

Über die Lumineszenzspektren wäßriger Thalliumsalzlösungen ohne und mit Zusatz von Alkalihalogenid

Von P. BRAUER und D. PELTE

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 17 a, 875—883 [1962]; eingegangen am 24. Juli 1962)

Es werden die Emissionsspektren von wäßrigen TlCl -Lösungen ohne und mit Zusatz von Alkalihalogenid bis zu Sättigungskonzentrationen sowie die Emissionsspektren von TlBr - und Tl_2SO_4 -Lösungen untersucht. Gefunden wurde jeweils eine breite Bande, deren Maximum von der Zusammensetzung der Lösung und dem Spektrum der erregenden Lichtquelle abhängt. Es wird gezeigt, daß sich diese verschiedenen Spektren verstehen lassen als Überlagerung dreier symmetrischer Einzelbanden, von denen je eine gelöstem Tl^+ , TlCl und TlCl_2^- zuzuordnen ist, deren Maxima bei 3680 Å, 3950 Å, 4400 Å liegen und deren Halbwertsbreiten 5300 cm^{-1} , 4950 cm^{-1} , 4750 cm^{-1} betragen. — Analoge Verhältnisse scheinen bei TlBr -Alkalibromidlösungen vorzuliegen, doch gelang hier noch nicht die Zuordnung bestimmter Banden zu bestimmten Komplexen.

Ebenso wie die mit Tl aktivierte Alkalihalogenidkristalle zeigen auch wäßrige Alkalihalogenidlösungen, die mit Tl -Halogenid versetzt sind, Lumineszenz im sichtbaren Spektralbereich¹. Die zusammen mit der Lumineszenz auftretenden, im UV gelegenen Absorptionsbanden der Lösungen wurden eingehend von FROMHERZ und LIH² untersucht. Diese Autoren fanden, daß das hydratisierte Tl^+ -Ion eine ausgeprägte Absorptionsbande mit einem Maximum bei 2140 Å besitzt, die sich bei Anwesenheit von Alkalihalogenid in der Lösung mit wachsender Konzentration des Alkalihalogenids nach längeren Wellen hin verschiebt. Für eine mit TlCl versetzte gesättigte KCl -Lösung lag das Maximum der Absorption bei 2402 Å, hatte sich also um 262 Å gegenüber dem Absorptionsmaximum einer TlCl -Lösung verschoben. FROMHERZ und LIH erklärten diese Verschiebung als Folge neu auftretender Absorptionsbanden von Tl-Cl -Komplexen (z. B. TlCl_3^{--}), die bei vermehrtem Angebot von Cl^- -Ionen in der Lösung entstehen. Leider erlaubten ihre Messungen nicht, die Zusammensetzung dieser Komplexe zu bestimmen. Erst Hu und Scott³ ebenso wie NILSSON⁴ gelang es, die Komplexe zu identifizieren. Demnach bilden Tl^+ -Ionen in wäßriger Lösung bei Anwesenheit von Cl^- -Ionen undissoziiertes TlCl und TlCl_2^- -Komplexe, deren Verhältnis zueinander mit steigender Cl^- -Ionen-Konzentration zugunsten der Verbindung mit größerem Cl-Anteil zunimmt. Bei sehr starkem Cl^- -Ionen-Angebot scheinen auch noch TlCl_3^{--} -Komplexe aufzutreten. Durch eine Analyse der in wäßriger

KCl-TlCl -Lösung gemessenen Absorption konnten Hu und Scott⁵ jedem der drei aktiven Zentren Tl^+ , TlCl , TlCl_2^- eine Absorptionsbande fester spektraler Lage zuordnen, deren Intensität von der Konzentration des betreffenden Komplexes abhängig ist. Durch Änderung des Konzentrationsverhältnisses wird demnach eine Verschiebung der integralen Absorptionsbande der Lösung vorgetäuscht.

Die Emissionsspektren von wäßrigen, mit TlCl versetzten KCl -Lösungen wurden von PRINGSHEIM und VOGELS¹ untersucht. Ganz analog zur Absorption zeigte sich auch bei der Emission eine Bandenverschiebung nach längeren Wellen bei verstärktem Cl^- -Ionen-Angebot. Es liegt nahe, danach zu fragen, ob nicht auch hier die Verschiebung der integralen Lumineszenzbande durch Überlagerung von Emissionsbanden, die für die einzelnen Komplexe charakteristisch sind, vorgetäuscht wird. Diese Frage untersuchen wir in der vorliegenden Arbeit. Dazu war es nötig, die Emissionsspektren von Lösungen zu vermessen, über deren Gehalt an definierten Tl -Halogen-Komplexen wir Aussagen machen konnten.

Diese Aufgabe erschien uns auch deswegen lohnend, weil schon FROMHERZ⁶ gefunden hatte, daß die Absorptionsspektren der Tl -aktivierten Alkalihalogenidkristalle mit den Absorptionsspektren der entsprechenden wäßrigen Lösungen gut übereinstimmen. So sollte es eventuell möglich sein, durch Messungen an den Tl -Halogen-Komplexen in Alkalihalogenidlösungen auch zur Aufhellung der Identität der Leuchtzentren in Tl -aktivierten Alkalihalo-

¹ P. PRINGSHEIM u. H. VOGELS, Physica 7, 225 [1940].

² H. FROMHERZ u. K. H. LIH, Z. Phys. Chem. A 153, 321 [1931].

³ K. H. HU u. A. B. SCOTT, J. Amer. Chem. Soc. 77, 1380 [1955].

⁴ R. O. NILSSON, Ark. Kemi 10, 363 [1957].

⁵ K. H. HU u. A. B. SCOTT, J. Chem. Phys. 23, 1830 [1955].

⁶ H. FROMHERZ, Z. Phys. 68, 233 [1931].



genidkristallen beizutragen. Hat man doch in den Tl-Halogen-Komplexen in wässriger Lösung Lumineszenzzentren in der Hand, deren Struktur man in definierter Weise ändern kann.

