine Beziehung aufgestellt, die praktisch ausreichend genaue Werte liefert. Sie ist dargestellt durch:

$$OZ = 120 - 2CaZ,$$

wobei CaZ die im Prüfdiesel gemessene Cetanzahl darstellt. Abb. 12 zeigt eine auf Grund dieser Gleichung ermittelte Gegenüberstellung der Octan- und Cetanzahlen für handelsübliche Kraftstoffe.

Es wurde auch versucht, das Selbstentzündungsverhalten von Kraftstoffen für die Bewertung der Klopfneigung heranzuziehen. Nachdem mittels des Jentschenschen Zündwertprüfers die Selbstzündungseigenschaften von reinen Kohlenwasserstoffen aufgeklärt worden waren<sup>12)</sup>, wurde versucht, aus dem mit diesem Gerät aufgestellten Kennzündwert über eine Eichkurve die Oktanzahl zu bestimmen<sup>13)</sup>. Ausgedehnte Ringversuche, die eine Arbeitsgemeinschaft im Auftrage des Reichsverkehrsministeriums durchführte<sup>14)</sup> und bei denen auch äußere Einflüsse wie der Luftdruck genau berücksichtigt wurden<sup>15)</sup>, zeigten noch nicht jene Übereinstimmung, die jetzt schon für eine allgemeine Einführung des Gerätes spräche, obwohl z. B. bei der Prüfung von Dieseldieselkraftstoffen mit dem gleichen Gerät bessere Übereinstimmung und Bewertung erzielt wird.

Ein Überblick über die vorhandenen Möglichkeiten der Klopfmessung zeigt die überragende Bedeutung der motorischen Prüfung, die eine Bewertung der Kraftstoffe ergibt, die dem tatsächlichen Verhalten im Vollmotor nahekommt. Prüfverfahren, die ohne den Motorversuch gleich zutreffende und zuverlässige Bewertung erbringen, sind bisher nicht bekanntgeworden, so daß die Klopfmessung ihre Grundlage nach wie vor in motorischen Prüfverfahren besitzt.

Eingeg. 29. August 1941. [A. 74.]

<sup>10)</sup> R. B. Cox, Calculating Gasoline Octane Rating from Gravity and ASTM Distillation Refiner natur, Gasoline Manufacturer **19**, 31 [1940].

<sup>11)</sup> Über die Beziehung zwischen Oktanzahl und Cetanzahl, Automobiltechn. Z. **1940**, Heft 6.

<sup>12)</sup> Zerbe u. Eckert, „Selbstzündungseigenschaften und chemische Konstitution“, diese Ztschr. **45**, 59 [1932].

<sup>13)</sup> Dieselben: Über die Zusammenhänge zwischen Selbstzündungs- und motorischen Verbrennungsvorgängen, Oel u. Kohle **10**, 112 [1934].

<sup>14)</sup> Kessler, Vergleichende Eignungsprüfungen von Kraftstoffen durch motorische und laboratoriumsnahe Prüfverfahren, ebenda **14**, 341 [1938].

<sup>15)</sup> Dieselben, Über den Einfluß des Luftdrucks auf die Kraftstoffuntersuchung im Zündwertprüfer, ebenda **15**, 255 [1939].

#### Berichtigung.

##### Probleme der Zellwolleherstellung.

Von Dr. J. Löbering.

Forschungsinstitut Süddeutsche Zellwolle A.-G. Kelheim a. d. Donau.

Am Anfang dieses Aufsatzes ist ohne Verschulden der Redaktion ein Zahlenfehler unterlaufen. Es muß dort heißen: Zur Deckung dieser Mengen würden rund 1 Mill. t, d. i. 1,8 Mill. Festmeter Holz, benötigt. Bei einem derzeitigen jährlichen Verbrauch von 70 Mill. Festmeter<sup>1)</sup> ist der Anteil der Kunstfaserindustrie mit 2,6% immer noch verhältnismäßig gering.

<sup>1)</sup> W. Schirler, Zellwolle u. Kunstseide **23**, 228 [1941].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Physikalisches Institut der T. H. München.

Vortragsveranstaltung „Leuchten und Struktur fester Stoffe“ vom 8.--9. Januar 1942\*).

Leitung: Prof. Dr. Tomaschek.

K. Birus, Berlin: Die Lumineszenz der Silicatphosphore als Beispiel eines „Konfigurationsleuchtens“.

Die Lumineszenzemission der Silicatphosphore — im wesentlichen also des mit Mangan aktivierten, im Phenakitgitter kristallisierten Zinksilicats (als Mineral: Willemite) und der Mischkristalle mit Beryllium-, Magnesium- und Cadmiumsilicat sowie der Borate,

\* Vgl. dazu die zusammenfassenden Aufsätze in dieser Ztschr. Hülsh, „Physikalische Untersuchungen an Alkalihalogenidkristallen“, **49**, 69 [1926]; Riehl, „Fortschritte auf dem Gebiete der Lumineszenz fester Stoffe“, **51**, 300 [1938]; Mögliche, „Leuchten fester Isolatoren“, **53**, 405 [1940]; „Leuchtmechanismus von Kristallphosphoren“, **53**, 54 [1940]; Schleede, „Fluoreszenz und Phosphoreszenz von Kristallphosphoren“, **53**, 378 [1940].

