

45. Erich Tiede und Ernst Villain: Krystallochemische Untersuchungen auf dem Gebiet der Spinell-Luminophore: Das Mg_2TiO_4/Mn -System.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. Februar 1940.)

Durch die Arbeiten des einen von uns gemeinsam mit R. Piwonka¹⁾ und H. Lüders²⁾ sind die lumineszenzfähigen Aluminiumoxyde und ihre krystallochemischen Beziehungen zu den natürlichen und synthetischen Edelsteinen der Korund-Klasse systematisch untersucht und die obwaltenden Bedingungen aufgeklärt worden. In der älteren Literatur finden sich Angaben über die Lumineszenzfähigkeit anderer Aluminiumverbindungen, besonders auch solcher vom Spinelltypus³⁾. In neuerer Zeit ist in physikalischen Arbeiten der Lenardschen Schule, ausgehend von der bekannten Rubin-Lumineszenz durch R. Tomaschek und O. Deutschbein⁴⁾, die spektrale Emission des Chroms in Kristallen eingehend untersucht worden, wobei z. Tl. die früheren Ergebnisse von E. Tiede u. R. Piwonka mit herangezogen und völlig bestätigt wurden. O. Deutschbein beschreibt in diesem Zusammenhang auch die Lumineszenz des in Mg_2TiO_4 eingelagerten Chroms⁵⁾. Er weist auch darauf hin, daß V. M. Goldschmidt den Spinellcharakter von Mg_2TiO_4 zuerst erkannt habe⁶⁾. Diese physikalischen Arbeiten machen in erster Linie von den fast linienhaften Emissionsverhältnissen der Chrom-Phosphore vorteilhaften Gebrauch, da sonst nur die seltenen Erden und die Uranyl-salze ähnliche Bedingungen aufweisen. In krystallochemischer Hinsicht wird nach diesen Arbeiten festgestellt, daß Chrom nur dann leuchtfähig vom Grundmaterial aufgenommen wird, wenn es sich isomorph in dessen Gitter einlagert.

In vorliegender Experimentalarbeit haben wir nun festgestellt, daß Mangan imstande ist, im Mg_2TiO_4 bei UV-Bestrahlung eine starke rote Fluoreszenz zu erregen, wobei das Spinellgitter Vorbedingung ist. Wesentlich erscheint uns auch die unerwartete Tatsache, daß in dem neuen Luminophor die Manganemission fast so schmalbandig zu sein scheint, wie man es sonst bisher nur bei Chrom beobachtet hat. Das wirklich reine Mg_2TiO_4 wird im UV-Licht nicht erregt⁷⁾.

Vorversuche ergaben, daß die im Handel erhältlichen Ausgangsstoffe für die präparative Bearbeitung des Themas nicht den notwendigen Reinheitsgrad besaßen, der phosphoreszenzchemischen Ansprüchen genügt. So konnten wir in einem Titandioxyd noch Zinn, Kupfer, Eisen und Mangan nachweisen, obwohl es als „purissimum“ bezeichnet war⁸⁾. Das Magnesiumoxyd-Ausgangsmaterial war eher in ausreichendem Reinheitsgrad zu erhalten.

1) B. **64**, 2252 [1931].

2) B. **66**, 1681 [1933].

3) Vergl. Hdbch. d. Phys. Wien-Harms, Bd. 23, I, S. 441 [1928].

4) Physik. Ztschr. **33**, 874 [1932].

5) l. c. Anm.: Dtsch. Reichs-Pat. 590256 behandelt, wie auch das Franz. Pat. 749093, zwar auch Spinelle, erwähnt Titanat aber in einem andern Zusammenhang. E. Tiede.

6) Geochem. Verteilungsgesetze d. Elemente VII, 83 [1926].

7) Eine im Verlauf unserer Arbeit ausgelegte Patentanmeldung übersieht diese Tatsache offenbar.

8) Ein Präparat der Firma Schuchardt, Görlitz „ TiO_2 aus Tetrachlorid“ erwies sich als sehr rein und geeignet.

Bei unseren eigenen Präparationen benutzten wir die in unserm Laboratorium erprobten Methoden der Hochreinigung aller Ausgangsstoffe, Gefäße und Materialien⁹⁾. Die Bildung des Magnesiumtitanats erfolgte bei etwa 1200° in Bergkrystallschiffchen in einem Rohr aus Pythagoras-Masse in einem Silitstabofen¹⁰⁾.