Experimentelles

Wir untersuchten die Emissionsspektren folgender wässriger Lösungen (Angaben in molaren Konzentrationen):

5,1-mol. NaCl – $1,7 \cdot 10^{-3}$ -mol. TlCl,
 6,6-mol. NH₄Cl – $1,8 \cdot 10^{-3}$ -mol. TlCl,
 3,9-mol. KCl – $2,3 \cdot 10^{-3}$ -mol. TlCl,
 0,46-mol. KCl – $2,1 \cdot 10^{-3}$ -mol. TlCl,
 0,049-mol. KCl – $2,8 \cdot 10^{-3}$ -mol. TlCl,
 0,049-mol. KCl – $5,6 \cdot 10^{-3}$ -mol. TlCl,
 $13,4 \cdot 10^{-3}$ -mol. TlCl,
 $6,7 \cdot 10^{-3}$ -mol. TlCl,
 $1,9 \cdot 10^{-3}$ -mol. TlCl,
 $1,7 \cdot 10^{-3}$ -mol. TlBr,
 $2,2 \cdot 10^{-3}$ -mol. Tl₂SO₄.

Die in zweimal destilliertem Wasser gelösten Salze waren die jeweils reinsten Präparate der Fa. Merck, Darmstadt, oder wurden aus solchen von uns hergestellt, wie Tl₂SO₄ aus Tl₂CO₃ und H₂SO₄ p. a., eines der Präparate TlCl aus Tl₂CO₃ und HCl p. a. und TlBr aus TlNO₃ und NH₄Br.

Zur Aufnahme der Emissionsspektren befanden sich die Lösungen in einer Glasküvette von 150 mm × 40 mm × 40 mm, deren eine Längs- und Stirnseite aus Quarzglas bester Qualität (SUPRASIL von Heraeus, Hanau)

bestand. Jede Lösung regten wir auf drei verschiedene Weisen an:

1. mit einer Wasserstofflampe (HANOVIA 471 A-32),
2. mit einer Quecksilberniederdrucklampe (HNS 12, Osram) ohne Filter, oder
3. mit der gleichen Lampe, aber mit einem Filter (UG 5, 2 mm, Schott und Gen.), das das anregende Licht in dem UV-Bereich unterhalb 2500 Å stark schwächte.

Sowohl Küvette wie Lampe befanden sich auf einem Schlitten, der es erlaubte, die Küvette nach dem Austauschen der Lösungen wieder in die gleiche, wohldefinierte Stellung zum Eintrittsspalt zu bringen. Dies ermöglichte uns, den Untergrund, der von der Lampe und der Fluoreszenz des Glases der Küvette herrührte, genau zu bestimmen und von den gemessenen Emissionsspektren abzuziehen. Wir bestimmten diesen Untergrund, indem wir die Emission der reinen Grundlösung ohne Tl maßen. Wie wir feststellten, zeigten die KCl-Lösungen keine meßbare Eigenfluoreszenz; denn als wir die KCl-Lösung gegen doppelt destilliertes Wasser austauschten, ergab sich das gleiche Spektrum. Das Fluoreszenzlicht wurde in einem lichtstarken Quarzspektrographen (Hilger u. Watts, London; E 518/9), den wir mit einer Photomultiplier-Kassette versehen hatten, zerlegt. Die Photoströme des Multipliers (RCA 1 P 28) wurden mit einem Lichtmarkengalvanometer (Hartmann u. Braun HLM 10) gemessen. Da die leuchtende Quecksilbersäule der HNS 12 150 mm lang ist, war bei der Anregung nach der 2. und 3. Art die lumineszierende Schicht 150 mm × 40 mm groß (die Tiefe der Schicht richtet sich stark nach der Konzentration des Alkalichlorids in der Lösung). Das hatte eine

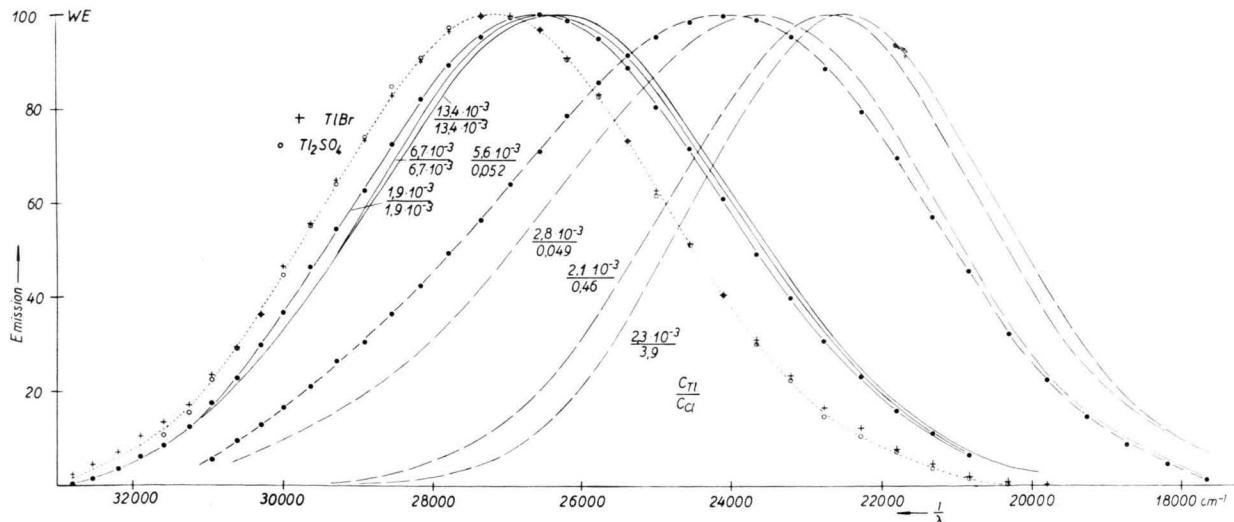


Abb. 1. Emissionsspektren von KCl-TlCl-Lösungen (— — —), TlCl-Lösungen (—) und Tl-Lösungen ohne Cl⁻-Ionen (· · · · ·). Anregung: HANOVIA-Wasserstofflampe.