Phosphate und Germanate von Zink und Cadmium — läßt sich, im Gegensatz zu den der sulfidischen und oxydischen Kristallphosphore, in ein im wesentlichen exponentiell abklingendes „Spontanleuchten“ und ein „bimolekulares“, d. h. mit einem Rekombinationsprozeß verknüpft und daher nach einem hyperbolischen Gesetz abklingendes, einfrühbares Dauerleuchten zerlegen. Auch für das „Spontanleuchten“, das während der Anregung den Hauptteil der Emission darstellt (= „Mitteuchten“), gilt jedoch kein rein „monomolekulares“ Reaktionsschema; es kann daher nicht als ein ohne Wechselwirkung mit der Umgebung nur innerhalb der unvollständigen Elektronenschale des Mn<sup>++</sup>-Ions stattfindender Fluoreszenzprozeß aufgefaßt werden. Andererseits zeigt die starke Beeinflussbarkeit der Emissionsbande durch den Kationen-Nachbarn des Mn<sup>++</sup> (Zn<sup>++</sup>, Be<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup> oder Cd<sup>++</sup>), die aus der Struktur der mehrbandigen Emissionsspektren von Zinkberyllium- und Zinkcadmium-Mischkristallsilicaten erschlossen wird, daß die überwiegende Einwirkung auf den Emissionsprozeß von der unmittelbaren Umgebung des „isomorph“ eingebauten Mangan-Ions ausgeht.

Dementsprechend wird die Lumineszenz dieser Stoffe als „Konfigurationsleuchten“ bezeichnet und die Anwendung dieses neu eingeführten Begriffes auf andere, durch isomorph eingebaute Ionen aktivierte Stoffe vorgeschlagen. Der Emissionsvorgang in diesen „Konfigurations-Phosphoren“ wird durch ein Termschema gedeutet, das im Gegensatz zu den der durch eingelagerte Atome aktivierten Sulfide usw. („Gitterstrahler“) außer einem besetzten auch einen (normalerweise) unbesetzten Aktivatorterm, aber den Ausgangsterm der Emission enthält. Eine Bestätigung dieser Vorstellung ergibt sich in der bei tiefster Temperatur (20° K) beobachteten Auflösung der Emissionsbande in mehrere Einzellinien, die — nach Art der von Kraak und Moermann für die Uranylfluoreszenz vorgeschlagenen Deutung — als Übergänge zwischen verschiedenen Schwingungstermen des angeregten und des Grundzustandes einer solchen „Konfiguration“ aufgefaßt werden.

**F. Hund, Leipzig:** Elektronenzustände in festen Körpern, einschließlich optischer Übergänge.

Nach einleitenden Bemerkungen über das zuerst in der Elektronentheorie der Metalle eingeführte „Bändermodell“ der Elektronen eines festen Körpers werden im einzelnen die Eigenschaften und der Geltungsbereich dieses Modells, das die gegenseitige Wechselwirkung der Elektronen innerhalb des Festkörpers grundsätzlich unberücksichtigt läßt, besprochen. Am Beispiel des Kohlenstoffs wird der Einfluß der Bänderstruktur der Elektronen auf das Röntgenspektrum demonstriert. Die Wirkung von endlichen Begrenzungen und anderen Störungen des idealen Gitteraufbaus auf Term- und Eigenfunktion sowie die Entstehung von Einzeltermen wird näher diskutiert und, besonders in bezug auf diese letzteren, die Möglichkeit von optischen Übergängen untersucht. Die Brauchbarkeit des „Bändermodells“ für die Theorie der Kristallphosphore i. allg. Festkörper-Phänomene bezieht sich insbesondere auf die optischen Übergangsmöglichkeiten zwischen irgendwie ausgezeichneten Einzeltermen bzw. besonderen Ionen (z. B. Rändern) der „Bänder“.

**Deutschbein, München:** Einfluß des Kristallgitters auf die optische Übergangswahrscheinlichkeit.

Im Anschluß an frühere Arbeiten des Vortr.<sup>1)</sup> werden einige interessante Beispiele für das Vorliegen bisher noch ungeklärter Auswahlregeln in den Lumineszenz-Spektren der Seltenen Erden (Sm, En usw.) besprochen, derart, daß Übergänge zwischen Termen mit verschiedenem J-Wert in verschiedenen Grundmaterialien bzw. in den reinen Salzen mit ganz verschiedener Intensität auftreten können. Insbesondere die O-Linie (J = 0) wird manchmal als einzige, manchmal gar nicht beobachtet. Die Deutung dieser Erscheinung ist noch unklar.

**W. Schottky, Berlin:** Störstellenfragen.

Es wird zwischen gittereigenen und gitterfremden Störstellen unterschieden. Die gittereigenen Störstellen können Lücken oder Überbesetzungen sein, wobei in manchen Fällen eine Fernwirkung der einzelnen Störstellen untereinander anzunehmen ist und die Gesamtladung des Kristalls durch den Teilengehalt bestimmt wird. Sie ergeben natürlich Beiträge zur freien Energie und entstehen bei erhöhter Temperatur auch spontan. Bei mehrkomponentigen Gittern sind verschiedene Typen zu unterscheiden. Über Fremdstoffstörstellen ist noch wenig bekannt, außer der Tatsache, daß sie die gittereigenen Störstellen stören.