Durch eine Arbeit von W. Jander und K. Bunde¹¹⁾ sind die thermischen Bildungsbedingungen in den MgO-TiO₂-Systemen gut bekannt, so daß wir mit Vorteil von dieser Arbeit Gebrauch machen konnten. Durch eigene röntgenoptische Versuche kontrollierten wir den Versuchsverlauf dauernd¹²⁾. (Vergl. hierzu die Abbild.)

Zur Reindarstellung der Titanoxyd-Komponente gaben wir 15 g reiner Handelsware TiO₂ in einer größeren Quarzschale in aus 175 g Kaliumbisulfat erschmolzenes Pyrosulfat und erhitzen vor dem Gebläse, bis eine klare Schmelze entstanden war. Das erkaltete und zerkleinerte Titansulfat wurde in sehr viel mit verd. Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst und von unaufgeschlossenen Resten dekantiert. Dann wurde 2 Stdn. in der Kälte H₂S eingeleitet und filtriert. Das Filtrat wurde in Portionen zur Hälfte eingedampft, das ausfallende TiO₂ abfiltriert und mit heißem, durch H₂SO₄ angesäuertem Wasser bis zur K⁻-Freiheit ausgewaschen. Der Rückstand wurde in einem Quarzriegel mit Deckel vor dem Meker-Brenner so lange erhitzt, bis die anhaftende Schwefelsäure verjagt war, dann gegliht, um etwas Kohle aus dem Filter zu verbrennen und nach dem Erkalten gepulvert. Es wurden dann 0.5 g des so gereinigten TiO₂ mit 0.5 g reinstem MgO gemischt und im Quarzschiffchen bei 1200° 30 Min. erhitzt. Das entstandene rein weiße Magnesiumtitanat zeigte bei der Anregung mit der Strahlung einer durch Schwarzglas (Nickeloxyd) gefilterten Quecksilberhochdrucklampe (365 m μ) keine Fluoreszenz. Bei dieser Präparation waren alle sonst benutzten Stoffe in früher beschriebener Weise nach den bei Atom-Gew.-Bestimmungen üblichen Methoden gereinigt worden.

Zur Auffindung geeigneter Aktivatoren wurde zunächst das nach V. M. Goldschmidt im Spinellgitter krystallisierende Magnesiumorthotitanat systematisch untersucht. Das fein gepulverte Titandioxyd wurde mit ebenso fein verteiltem Magnesiumoxyd im Verhältnis 2MgO-TiO₂ (80.6 Tle. MgO und 79.9 Tle. TiO₂) in einer mit Glasstopfen verschlossenen Pulverflasche längere Zeit geschüttelt und so gut durchgemischt. Zur genauen Dosierung der auf aktivierende Wirkungen (Phosphorogene) zu prüfenden Schwermetalle wurden Lösungen von bekanntem Gehalt hergestellt, in Tropfflaschen gefüllt, und aus dem Gewicht der Tropfen die in ihnen enthaltene Metallmenge berechnet. Das Oxydgemisch wurde in Portionen von je einem halben Gramm mit ungefähr 5 ccm Wasser in einem kleinen Becherglas aufgeschlämmt, mit der gewünschten Anzahl Tropfen der Metallsalzlösung versetzt und unter Umrühren auf dem Wasserbad getrocknet, zerdrückt und in einem offenen Quarz-

⁹⁾ Für alle Einzelheiten wird auf die im Ausbau befindliche Dissertation von E. Villain verwiesen. Teilergebnisse enthält die „Diplomarbeit“ gemäß der neuen „Diplomchemiker-Prüfungsordnung“.

¹⁰⁾ Der „UDO“-Ofen der Firma Uhlenborff, Berlin-Hohenschönhausen, bewährte sich ausgezeichnet.

¹¹⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **239**, 416 [1938].

¹²⁾ Für einführende Hilfe bei einigen Debye-Aufnahmen sind wir Hrn. Prof. Dr. Schleele sehr zu Dank verpflichtet.



Abbild. 1. Blauspinell, $\text{Al}_2(\text{MgO}_4)$, natürlich (Aufnahme von Prof. Schleede).