⁷ Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Meßpunkte nur jeweils bei einzelnen Kurven eingetragen.

derart starke Lumineszenzintensität zur Folge, daß wir besonders bei hohen Cl^- -Ionen-Konzentrationen mit kleinsten Spaltweiten des Spektrometers arbeiten konnten (Eintrittsspalt 0,05 mm, Austrittsspalt 0,06 mm). Das Spektrometer mit dem Multiplier war mit Hilfe eines UV-Normals (Osram) und einer Wolframlampe (Osram, WI 17) in seiner spektralen Empfindlichkeit geeicht. In dieser Eichung ist bereits mit berücksichtigt die scheinbare Verbreiterung des Eintrittsspaltes (gemessen in Wellenlängen), die durch die Dispersion des Quarzes verursacht wird. Im folgenden wird nur noch

von in dieser Weise korrigierten und reduzierten Resultaten gesprochen. Alle Lösungen wurden mindestens zweimal gemessen, wobei sich eine befriedigende Reproduzierbarkeit ergab.

Ergebnisse

In den Abbildungen 1 bis 4 sind die gemessenen Emissionsspektren für verschiedene Lösungen bei verschiedener Anregung aufgetragen⁷.

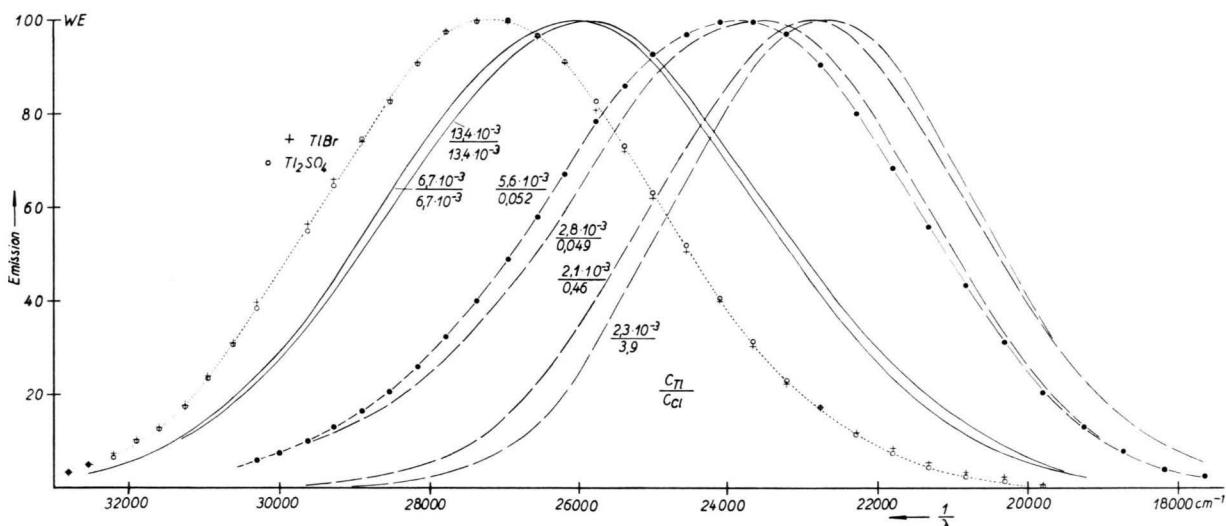


Abb. 2. Siehe Unterschrift zu Abb. 1. Anregung: HNS 12.

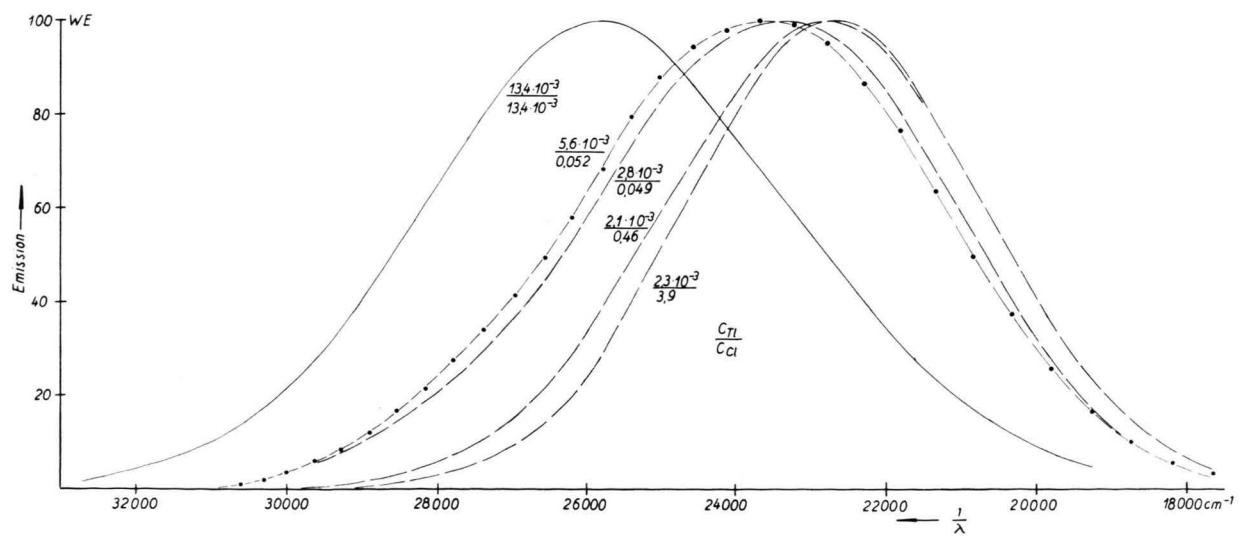


Abb. 3. Siehe Unterschrift zu Abb. 1. Anregung: HNS 12 + UG 5.