Der experimentellen Erforschung der Störstellen dient die Beobachtung der Ionen- und der Elektronenleitung, die durch den dabei stattfindenden Stofftransport unterschieden werden. Bei der Ionenleitung wandert oftmals nur die eine Komponente, in Cu<sub>2</sub>O z. B. nur das Cu, in AgBr nur das Ag usw. Elektrolytische Leitung von gitterfremden Störstellen ist kaum bekannt. Bei Elektronenleitung wandern sowohl die Elektronen als auch die Elektronenlücken; die letzteren werden aber u. U. bei den Fremdstoffstörstellen lokalisiert, wobei die Ladung in irgendeiner Weise kompensiert werden muß. Elektron und Lücke können aber durch die Temperatur getrennt werden, wie z. B. im Selen und PbS als wahrscheinlich anzunehmen. Eine besondere Rolle spielt der Sauerstoffdruck, z. B. in ZnO oder Cu<sub>2</sub>O, derart, daß in Oxydations- bzw. Reduktionshalbleitern vermutlich meist Defekt- bzw. Überschußleitung angenommen werden muß. Insbesondere hat der O<sub>2</sub>-Gehalt auch Einfluß auf den Temperaturgang, z. B. in Cu<sub>2</sub>O.

**P. Brauer, Darmstadt:** Beitrag zur Frage der Energiespeicherung in Phosphoren<sup>2)</sup>.

Kristallphosphore mit Seltenen Erden als „Leuchtstoff“ (d. h. als Aktivator. D. Ref.) bieten die Möglichkeit zur Untersuchung definierter Mischphosphore. An Pr-Sm-Mischphosphoren, deren Lichtsummen in einer besonderen Phosphoroskop-Anordnung für die beiden Aktivatoren getrennt spektrographisch gemessen wurden, konnte eine sehr bemerkenswerte Erscheinung, nämlich eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Teillichtsummen beobachtet werden, derart, daß die Sm-Emission im Nachleuchten „verdrängt“ wird. Im Momentanleuchten bleibt das Sm jedoch

leuchtfähig. Die Verdrängung ist bei hoher Aktivatorkonzentration am größten; sie läßt sich ferner als Maß der Vermischung der beiden Einzelkomponenten (z. B. durch Verreiben und Glühen usw.) ansehen.

**K. Birus, Berlin:** Über Phosphoreszenzabklingkurven, die durch Rekombinationsvorgänge bestimmt sind.

Die von Lenard ohne Beweis eingeführte Annahme, daß der Elementarprozeß der Lichtemission von Kristallphosphoren ein nach Art des radioaktiven Zerfalls exponentiell abklingender, monomolekularer Vorgang sei, ist — einschließlich aller Konsequenzen, wie der Unterscheidung von „Zentren“ verschiedener Dauer und der Zurückführung nicht-exponentieller Abklingkurven auf sogenannte Zentrenverteilungen — unzutreffend. Der Ausstrahlung der durch eingelagerte Atome aktivierten sulfidischen und oxydischen Kristallphosphore liegt — nach A. Romanowskij — eine bimolekulare Reaktion, und zwar die Rekombination der im Anregungsakt ionisierten Aktivatoratome mit den dabei entstandenen „quasifreien“ Elektronen zugrunde. Die Abklingkurven sind daher Hyperbeln zweiten bzw. — wie die Experimente meist ergeben — geringeren Grades. Die Rekombinationswahrscheinlichkeit, die neben der Anregungsintensität den Verlauf dieser Hyperbeln bestimmt, hat in dem unmittelbar auf die Anregung folgenden Bereich ( $t < 10^{-3}$  s, „Mit-leuchten“) den gleichen Wert wie im Nach- oder Dauerleuchten ( $t < 100$  s); es handelt sich demnach aller Wahrscheinlichkeit nach nur um verschiedene Phasen eines einheitlichen Abklingprozesses, der zwischen 0 und 100 s durch das gleiche Hyperbelgesetz bestimmt ist. Die Temperaturabhängigkeit, besonders der 2. Phase des Abklingprozesses, der Lenard durch Unterscheidung eines oberen Momentan-, Dauer- und unteren Momentanzustandes Rechnung getragen hatte, kommt in der tatsächlich beobachteten Temperaturabhängigkeit des Hyperbel-exponenten  $\alpha$  zum Ausdruck, dessen Wert außerdem von den Anregungsbedingungen und von der Kristallgröße abhängt. Bei hoher Temperatur hat  $\alpha$  den Wert 2,0, der sich bei Temperaturerniedrigung bis auf 1,0 oder 0,5 erniedrigt; ein Wiederanstieg von  $\alpha$  bei noch weiterer Abkühlung entspricht dem „Einfrieren“ der Anregungsenergie. Da die Ordinate einer solchen Abklinghyperbel auch bei beliebigem  $\alpha$  für große Abscissenwerte vom Anfangswert unabhängig wird, gibt dieses Gesetz auch eine ausgezeichnete Deutung für die im Nachleuchten langer Dauer beobachteten Sättigungsercheinungen („Vollerregung“).

Im Bereich zwischen  $t = 100$  und  $t = 1000$  s geht das hyperbolische Gesetz auch bei der (einfrierbaren) Phosphoreszenz der Silicat- und Alkalihalogenidphosphore in eine mehr oder weniger exponentielle Zeitabhängigkeit über, die vermutlich in der gegenseitigen Wechselwirkung von verschieden „tiefen“ Anlagerungsstellen ihren Grund hat.

**A. Schleede, Berlin:** Der An- und Abklingverlauf und die Lichtausbeute in Abhängigkeit von Erregung und Absorption.

Nach Erläuterung einer schon früher<sup>3)</sup> beschriebenen Apparatur zur periodischen Anregung einer Phosphorschicht durch einen intensiven Elektronenstrahl und deren Erweiterung zur Untersuchung der Anregung durch UV-Strahlung werden kurz die bisherigen Versuche zur Deutung der Abklingkurven und vor allem das „bimolekulare“, d. h. das hyperbolische Abklinggesetz besprochen. Die mit der beschriebenen Apparatur aufgenommenen Abklingkurven von Sulfid- bzw. Silicatleuchtstoffen sind jedoch nur unter gewissen Bedingungen im doppelt- bzw. halblogarithmischen Maßstab Geraden, woraus geschlossen wird, daß der Abklingverlauf eine sehr komplizierte Erscheinung darstellt und insbesondere von der Anregungsintensität (bei Elektronenstrahlanregung: konzentriert—dekonzentriert) empfindlich abhängt.