Abbild. 2. Titanspinell, $\text{Mg}_2(\text{TiO}_4)$, synthetisch bei 1100° , Mineralisator: KCl.



Abbild. 3. Titanspinell mit Mangan, Fluorophor, bei 1100° , Mineralisator: KCl.



Abbild. 4. Titanspinell mit Mangan, Fluorophor, bei 1200° , ohne Mineralisator.



Abbild. 5. Fluorophor Nr. 4 in Stickstoff bei 1200° 1 Stde. geglüht.



Abbild. 6. Normale Mischung 2MgO-TiO_2 mit Mangan bei 1000° 1 Stde. geglüht.
Noch kein Spinell und kein Fluorophor (Aufnahme von Prof. Schleede).

Die Aufnahmen wurden ohne Drehung der Lindemann-Röhrchen mit der Siemens-Krystalloflex Feinstrukturanlage gemacht. Kamera Dm.: 57.3 mm, Zeit 3 Stdn. bei 45 KV und 15 mA.

tiegel schwach geglüht. Die ungeglühte trockne Substanz gibt noch beim Einschleiben in den hochoverhitzten Ofen so viel Wasser ab, daß, um Verspritzen zu vermeiden, diese Vorbehandlung durchaus notwendig ist.

Auf diesem Präparationsweg wurde die Einwirkung der verschiedensten, in beliebiger Konzentration eingelagerten Metalle bzw. deren Oxyde, untersucht.

Es wurden untersucht Eisen, Mangan, Kupfer, Chrom, Silber, Nickel, Kobalt, Rhenium, Wismut, Gold, Zink, Zinn, Niob, Indium, Wolfram und Uran.

Alle Präparate wurden 20 Min. bei 1200⁰ geglüht und rasch an der Luft abgekühlt. Bei der Prüfung mit UV-Licht zeigte nur das mit Mangan aktivierte Produkt Lumineszenz. Das schon von O. Deutschbein beschriebene Chrom-enthaltende Magnesiumtitanat¹³⁾ zeigte nur in Kathodenstrahlen lebhaftere Effekte, das manganhaltige war hier nur relativ schwach erregbar.

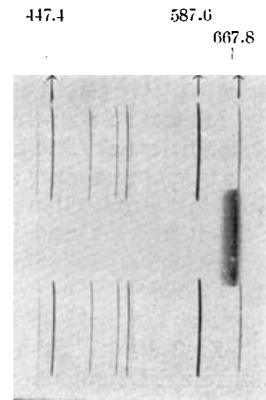
Die Ausgangs-Oxyde zeigten für sich mit Mangan aktiviert im UV-Licht keine Wirkung. Im Kathodenstrahl wird nur MgO-Mn erregt, wie schon früher beobachtet¹⁴⁾.

Die pro 1 g Magnesiumtitanat zugegebenen Mangankonzentrationen wurden zwischen 0.01—1.92 mg variiert, wobei bei etwa 0.50 mg Mn pro 1 g Titanat maximale Wirkung beobachtet wurde. Die bei niederen Mangankonzentrationen weiße Eigenfarbe des Titanats verschiebt sich allmählich über gelblich nach hellbraun. Auch bei 1.92 g Mn tritt noch deutliche rote Fluoreszenz auf.

Mangan wurde als Sulfat oder Acetat mit gleicher Wirkung in den Präparationsgang gegeben.

Die Dauer des Glühprozesses ist von untergeordneter Bedeutung, soweit man über 1200⁰ arbeitet. Bereits nach 5 Min. tritt schwache Aktivierung ein. Nach 20 Min. ist das Maximum erreicht und läßt sich auch durch längere bis zu 6 Stdn. ausgedehnte Glühdauer nicht mehr wesentlich verbessern.

Von größerem Einfluß ist die Abkühlungsgeschwindigkeit. Die Helligkeit der Fluoreszenz wird durch langsames Abkühlen im Ofen stark verbessert. Abschrecken eines 20 Min. geglühten Produktes in flüssiger Luft zerstörte die Lumineszenzfähigkeit fast völlig. Dieses Verhalten legt die Vermutung nahe, daß ähnlich den früher bei den Aluminiumoxyd-Chrom-(Rubin)-Phosphoren vorliegenden kristallochemischen Bedingungen Isomorphie bei langsamer Abkühlung leichter wirksam werden kann. Doch sollen hier weitere Untersuchungen vorgenommen werden. Festgestellt wurde aber, daß nur



Abbild. 7. Emission des Titanspinell-Mangan-Fluorophors zwischen Helium-Spektren.