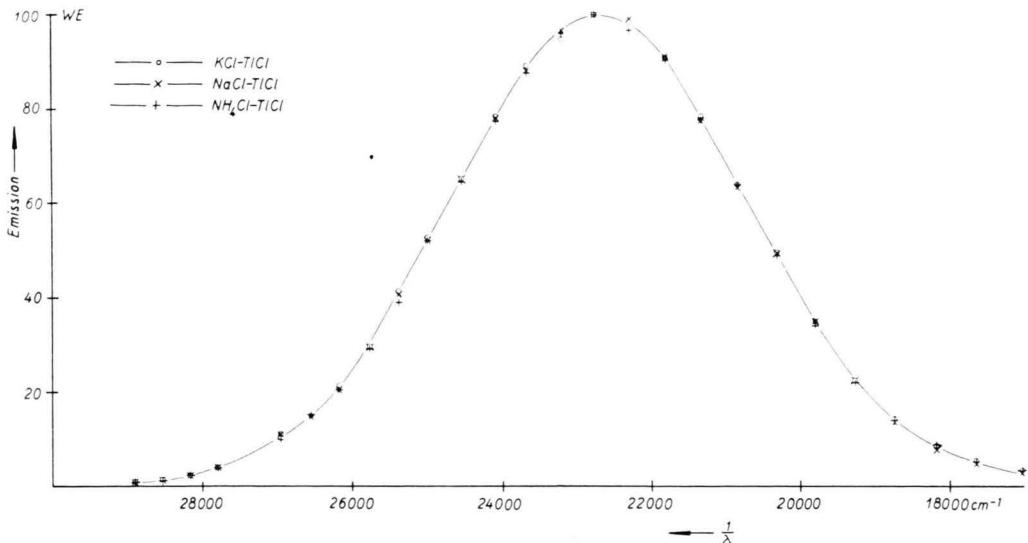


Abb. 4. Emissionsspektren von gesättigten $TlCl$ -Alkalichlorid-Lösungen bei Veränderung des Kations.
Anregung: HNS 12 + UG 5.

A. $TlCl-KCl$ -Lösungen unterschiedlicher Zusammensetzung

Man erkennt aus den Abb. 1 bis 3, daß sich mit abnehmender Cl^- -Ionen-Konzentration das Maximum der Emission nach kürzeren Wellen hin verschiebt und daß sich die gemessenen Banden verbreitern. Zu bemerken ist, daß die Verschiebung und Verbreiterung von der Art der Anregung abhängt. Und zwar nimmt der Grad der Verschiebung in der Reihenfolge HNS 12 + UG 5, HNS 12, HANOVIA zu. Dies hängt damit zusammen, daß der Anteil der von den Lampen ausgesandten Strahlung im Bereich $2000 \text{ \AA} - 2500 \text{ \AA}$ an der Gesamtstrahlung in gleicher Reihenfolge zunimmt. Die Emissionsbanden der gesättigten $KCl-TlCl$ -Lösung stimmen bei der Anregung mit der HNS 12 und der mit der HNS 12 + UG 5 praktisch überein. Dagegen ist die Emission der gleichen Lösung bei Anregung mit der HANOVIA etwas nach längeren Wellen hin verschoben (um etwa 250 cm^{-1}).

B. Lösungen, die mit $TlCl$ und Alkalichlorid gesättigt sind

Die Abb. 4 zeigt, daß eine Änderung der Alkaliionen keinen Einfluß auf die Lage und Form der Emissionsbande einer gesättigten $TlCl$ -Alkalichloridlösung hat. Die Banden liegen übereinander und sind zur Wellenlänge des Bandenmaximums symmetrisch (Anregung mit der HNS 12 + UG 5).

C. Tl -Lösungen ohne Alkalichlorid

Bei der Tl_2SO_4 - und der $TlBr$ -Lösung sind die gemessenen Emissionsspektren unabhängig davon, ob mit der HANOVIA oder mit der HNS 12 erregt wird (Abb. 1 und 2). Auch hier sind die Banden bis auf ihren unteren Teil symmetrisch (die Emission dieser Lösungen bei Anregung mit der HNS 12 + UG 5 war derart schwach, daß eine Trennung vom Untergrund nicht mehr sauber durchzuführen war). Dagegen leuchtete eine $TlCl$ -Lösung, schon mit dem Auge erkennbar, deutlich anders als die Tl_2SO_4 - bzw. $TlBr$ -Lösung. Wie die Abb. 1 bis 3 zeigen, ist die Emission der $TlCl$ -Lösung gegenüber der Emission der $TlBr$ - bzw. Tl_2SO_4 -Lösung nach längeren Wellen hin verschoben, und zwar hängt diese Verschiebung von der Anregungsart ab. Eine Verdünnung der $TlCl$ -Lösung auf 50% bzw. 14% der Konzentration der ursprünglichen Lösung verschiebt die Emission etwas nach kürzeren Wellen. Um ganz sicher zu gehen, daß der Unterschied in den Emissionsspektren der $TlCl$ - und $TlBr$ -Lösung nicht auf Verunreinigungen des $TlCl$ zurückzuführen ist, untersuchten wir Lösungen von selbst hergestelltem $TlCl$ und zwei verschiedenen $TlCl$ -Präparaten der Firma Merck, Darmstadt. In allen Fällen stimmten die Emissionsspektren gut überein.

Wir wollen die Punkte, die wir hauptsächlich zur Analyse der Spektren benutzt haben, noch einmal hervorheben:

1. Mit fallender Cl^- -Ionen-Konzentration in den Lösungen verschieben sich die Maxima der Emission nach kürzeren Wellen und verbreitern sich die Emissionsspektren.

2. Die Lage und Form der Emission von gesättigten Alkalichlorid-Tl-Lösungen verändern sich nicht beim Austausch der Alkaliionen. Die gemessenen Banden sind symmetrisch (Anregung mit HNS 12 + UG 5).

3. Die Ti_2SO_4^- - und TiBr -Lösung haben das gleiche Emissionsspektrum bei Anregung mit der HANOVIA bzw. der HNS 12, und diese Emissionsbande ist symmetrisch.