Der Verlauf der Abklingkurven bei kurzdauernder periodischer Anregung erlaubt, bei Anregung durch Strahlung, eine Trennung der Phosphoreszenz-emission von der gestreuten Anregungsstrahlung und führt so auf ein neues Verfahren zur Messung der Lichtausbeute. Es ergeben sich Werte zwischen 10 und 40% bei verschiedenen Zinksulfiden bzw. Zinkoxyden; eine Abhängigkeit von der Korngröße wird nachgewiesen.

**A. Schleede, Berlin:** Komplexbildung, Absorption und Lumineszenz<sup>4)</sup>.

Bei Einbau von Seltenen Erden in Erdalkalisulfide tritt mit steigendem Atomgewicht der Sulfide, also in Richtung MgS  $\rightarrow$  BaS, eine Verschiebung der schmalen Banden nach kürzeren Wellenlängen auf. Nach Ansicht des Vortr. werden die Fremdmetailatome isomorph eingebaut. Diese Hypothese wird überzeugend gestützt durch die von Fromherz an Alkali-Schwermetall-Halogeniden angestellten Absorptionsmessungen.

Eine gewisse Schwierigkeit bietet die Tatsache, daß reines KJ + AgJ zwar charakteristische Absorptionsbanden (nach Hilsch) zeigen, diese aber bei verschiedenen Temperaturen verschieden sind. Dies läßt sich jedoch zwanglos dadurch erklären, daß die Beweglichkeit des Silberions im KJ-Gitter größer ist als im reinen AgJ-Gitter (größere Abstände Kation—Anion).

Schenck hat zur Erklärung der chemischen Elementarvorgänge bei der Lichtemission auch definierte Komplexverbindungen von

<sup>1)</sup> Ann. Physique (5) 14, 712 [1932]; 20, 828 [1934]; Physik. Z. 33, 874 [1932]; Z. Physik 77, 489 [1932]; Ann. Physik (5) 36, 183 [1930]; 29, 311 [1937]; Glastechn. Ber. 16, 155 [1938].

<sup>2)</sup> Vgl. Ann. Physik (5) 36, 97 [1930] u. Z. Physik 114, 245 [1934].

<sup>3)</sup> Vgl. diese Ztschr. 52, 122 [1939].

<sup>4)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 53, 378 [1940].

Erdalkalisulfiden mit Sulfiden von Sb und Bi herangezogen. Mit Hilfe von *Debye-Scherrer*-Aufnahmen konnte Votr. nachweisen, daß keine Kristallbildung vorliegt.

Nach der Methode von *Giesolf-Kröger* wurden die Absorptionsbanden von mit Sb und Bi aktivierten Erdalkalisulfiden aufgenommen. Auch hiervon unterscheiden sich die Komplexverbindungen von *Schenck* deutlich, da sie diese Absorptionsbanden nicht zeigen.

Die Untersuchungen an den Alkalihalogeniden sprechen dafür, daß es sich bei diesen Phosphoren nicht um den Einbau besonderer Komplexe handelt. Man kann diese Ergebnisse nicht ohne weiteres auf die Halogenide übertragen.

SbCl<sub>3</sub> wandert schon beim Zusammenreiben mit KCl, also bei Zimmertemperatur, in das KCl-Gitter ein. Votr. gibt einen Überblick über die Alkali-Antimon-Halogenide:

Halogenide	Fluoreszenz
KF + SbF <sub>3</sub> .....	tot
+ SbCl <sub>3</sub> .....	schwach gelb
+ SbBr <sub>3</sub> .....	schwach orangerot
+ SbJ <sub>3</sub> .....	tot
KCl + SbF <sub>3</sub> .....	schwach rot
+ SbCl <sub>3</sub> .....	stark hellgelb
+ SbBr <sub>3</sub> .....	schwach dunkelrot
+ SbJ <sub>3</sub> .....	tot
KBr + SbF <sub>3</sub> .....	schwach satt dunkelrot
+ SbCl <sub>3</sub> .....	schwach rotorange
+ SbBr <sub>3</sub> .....	schwach satt dunkelrot
+ SbJ <sub>3</sub> .....	tot
KJ + SbF <sub>3</sub> .....	tot
+ SbCl <sub>3</sub> .....	tief dunkelrot
+ SbBr <sub>3</sub> .....	tief dunkelrot
+ SbJ <sub>3</sub> .....	tot

Phosphore mit CuCl werden nur bei höherer Temperatur erhalten. Sie zeigen bei Tiefkühlung im UV helle Lumineszenz, die aber nach etwa vier Wochen verschwunden ist.

Na<sub>2</sub>SbCl<sub>6</sub>, das dunkelviolet leuchtet, ist nicht identisch gebaut wie Ti<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>], da magnetische Messungen ergaben, daß Sb nicht 4wertig, sondern in dieser Verbindung wahrscheinlich 3- und 5wertig auftritt.