Agfa Isopan ISS 90 Sek.
Spektrograph Dr. Carl Leiss.

¹³⁾ In dem Engl. Pat. 487520 v. 19. 2. 37 wird ausdrücklich die Lumineszenz des hochgereinigten metallfreien Magnesiumtitanates beansprucht; Chrom wird ohne Erwähnung der Arbeit von Deutschbein [1932] als vielleicht wirksam bezeichnet.

¹⁴⁾ Nach in der Staatsexamensarbeit von O. Berger (bei Tiede) beschriebenen Versuchen. Vergl. B. 72, 611 [1939].

das Orthotitanat Fluoreszenz zeigt; das im Verhältnis MgO/TiO_2 eingewogene Produkt zeigt ebenso, wie das im Verhältnis $\text{MgO } 2\text{TiO}_2$ vorliegende keine Aktivierung bei Einlagerung von Mangan. Die Debye-Diagramme erweisen auch das Vorliegen anderer Strukturen.

In einer sorgfältigen Studie hat Sven Holgerson¹⁵⁾ röntgenographische Untersuchungen an Spinellen normaler Zusammensetzung durchgeführt und auch die Anwendung von Mineralisatoren bei der Synthese beschrieben. In Anlehnung an diese Versuche haben wir ermittelt, daß Kaliumchlorid als Schmelzmittel auch bei Herstellung der neuen Luminophore gut brauchbar ist. Die anfallenden Krystalle sind dann auch mikroskopisch wohl ausgebildet. Es scheint aber, daß größere Krystalle schwächere Fluoreszenz ergeben.

Merkwürdig war die Beobachtung, daß Glühen im Stickstoff jede Lumineszenz der manganhaltigen Präparate vernichtet, ohne daß die Krystallstruktur nach den Röntgenbefunden geändert wird. Glühen in Sauerstoff führt dagegen zu den besten Präparaten, die überhaupt bisher erzielt werden konnten. Weitere Versuche sollen entscheiden, ob die Stickstoffwirkung an der Mangankomponente angreift und somit zur Aufklärung der Wertigkeitsstufe, in der der Aktivator sich befindet, beitragen kann. Daß die Lumineszenzeffekte empfindlicher arbeiten als die Röntgenaufnahmen ist ja bekannt¹⁶⁾. Zunächst ermittelten wir noch, daß die Stickstoffwirkung reversibel durch Glühen in Luft und besser in Sauerstoff wieder aufgehoben werden kann, wobei auch die Eigenfarbe des Präparates sich von grünlich-weiß nach gelblich-weiß ändert.

Die bekannte lumineszenzvernichtende Wirkung von Eisen und Nickel auf Zinksulfid-Phosphore und von Kupfer auf Zinksilicat- und Magnesiumwolframat-Luminophore¹⁷⁾ regte zu vergleichenden Versuchen am Magnesiumtitanat an. Erst relativ große Mengen¹⁸⁾ Eisen, Nickel und Kupfer vernichten die Fluoreszenz.

Bei dem neuen Fluorophor ist auch eine gewisse Druckzerstörung festzustellen, aber schwächer als bei den Sulfid-Phosphoren. Beim Erhitzen auf 900° bei 6 Stdn. Glühdauer tritt Regeneration ein.

Die mit unsern beschränkten Mitteln orientierend durchgeführten physikalischen Untersuchungen am mangan-aktivierten Magnesium-Titan-Spinell zeigten zunächst, daß nur Fluoreszenz ohne jedes Nachleuchten bei Erregung mit der Quecksilberhochdrucklampe bei Vorschaltung des Schwarzglasfilters auftritt. Die Farbe ist schön tiefrot und von großer Intensität. Das Maximum der Emission liegt bei etwa $655 \text{ m}\mu$. Die Erregungsverteilung liegt zwischen $310\text{--}400 \text{ m}\mu$. Maxima finden sich bei $318\text{--}340\text{--}385 \text{ m}\mu$.