4. Die Lumineszenz der Ti_2SO_4^- - bzw. TiBr -Lösung verschwindet fast vollständig, wenn man zwischen die Lösung und die HNS 12 ein UG 5-Filter schiebt.

Diskussion

Nach Hu und Scott⁵ sind in den Lösungen verschiedene Tl-Komplexe vorhanden, und es ist anzunehmen, daß das beobachtete Spektrum eine Überlagerung der Spektren dieser Komplexe darstellt. Man kann aber fragen, ob unter den beobachteten Spektren nicht solche sind, die als Spektrum nur eines Komplexes anzusprechen sind, sei es, daß dieser praktisch allein vorhanden, sei es, daß er allein anregbar ist. So meinen wir einmal, daß die gemessene Emissionsbande der Ti_2SO_4^- - bzw. TiBr -Lösung dem hydratisierten Tl^+ -Ion zuzuschreiben ist, und zwar aus zwei Gründen: Erstens ist die Emission unabhängig von der Anregungsart, was darauf schließen läßt, daß es sich nur um ein Leuchtzentrum handelt. Zweitens spielen die Anionen für die Lage und Form der Emissionsbande keine Rolle.

Ebenso glauben wir, daß die Emissionsbande der gesättigten Alkalichlorid-TlCl-Lösungen überwiegend dem TiCl_2^- -Komplex aus folgenden Gründen zuzuordnen ist: Erstens ist die Lage und Form der Emissionsspektren dieser Lösungen bei der Anregung mit der HNS 12 und der Anregung mit der HNS 12 + UG 5 die gleiche. Daraus schließen wir, daß zum gemessenen Emissionspektrum die Tl^+ - bzw. TiCl -Zentren, deren Absorption unterhalb von 2500 Å liegt, nur einen verschwindend kleinen Beitrag liefern können. Zweitens ändern sich die Emissionsspektren nicht, wenn man die Alkalikomponente der Lösungen variiert. Rührte die gemessene Emission auch noch von Zentren mit höherem Cl-Anteil her (z. B. TiCl_3^{--}), so sollte die Lage der

Emissionsmaxima verschieden sein, da der Anteil, in dem diese Zentren in den drei gesättigten Alkalichlorid-TlCl-Lösungen vorhanden sind, verschieden sein sollte. (In der Arbeit von Hu und Scott³ wurden überhaupt nur in gesättigter KCl-TlCl-Lösung TiCl_3^{--} -Komplexe vermutet, während in NH_4Cl -TlCl- bzw. NaCl -TlCl-Lösung auch bei Sättigung scheinbar keine TiCl_3^{--} -Zentren vorhanden sind.) Die Verschiebung des Emissionsmaximums der gesättigten KCl-TlCl-Lösung bei Anregung mit der HANOVIA scheint demnach durch die Lumineszenz der TiCl_3^{--} -Zentren hervorgerufen zu sein. Scheinbar werden diese Zentren jedoch mit der HNS 12 bzw. der HNS 12 + UG 5 nur äußerst schwach angeregt. Die Erklärung wird vielleicht dadurch geliefert, daß die HNS 12 fast 80% ihrer Strahlungsleistung mit der Hg-Linie 2537 Å aussendet, die nach Hu und Scott⁵ genau in das Absorptionsgebiet der TiCl_2^- -Zentren fällt. Von den TiCl_3^{--} -Zentren müßte diese Linie dann nur noch sehr schwach absorbiert werden.

Versucht man nun, irgendeines der gemessenen Spektren aus den beiden Banden, der Tl^+ -Bande und der TiCl_2^- -Bande, additiv zusammenzusetzen, wobei man deren Intensitätsverhältnis als anzupassende Konstante behandelt, so gelingt dies nicht. Man kann aber versuchen, ob man durch Hinzunahme einer weiteren Bande zum Ziel kommt. Die Existenz einer weiteren Bande anzunehmen, liegt nahe, da ja doch neben Tl^+ und TiCl_2^- auch immer TlCl in den Lösungen anwesend ist. Diese Bande versuchten wir auf folgende Weise zu finden. Mit der Kombination HNS 12 + UG 5 werden, wie wir vorher festgestellt hatten, die Tl^+ -Zentren fast gar nicht angeregt. Wir schlossen daher, daß für die Verschiebung der Emission der 0,049-mol. KCl – $5,6 \cdot 10^{-3}$ -mol. TlCl-Lösung bei der Anregung mit der HNS 12 + UG 5 gegenüber der Emission gesättigter KCl-TlCl-Lösung (bei der gleichen Anregung) nicht das Tl^+ -Zentrum verantwortlich sein kann, sondern allein das TiCl -Zentrum. Dann forderten wir für die Emissionsbande des TiCl -Zentrums ebenfalls Symmetrie zur Wellenlänge des Emissionsmaximums (mit eventueller Ausnahme des unteren Teils der Bande), weil wir die gleiche Eigenschaft schon für die Emissionsbanden der Tl^+ - bzw. TiCl_2^- -Zentren festgestellt hatten. Wir zogen also von der gemessenen Emission der 0,049-mol. KCl – $5,6 \cdot 10^{-3}$ -mol. TlCl-Lösung die Emissionsbande des TiCl_2^- -Komplexes in verschiedener Stärke ab. Das Ergebnis ist in Abb. 5 zu sehen. Man erkennt, daß nur eine der so erhal-

tenen Banden die Eigenschaft hat, symmetrisch zu sein. Wir nehmen daher an, daß diese Bande dem TiCl -Zentrum zuzuschreiben ist. In Abb. 6 sind die so gefundenen drei Emissionsbanden für das Ti^+ ,

TiCl - und TiCl_2^- -Zentrum, auf gleiche Höhe normiert, aufgezeichnet.