In diesem Zusammenhang sind auch die Einwanderungstemperaturen der Aktivatoren in das ZnS-Gitter interessant:

Cu wandert ein zwischen 300 und 400°  
 Ag wandert ein zwischen 400 und 500°  
 Mn wandert ein zwischen 700 und 800°

Diese Temperaturen sind fast identisch mit den Schmelzpunkten der betreffenden Chloride, z. B. CuCl 425°, AgCl 455°. Ungeklärt ist noch die Rolle der Schmelzmittel (Halogenide). Nach *Riehl* haben sie keinen Einfluß auf die Lumineszenz. Das ist richtig, da man auch ohne Halogenzusatz schwache Effekte erzielt. Immerhin wird aber bei Anwesenheit von Halogen während der Präparation von ZnS-Leuchtstoffen eine 20–100fache Verstärkung der Lumineszenz erzielt. Auch nach dem Auswaschen verbleiben immer noch sehr geringe Halogenkonzentrationen im Leuchtstoff.

**N. Riehl**, Berlin: Über Einbau und Diffusion von Fremdatomen im ZnS-Gitter<sup>5)</sup>.

Nach dem bekannten Versuch von *Tiede* wandert Cu schon bei 330° in das ZnS-Gitter ein. Den Einwand, daß der Aktivator hierbei nur in die Oberfläche eindringt, konnte Votr. dadurch widerlegen, daß er ein so präpariertes grün leuchtendes ZnS allmählich in Salzsäure auflöste und spektral die Emission verfolgte. Die Teilchen blieben bis zum letzten Rest grün leuchtend.

Der Aktivatoreinbau erfolgt unabhängig vom Anion des Aktivators, z. B. CuCl<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> usw. Auch die Anwesenheit von Schmelzmitteln ist ohne Einfluß hinsichtlich der Einwanderungstemperatur und -geschwindigkeit. Für die Einwanderungstemperatur konnte auch keine Abhängigkeit von der Vorgeschichte des behandelten ZnS festgestellt werden.

Wenn die Einwanderung durch die unbesetzten, d. h. nicht durch Zn besetzten Tetraeder erfolgt, so müßten Einwanderungstemperatur und -geschwindigkeit für verschiedene Aktivatoren verschieden sein. Dies ist in der Tat der Fall. Cu wandert bei etwas über 300°, Ag bei etwas über 400° ein. Das größere Atom bedarf also einer größeren thermischen Energie.

1. Gleichzeitiges Einwandern von 2 Aktivatoren in ZnS:

Nicht aktiviertes, gefälltes ZnS wurde mit 1/10000 Cu- und 1/100000 Ag-Salz gemischt und bei 500° geglüht. Cu dringt viel schneller ein als Ag, Ag zu Beginn noch in kleiner Menge, die aber konstant bleibt, während immer mehr Cu eingebaut wird. Eine größere Ag-Menge scheidet sich an der Kristalloberfläche ab. Es ist also zu verzeichnen: Schwaches Eindringen von Ag, starkes Eindringen von Cu.

2. Eindringen eines Aktivators in aktiviertes ZnS:

Bei Zusatz von Ag-Salz zu ZnS-Cu (1/10000) dringt eine kleine Menge Ag beim Glühen ein. Aktiviert man mit 1/2000 Cu, so wandert kein Ag mehr in den fertigen Phosphor beim Glühen ein. Geht man von ZnS-Ag aus und versetzt mit einer geringen Menge Cu-Salz, so entsteht ein Mischphosphor wie vorher, eine große Menge Cu-Salz dagegen verdrängt alles Ag an die Oberfläche der Kristalle.

Anders liegen die Verhältnisse bei den ZnS-Mn-Phosphoren. Bei Zusatz von CdS zu mit Ag oder Cu aktiviertem ZnS tritt eine spektrale Verschiebung der Emission ein. Sie ist bei Mn-aktiviertem ZnS nur sehr gering, auch sind viel höhere Glühtemperaturen erforderlich. Bekanntlich handelt es sich im letzteren Fall um isomorphe Mischkristalle.

Bei 300–400° wandert kein Mn in das ZnS-Gitter ein, sondern erst bei 800° macht sich der Einbau bemerkbar. Mischt man einen ZnS-Ag-Phosphor mit Mn-Salz, so ist bei 550° noch keine Einwirkung zu bemerken, die erst von 800° ab unter Bildung eines Mischphosphors eintritt, wobei aber Ag nicht verdrängt wird, soviel Mn auch einwandert. Ähnlich verhält sich ZnS-Cu.

Mischt man nicht aktiviertes ZnS mit Ag-, Cu- und Mn-Salz, so sind die Ergebnisse temperaturabhängig: z. B. bei 600° wandert Cu ein, Ag nur sehr wenig, Mn gar nicht. Bei Temperaturen, die etwas über 800° liegen, dringt Cu sehr rasch ein, allmählich auch Mn (Platzwechsel), bei genügend langer Glühdauer dringen Mn und Cu gleichmäßig ein.

Fe wandert bereits bei 270°, vielleicht auch schon bei niedrigerer Temperatur, in den Zwischengitterraum ein. Die Versuche sind noch im Gange. Es kann auch als Mischkristall eingebaut werden, und nur in dieser Lage wirkt es wahrscheinlich als Killer.

Votr. gibt den Theoretikern die Anregung, das Energieschema im Sinne der Ausführungen zu durchdenken.

**Gudden**: Experimentelles über das Verhalten von Elektronen in Halbleitern.

PbS und PbSe kann man als Oxydations- oder als Reduktionshalbleiter ansehen, je nachdem, ob ein Überschuß an Pb oder an S bzw. an Se vorhanden ist.