Sehr eigenartig ist die schon erwähnte schmalbandige Emission, die an die besonders durch R. Tomaschek und O. Deutschbein⁴⁾ untersuchte Emission der Chrom-Phosphore, zu denen auch der Rubin gehört, erinnert. Auf der Abbild. findet sich die schmale, an den Seiten diffus überstrahlte Emission des Fluorophors. Natürlich müssen die physikalischen Untersuchungen noch mit feineren Hilfsmitteln erweitert und erhärtet werden.

¹⁵⁾ Röntgenographische Untersuchungen der Spinelle, Leipzig bei O. Harrassowitz [1927].

¹⁶⁾ Vergl. z. B. R. Tomaschek u. O. Deutschbein, Ann. Physik [5] **16**, 943 [1933].

¹⁷⁾ N. C. Beese, J. of the Opt. Soc. of Amer. Vol. **29**, July 1939.

¹⁸⁾ Etwa in 20-facher Menge des Aktivators.

Die Absorptionsbedingungen scheinen ganz andere, als die bei den Chrom-Phosphoren beobachteten, zu sein.

Der neue Fluorophor wird von -190° bis etwa $+30^{\circ}$ gleichmäßig durch-erregt. Bei $+100^{\circ}$ nimmt die Fluoreszenz deutlich ab und verschiebt sich in das violette Gebiet, um bei 250° völlig zu erlöschen.

Unsere Versuche werden in der angegebenen Richtung fortgesetzt. Es sollen auch Mischkrystallsysteme der Spinellgruppe zur Untersuchung mit herangezogen werden. Beim Ersatz des TiO_2 durch SnO_2 erhielten wir ein in grüner Farbe besonders durch Kathodenstrahlen erregbares Präparat. Die von V. M. Goldschmidt erwähnte, auch mineralogisch interessante, Mischkrystallbildung zwischen $Al_2(MgO_4)$ und Mg_2TiO_4 scheint auch für unser Thema der näheren Prüfung wert.

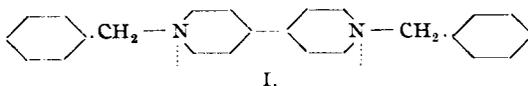
Für materielle Hilfe danken wir der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft.

46. Georg-Maria Schwab, Elly Schwab-Agallidis und Nino Agliardi: Einwirkung von freien Radikalen auf *p*-Wasserstoff. III. Mitteil.: Dipyridinium-Radikale.

[Aus der Abteil. für Anorgan., Physik u. Katalyt. Chemie d. Instituts für Chemie u. Landwirtschaft „Nikolaos Kanellopoulos“, Piräus.]

(Eingegangen am 8. Februar 1940.)

Nach einer von E. Müller auf Grund magnetischer Beobachtungen aufgestellten Regel¹⁾ treten freie Biradikale nur auf, wenn keine Möglichkeit zu Ausweichreaktionen, insbesondere zur Chinonisierung, besteht. Nun haben wir kürzlich²⁾ eine Ausnahme von dieser Regel gefunden, indem der Tschitschibabinsche Kohlenwasserstoff trotz seiner chinoiden Formulierbarkeit *p*-Wasserstoff gegenüber sich zu 10% als freies Biradikal verhält. Offenbar ist auch im Falle kompensierter Spins (Diamagnetismus) eine Umwandlung des *p*-Wasserstoffs möglich, wenn die beiden π -Elektronen der fraglichen freien Valenzen sich im Zeitmittel an räumlich weit getrennten Orten aufhalten³⁾. Da wir vermuten müssen, daß bei analog gebauten Stoffen allgemein ein Unterschied zwischen magnetischer und *p*-Wasserstoff-Methode hinsichtlich der Radikal-Definition bestehen kann, haben wir jetzt eine andere Substanz untersucht, die als Stütze der Müllerschen Regel diene, nämlich das NN'-Dibenzyl- $\gamma\gamma'$ -dipyridinium (I). Nach E. Müller und W. Wiesemann⁴⁾ ist dieser Stoff, der chinoid formulierbar ist, ebenfalls diamagnetisch.



¹⁾ E. Müller, Naturwiss. **34**, 553 [1937].

²⁾ G.-M. Schwab u. N. Agliardi, B. **73**, 95 [1940].

³⁾ Auf Anfrage hält auch Hr. E. Hückel einen solchen Vorgang für durchaus möglich.

⁴⁾ B. **69**, 2157 [1936].