Wenn das richtig ist, so sollte sich die TiCl -Bande auch durch Analyse der Spektren der alkalihalo-

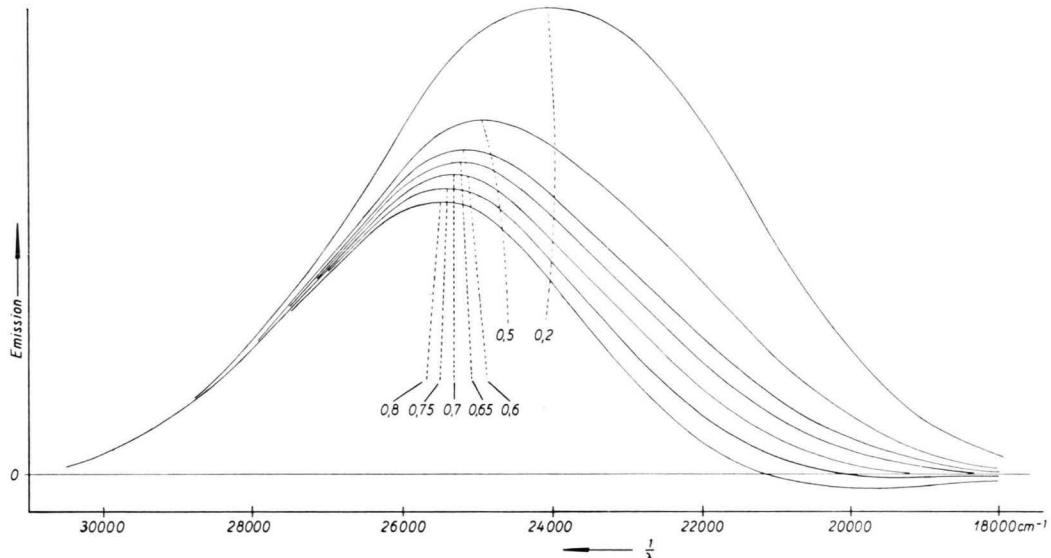


Abb. 5. Mögliche Emissionsbanden des TiCl -Zentrums, ermittelt aus der $0,049\text{-mol. KCl} - 5,6 \cdot 10^{-3}\text{-mol. TiCl}$ -Lösung. Die Zahlen an den Mittellinien geben an, mit welchem Faktor wir die Emissionsbande des TiCl_2^- -Zentrums von Abb. 6 multipliziert und dann vom Emissionspektrum der oben genannten Lösung abgezogen haben. Die gestrichelten Mittellinien ergeben sich, wenn man von zwei Stellen gleicher Emissionsintensität einer bestimmten Bande das arithmetische Mittel bildet.

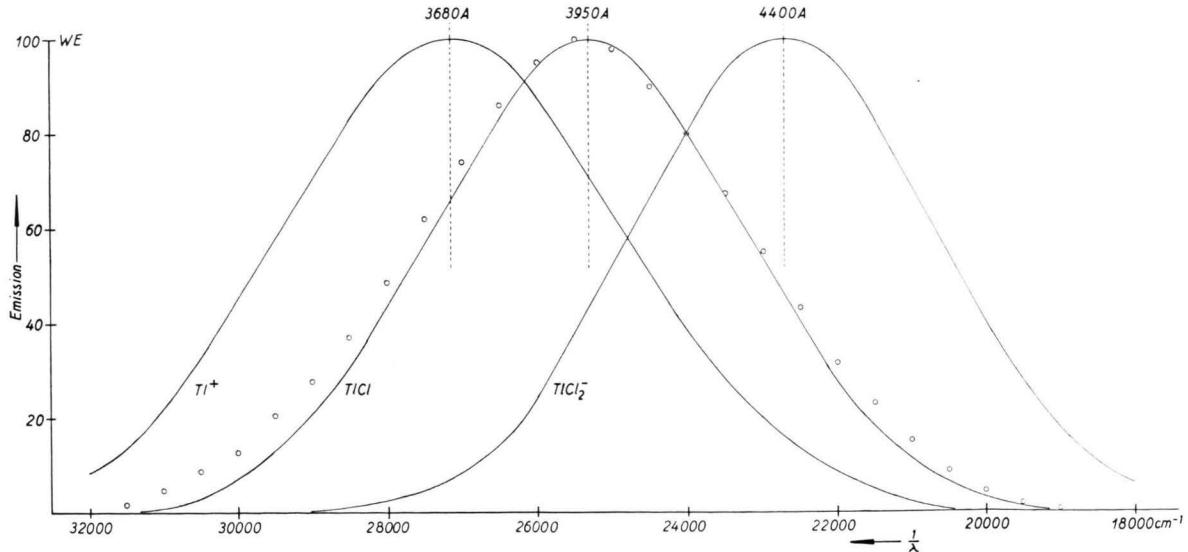


Abb. 6. Emissionsbanden der drei Lumineszenzzentren Ti^+ , TiCl und TiCl_2^- . TiCl -Bande: ausgezogene Kurve aus einer mit KCl versetzten TiCl -Lösung bestimmt; Kreise aus einer KCl -freien TiCl -Lösung errechnet.

genid-freien TiCl -Lösungen erhalten lassen. Wie nämlich ONSAGER⁸ festgestellt hat, dissoziiert das TiCl in wässriger Lösung nicht vollständig in Ti^+ - und Cl^- -Ionen, sondern in der TiCl -Lösung befindet sich immer noch ein Rest undissozierten TiCl . Man kann sich daher die Emissionsspektren der TiCl -Lösungen entstanden denken durch Überlagerung der Emissionsbanden der Ti^+ - und der TiCl -Zentren. Wir haben deshalb auch von dem Emissionsspektrum der gesättigten TiCl -Lösung die Emissionsbande des Ti^+ -Zentrums in verschiedener Stärke abgezogen. Von den Banden, die wir so erhielten, ist auch hier nur eine symmetrisch zur Wellenlänge des Emissionsmaximums (in Abb. 6 sind die errechneten Punkte dieser Bande als Kreise mit eingezzeichnet). Diese (symmetrische) Bande ist nach unseren Überlegungen demnach dem TiCl -Zentrum zuzuschreiben. Vergleicht man die beiden, auf verschiedene Weise gewonnenen Emissionsbanden des TiCl , so ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung.