Tl<sub>2</sub>S dagegen ist ein Ersatzleiter, der mit Sauerstoffspuren zum Überschußleiter wird. Gleichzeitig wird damit die Leitfähigkeit erheblich gesteigert. Leider ist der Einfluß von Fremdspuren bzw. der Gehalt an Fremdspuren in Halbleitern noch nicht genügend untersucht worden.

Aufschluß über die Frage, ob z. B. im PbS ein Über- oder Unterschußgehalt an Pb vorliegt, gibt die Thermospannung, die bei S-Überschuß positiv, bei Pb-Überschuß negativ verläuft.

Votr. geht dann auf lichtelektrische Fragen ein. Man hat die lichtelektrisch leitenden Stoffe als Konzentrationselemente bezeichnet, weil belichtete Stellen eine erhöhte Elektronenkonzentration zeigen. Diese Erklärung ist nicht zutreffend, denn Halbleiter leiten auch im unbelichteten Zustand. Der zweite Erklärungsversuch, daß es sich dabei um einen äußeren Photoeffekt handle (Austrittsarbeit h<sub>ν</sub> > A), ist ebenfalls nicht haltbar, da CdS, CdSe und Tl<sub>2</sub>S + Sauerstoffspuren bei Belichtung Elektronen aufnehmen. CdS z. B. zeigt als Überschußleiter positive, als Unterschlußleiter negative Spannung.

Das ganze Gebiet ist noch problematisch und schwierig. Zur Vermeidung von Fehlern sollte man entweder an vielen Proben eine Eigenschaft oder viele Eigenschaften an einer Probe messen.

**E. Tiede**, Berlin: Kristallochemische Bedingungen der Phosphoreszenzfähigkeit.

Werden Sesquioxyde z. B. von Ti, Rh, Al, Ga, V, Cr u. a. isomorph im gleichen Gitter eingelagert, so erhält man fluoreszenzfähige Systeme. Die Einbettung von Fremdmetallen dagegen führt zu echten Phosphoren.

Votr. erinnert an seine bekannten zusammen mit seinem Schüler *E. Weiß* durchgeführten Versuche zur Feststellung der Einwanderungstemperaturen der Aktivatoren<sup>6)</sup>. In ein einseitig geschlossenes Rohr aus Bergkristall wurde eine wenige Zentimeter hohe Schicht ZnS gefüllt, darauf der Aktivatorzusatz, z. B. CuS, und dieser mit der gleichen Menge ZnS überschichtet. Bereits bei der überraschend niedrigen Temperatur von 330° beginnt die Einwanderung des Kupfers in das ZnS-Gitter, und es tritt hellgrünes Leuchten bei Bestrahlung mit UV auf. Das Cu wird dabei nicht isomorph eingebaut. Für die Aktivierung von Sulfiden, Chloriden, Oxyden und Nitriden gilt dabei die *Tiedesche Regel*, nach welcher der Atomdurchmesser des Grundsulfids stets kleiner als der des Metallatoms des Grundsulfids sein muß.

Von der Einbaufähigkeit des Aktivators ist der eigentliche Platzwechsel zu unterscheiden, der z. B. bei der isomorphen Einlagerung von CdS in das System ZnS—Cu eintritt. Er erfordert stets höhere Temperaturen, in diesem Falle 650°. Oberhalb 670° wandert auch Mn in das Gitter ein, wo es ähnlich wie CdS mischkristallartig eingebaut wird. Cu wirkt auch im System ZnS—MnS als Aktivator. Gegen den aktivatorartigen Einbau von Mn spricht schon die hohe Einlagerungstemperatur.

Sehr wertvolle Aufschlüsse liefern auch die sogenannten „abgeschwächten Modelle“. Unter Beibehaltung der Bausteinradien und unter proportionaler Änderung der wirksamen Kräfte im

<sup>5)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 51, 122 [1938].

<sup>6)</sup> Vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 364 [1932].

Gitter kann man nach *Goldschmidt* z. B.  $\text{CuCl}$  als ein zweifach abgeschwächtes  $\text{ZnS}$  und  $\text{LiF}$  als ein abgeschwächtes  $\text{MgO}$  betrachten. Besonders geeignet erwies sich  $\text{LiF}$ . Ebenso wie  $\text{MgO}$  ist auch  $\text{LiF}$  mit  $\text{Mn}$  und  $\text{Cr}$  aktivierbar. In beiden Fällen kommt man zu phosphoreszenzfähigen Systemen.

**H. Kautsky**, Leipzig: *Energieumwandlungen in phosphoreszierenden Adsorbaten organischer Verbindungen*.

Viele organische Farbstoffadsorbate (z. B. Trypaflavin an Silicagel adsorbiert) haben deutlich getrennte Fluoreszenz- und Phosphoreszenzbanden, die ersteren zumeist kurzweiliger als die letzteren. Bei vielen dieser Farbstoffe gelingt eine Umwandlung der Phosphoreszenz in die Fluoreszenz durch Zuführung von Sauerstoff. Bei diesem Prozeß handelt es sich nicht um eine chemische Wirkung, sondern um die Zuführung einer Anregungsenergie. Vortr. konnte nachweisen, daß die Bedeutung des Sauerstoffs nur sekundärer Natur ist. Der Sauerstoff gibt Energie an ein Molekül des Leuchtstoffs ab, und diese Energie wirkt anregend für die Fluoreszenz.