Immerhin ist die Abweichung merklich. Wir möchten sie darauf zurückführen, daß in der gesättigten TiCl -Lösung auch noch TiCl_2^- -Zentren vorhanden sind. Denn bei der Anregung mit der HNS

12 + UG 5 führt das beschriebene Verfahren zu noch größeren Abweichungen, wobei man daran zu denken hat, daß die Emission dieser Lampe überwiegend im Absorptionsbereich der TiCl_2^- -Zentren liegt.

Zur Kontrolle versuchten wir schließlich, die Emissionsspektren der verschiedenen Lösungen mit Hilfe der Emissionsbanden der drei Zentren Ti^+ , TiCl und TiCl_2^- darzustellen. Dazu addierten wir die in Abb. 6 auf gleiches Maximum normierten Banden in bestimmten Verhältnissen $a : b : c$ (Anteil der TiCl_2^- -Emission : Anteil der TiCl -Emission : Anteil der Ti^+ -Emission = $a : b : c$), und bestimmten die Größen a , b und c so, daß die so errechneten Emissionsspektren möglichst gut mit den gemessenen Emissionen übereinstimmen. In Abb. 7 sind einige Beispiele der errechneten Banden mit den gemessenen Banden aufgetragen. Wie aus dieser Abbildung zu erkennen ist, und wie bereits im vorigen Absatz erwähnt wurde, läßt sich das Emissionsspektrum (Anregung HNS 12 + UG 5) einer gesättigten TiCl -Lösung nicht darstellen, wenn man davon ausgeht, daß in dieser Lösung nur Ti^+ - und TiCl -Zentren vorhanden sind. Die großen Abweichungen bei längeren Wellen lassen darauf schlie-

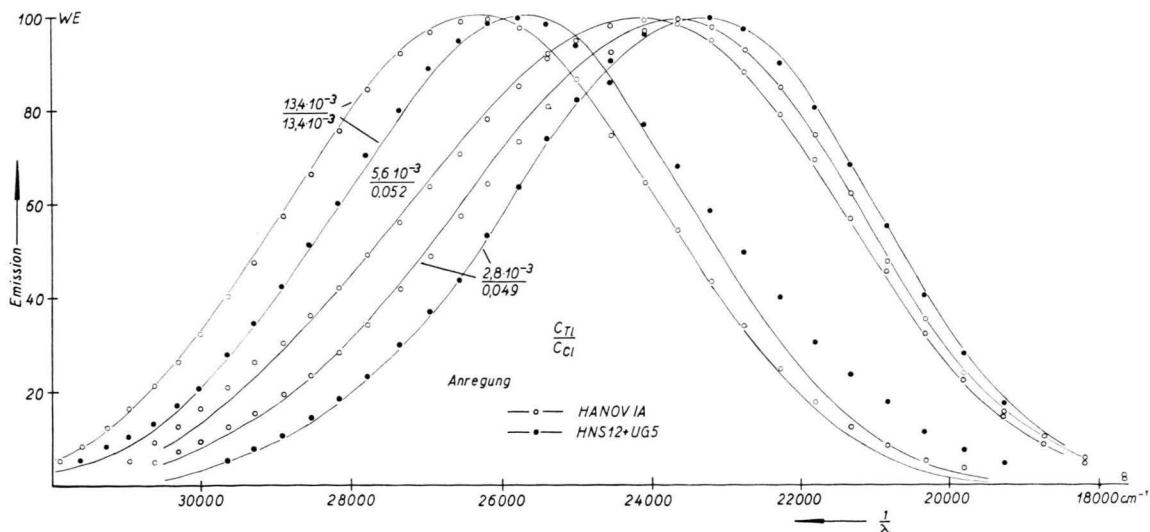


Abb. 7. Meßpunkte von Emissionsspektren verschiedener $\text{KCl}-\text{TiCl}$ -Lösungen mit den dazu gehörigen errechneten Emissionsspektren. Die Werte der im Text definierten Größen a , b und c sind:

Anregung HANOVIA

$$c_{\text{Ti}}/c_{\text{Cl}} = 13,4 \cdot 10^{-3} / 13,4 \cdot 10^{-3}:$$

$$a=0; \quad b=0,46; \quad c=0,66;$$

$$c_{\text{Ti}}/c_{\text{Cl}} = 5,6 \cdot 10^{-3} / 0,056:$$

$$a=0,54; \quad b=0,61; \quad c=0,18;$$

$$c_{\text{Ti}}/c_{\text{Cl}} = 2,8 \cdot 10^{-3} / 0,049:$$

$$a=0,65; \quad b=0,55; \quad c=0,07;$$

Anregung HNS 12+UG 5

$$c_{\text{Ti}}/c_{\text{Cl}} = 13,4 \cdot 10^{-3} / 13,4 \cdot 10^{-3}:$$

$$a=0; \quad b=0,75; \quad c=0,34;$$

$$c_{\text{Ti}}/c_{\text{Cl}} = 2,8 \cdot 10^{-3} / 0,049:$$

$$a=0,78; \quad b=0,42; \quad c=0.$$

⁸ L. ONSAGER, Phys. Z. **28**, 291 [1927].

ßen, daß auch noch TiCl_2^- -Komplexe in dieser Lösung anwesend sind.