Das Bemerkenswerte an dem Vorgang ist allerdings, daß dasjenige Molekül, das die Energie aufnimmt, für den Leuchtprozeß ausfällt, wie auch die Menge des Sauerstoffs gar nicht ausreichend ist, um alle Moleküle zu beeinflussen. Es kann sich daher nur um einen Prozeß handeln, bei dem das eine Molekül, das die Energie aufgenommen hat, diese an die anderen Moleküle, die von einem Sauerstoffatom nicht getroffen wurden, weitergibt durch einen Energieleitungsmechanismus noch unbekannter Art. Es ist allerdings daraus zu schließen, daß die adsorbierten Moleküle sich bei ihrer Adsorption zu größeren Gruppen zusammenschließen, die sich durch besondere Struktureigenschaften auszeichnen, und daß sich in den so strukturierten Gruppen die erwähnte Energieleitung ausbilden kann.

Vermutlich werden sich solche Bereiche nur ausbilden können, wenn die Konzentration der Moleküle eine gewisse untere Grenze überschritten hat. Der Versuch bestätigt diese Voraussicht insofern, als Sauerstoff bei sehr geringen Konzentrationen der Farbstoffmoleküle nur auslöschend wirkt, ebenso wenn man Adsorbate normaler Konzentration mit großen Lichtintensitäten belichtet.

**G. Scheibe**, München: *Untersuchungen über den Mechanismus der Energiefortleitung in Komplexen aus organischen Farbstoffmolekülen*.

Vortr. berichtete nach einem zusammenfassenden Überblick<sup>7)</sup> über die Möglichkeit der Adsorption dieser Riesenmoleküle an Glimmerblättchen. Diese haben in ihren Elementarzellen zufällig die gleichen Abmessungen wie die Grundfläche eines Scheibchen Polymerisats, so daß die Adsorption sich besonders einfach ergibt. Auch gelang es, aus den Polymerisaten kristallartige Substanzen herzustellen. Die Polymerisate kristallisieren in zwei verschiedenen Formen, und zwar lassen sich diese Formen auf zwei verschiedene Grundtypen des Polymerisats zurückführen. Die einen polymerisieren in einer leiterförmigen Anordnung, die anderen wie eine Treppe. Nur die ersteren zeigen die besonderen Strahlungseigenschaften, die sich in dem Auftreten einer neuen, sehr scharfen „Polymerisationsbande“ bemerkbar machen, in der eine Resonanzfluoreszenz beobachtet werden kann.

**F. Möglich, R. Rompe**, Berlin (vorgetragen von Möglich): *Energieumsetzung in festen Körpern*<sup>8)</sup>.

Die Wirkungsweise einer lumineszierenden Substanz hängt sehr wesentlich davon ab, wie die verschiedenen Freiheitsgrade des festen Körpers miteinander in Wechselwirkung treten können. Das Leuchten der festen Stoffe im Sichtbaren und Ultravioletten ist ein Vorgang, bei dem ausschließlich die Energie der Elektronen eine Rolle spielt. Da allerdings niemals die ganze als Strahlung in die lumineszierende Substanz hineingesteckte Energie als Strahlung wieder zum Vorschein kommt, so sind die Möglichkeiten zu verfolgen, die der Umwandlung der Energie in andere Formen zur Verfügung stehen. Hierbei spielt das Gitter des Festkörpers eine entscheidende Rolle.

Neben diesem ist für die Regulierung des Ausstrahlungsmechanismus die Plasmawechselwirkung entscheidend, durch die dafür gesorgt wird, daß niemals in einem festen Körper einzelne Elektronen auftreten können, deren Energie den Mittelwert der Elektronenenergie übersteigt. Durch diesen Prozeß wird dafür gesorgt, daß das Emissionsspektrum der Phosphore weitgehend von den Anregungsbedingungen unabhängig wird.

Der Prozeß der Tilgung ist dagegen auf eine Wechselwirkung zwischen den Elektronen und dem Gitter zurückzuführen. Diese Wechselwirkung hat im Gegensatz zu den Metallen bei Isolatoren und den diesen nahestehenden phosphoreszierenden Kristallen die Eigenschaft, daß ihre Wirkung sich erst von einer bestimmten Temperatur ab bemerkbar macht. Dann allerdings setzt sie mit solcher Heftigkeit ein, daß sie praktisch alle anderen Vorgänge zerstört. Diese Erscheinung ist durch die Vielfachstöße zu erklären, über die Vf. bereits eingehend berichtet haben<sup>9)</sup>.

<sup>7)</sup> Vgl. *Scheibe*, Zusammenfassender Aufsatz, diese Ztschr. 52, 631 [1939], und Referate 54, 62, 64, 367 [1940].

<sup>8)</sup> Vgl. Fußnote \*) und <sup>3)</sup> auch Z. Physik 115, 707 [1940]; Physik. Z. 41, 236 [1940].

**F. Möglich, R. Rompe**, Berlin (vorgetragen von Möglich): *Eine neue Form der Energieleitung in der kondensierten Phase*.

Wenn Moleküle eine schwache Bindung durch *van der Waals*sche Kräfte miteinander eingehen, so bleiben ihre Strahlungseigenschaften unter leichter Modifizierung erhalten. Je größer die Anzahl der Moleküle ist, um so mehr werden die Spektrallinien der Moleküle verschoben, wobei sich gleichzeitig ihre Intensität erhöht. Bei regelmäßiger Anordnung der Moleküle wird allerdings eine besondere Auszeichnung gewisser Vorzugsrichtungen stattfinden, die unmittelbar mit der geometrischen Anordnung des Molekülsystems zusammenhängen. In anderen Richtungen kann unter Umständen eine wesentliche Schwächung auftreten.

Die natürliche Linienbreite wird bei dieser Anordnung erheblich heraufgesetzt, und zwar so, daß zwischen der Intensität der Linie und ihrer Breite auch im Falle eines Riesenmoleküls die gleiche Beziehung gilt wie im Falle des einzelnen Moleküls.

Eine Anwendung dieser Vorstellungen auf die Scheibchen Polymerisate läßt die optischen Eigenschaften dieser Substanzen verständlich erscheinen. Vor allem scheint die Zahl der einzelnen Moleküle in einem Polymerisatmolekül, die etwa  $10^6$  betragen dürfte, in Übereinstimmung zu sein mit der Zahl der Moleküle, die man nach der vorgetragenen Theorie aus der Breite der neuen Polymerisatbande berechnet. Die Breite dieser Bande entsteht durch einen Energiewanderungsprozeß, bei dem die Energie durch Austausch im quantenmechanischen Sinne von einem Molekül auf das andere übergeht. Hierbei ist die Verweilzeit sehr kurz und bestimmt damit nach den quantenmechanischen Ungenauigkeitsrelationen die Breite der Emissionslinie.

Die Theorie läßt sich auch anwenden auf die Erzeugung der Röntgenstrahlen im festen Körper und ergibt für die sogenannten *Kossel*-Interferenzen Gleichungen, die den *Laueschen* Gleichungen aus der Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen völlig analog sind.

**R. Tomaschek**, München: *Experimentelles zur Frage des Innenbaus der Kristalle*.

Vortr. berichtet in einer kurzen Zusammenfassung über seine Arbeiten, aus dem Verhalten der Leuchteigenschaften von in Festkörpern eingebauten Seltenen Erden auf die Gitterkräfte in diesen Festkörpern zu schließen. Er erwähnt insbesondere, daß bei verschiedenen Substanzen die Leuchteigenschaften der Seltenen Erden von der Vorbehandlung usw. abhängen. In solchen Fällen war es auch möglich, Unterschiede in der Gitterstruktur durch *Debye-Scherrer*-Diagramme festzustellen. Schließlich erwähnt er die Bedeutung der Nulllinien im Spektrum der Seltenen Erden für die Abschätzung der Bindungsfestigkeit.

**R. Hilsch**, Erlangen: *Elementarvorgänge in einfachen Kristallen*.

Vortr. bespricht zunächst die Möglichkeiten, Alkalihalogenide im Zustand der Schmelze durch Fremdzusätze zu aktivieren, so daß diese Substanzen dann Leuchtfähigkeitseigenschaften erhalten. Es gibt für jedes Alkalihalogenid charakteristische Substanzen, die sich für dieses zur Aktivierung eignen. Für diese Substanzen charakterisiert Vortr. die verschiedenen Absorptions- und Emissionseigenschaften, über die er sowie Angehörige der Göttinger Schule mehrfach berichtet haben<sup>10)</sup>.

**R. Fricke**, Stuttgart: *Über Besonderheiten aktiver fester Stoffe, vor allem im Hinblick auf Leuchtphosphore*.

Nach einem Hinweis darauf, daß die Präparationsmethoden wirksamer anorganischer Leuchtphosphore das Vorhandensein von stabilen und instabilen Gitterstörungen in den betreffenden Kristallen erwarten lassen, wurden zunächst die verschiedenen Arten von Gitterstörungen geschildert, welche bisher röntgenographisch gefunden und definiert werden konnten<sup>11)</sup>. Das Wesen der Bestimmungsmethoden wurde kurz beschrieben<sup>12)</sup>. Anschließend wurden die energetischen und chemischen Auswirkungen einiger Gitterstörungsarten (einschließlich der Auswirkung besonders geringer Kristallgröße<sup>13)</sup>) an Hand praktisch durchuntersuchter Beispiele besprochen. Hier wurden vor allem behandelt die Veränderungen des Wärmehalts<sup>14)</sup> und die Verschiebungen heterogener Gleichgewichte<sup>15)</sup> sowie die Veränderungen des Verhältnisses der sauren zur basischen Dissoziationskonstanten amphoterer Stoffe<sup>16)</sup>. Nach einer Schilderung neuerer Befunde zur Frage der Mosaikblockgrenzen<sup>17)</sup> werden schließlich einige Folgerungen für die Untersuchung von Leuchtphosphoren auf Gitterstörungen gezogen.

**Berichtigung.**

**Zellwolle- und Kunstseidering G.m.b.H.**

1. In dem kürzlich erschienenen Bericht über die 3. Forschungstagung am 20. u. 21. Oktober 1941 in Weimar sind die Aussprachebemerkungen von Dr. Koch zum Vortrag Dr. Peukert auf S. 60, r. Spalte, Z. 7 v. u., teilweise unrichtig wiedergegeben. Sie sind durch folgende zu ersetzen:

<sup>9)</sup> Vgl. Fußn. 7 sowie Referate in dieser Ztschr. 48, 759/51 [1935], 50, 282, 714, 964 [1937].

<sup>10)</sup> R. Fricke, diese Ztschr. 53, 332 [1940].

<sup>11)</sup> R. Fricke, ebenda 54, 362 [1941].

<sup>12)</sup> R. Fricke, ebenda 53, 219 [1940]; R. Fricke u. G. Weibrecht, Z. elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 87 [1942].

<sup>13)</sup> R. Fricke, diese Ztschr. 51, 529 [1938]; R. Fricke mit H. Beifel sowie H. Keefer, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1568, 1573 [1939].

<sup>14)</sup> R. Fricke, diese Ztschr. 54, 361 [1941].