Für die Richtigkeit unserer Ergebnisse spricht auch folgende Überlegung: Bildet man für zwei verschiedene Lösungen 1 und 2 bei gleicher Anregungsart die Verhältnisse

$$a_1/a_2, \quad b_1/b_2, \quad c_1/c_2,$$

so heben sich in diesen Verhältnissen gerade die von der Anregungsart abhängigen Größen heraus. Die entsprechenden Verhältnisse für die gleichen Lösungen, aber für eine andere Anregungsart, lauten

$$a'_1/a'_2, \quad b'_1/b'_2, \quad c'_1/c'_2.$$

Nun wird man nicht erwarten können, daß

$$a_1/a_2 = a'_1/a'_2, \quad b_1/b_2 = b'_1/b'_2, \quad c_1/c_2 = c'_1/c'_2$$

ist, da die Emissionsspektren ja doch willkürlich normiert wurden, aber es sollte

$$V = (a_1/a_2)/(b_1/b_2) = (a'_1/a'_2)/(b'_1/b'_2)$$

konstant sein. Wir haben alle möglichen Verhältnisse dieser Art gebildet, und im Rahmen der Meßgenauigkeit gute Übereinstimmung mit der obigen Beziehung gefunden, z. B.:

Lösung 1: $0,049\text{-mol. KCl} - 5,6 \cdot 10^{-3}\text{-mol. TiCl}$,
Lösung 2: $0,049\text{-mol. KCl} - 2,8 \cdot 10^{-3}\text{-mol. TiCl}$,

Anregung: HNS 12 + UG 5

$$a_1/a_2 = 0,70/0,78 = 0,897;$$

$$b_1/b_2 = 0,53/0,42 = 1,261;$$

$$V = 0,71 \pm 0,05;$$

Anregung: HNS 12

$$a'_1/a'_2 = 0,61/0,71 = 0,859;$$

$$b'_1/b'_2 = 0,61/0,51 = 1,196;$$

$$V = 0,72 \pm 0,05;$$

Anregung: HANOVIA

$$a''_1/a''_2 = 0,54/0,65 = 0,818;$$

$$b''_1/b''_2 = 0,61/0,55 = 1,110;$$

$$V = 0,75 \pm 0,05.$$

Der angegebene Fehler von V folgt aus dem geschätzten Fehler, der bei der graphischen Analyse auftritt; man kann die a und b bis auf etwa $\pm 0,01$ bestimmen.

Anhang:

Lumineszenz von TiBr -Alkalibromid-Lösungen

Auch wäßrige TiBr -Alkalibromid-Lösungen lumineszieren bei optischer Anregung. (Das Emissionsmaximum einer gesättigten KBr-TiBr -Lösung liegt bei etwa 4800 Å.) Die Emissionsspektren dieser Lösungen verschieben sich bei Erniedrigung der Br^- -Ionen-Konzentration ebenfalls nach kürzeren Wellen. Die Erklärung für diese Verschiebung scheint die gleiche zu sein wie die für die TiCl -Alkalichlorid-Lösungen: Ti bildet in wäßriger Lösung auch mit Br^- -Ionen Komplexe, deren Gleichgewicht untereinander variiert werden kann, wenn man die Br^- -Ionen-Konzentration ändert. Nilsson³ konnte mit Hilfe von Löslichkeitsmessungen von TiBr in KBr -Lösungen zeigen, daß mindestens vier verschiedene Komplexe vorhanden sein müssen, nämlich Ti^+ , TiBr , TiBr_2^- und TiBr_3^{--} . Unser Versuch jedoch, die oben beschriebenen Methoden auch auf TiBr -Alkalibromid-Lösungen anzuwenden, hatte keinen Erfolg,

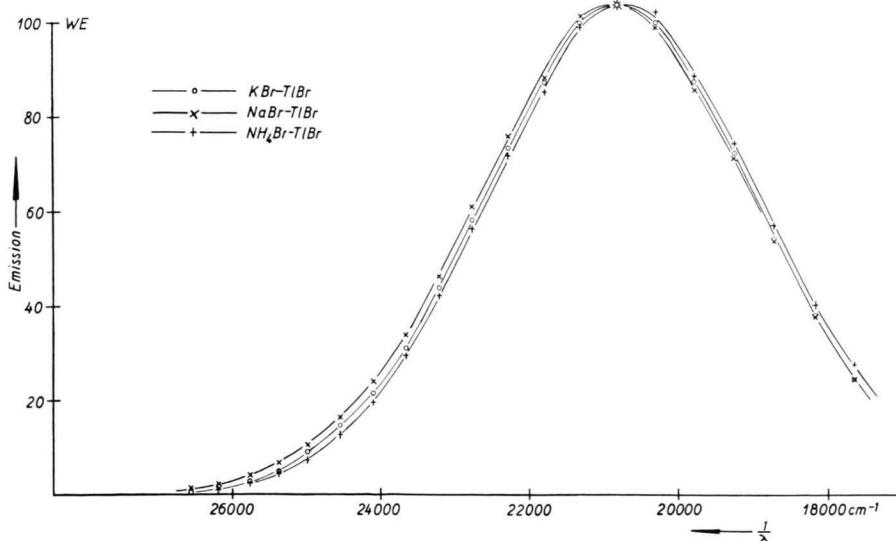


Abb. 8. Emissionsspektren von TiBr -Alkalibromid-Lösungen bei Veränderung des Kations.
Anregung: HNS 12 + UG 5.

hauptsächlich deswegen, weil wir die Absorptionsspektren dieser Zentren nicht kannten. Diese Kenntnis ist aber erforderlich, will man durch besondere Wahl des anregenden Lichtes die Emission eines einzigen Zentrums stark bevorzugen. Die Analyse der TlCl-KCl-Lösungen war nur möglich, weil es uns gelang, außer der Emission des Tl^+ -Ions allein auch noch die des $TlCl_2^-$ -Zentrums auf experimentellem Wege zu erhalten und durch die Anregung mit der HNS 12 + UG 5 die Emission der Tl^+ -Zentren in einigen Lösungen zu unterdrücken. Ganz analog hätten wir also auch im Falle der TlBr-Alkalibromid-Lösungen die Emissionsbanden wenigstens eines Tl-Br-Komplexes allein (z. B. $TlBr_3^{--}$) experimentell bestimmen müssen. In Abb. 1 befindet sich das Spektrum der reinen TlBr-Lösung; Abb. 8 zeigt die Emissionsspektren gesättigter TlBr-Alkalibromid-Lösungen bei Anregung mit der HNS 12 + UG 5. Die unterschiedliche Lage der Emissionsmaxima in

Abb. 8 bedeutet nach unseren Überlegungen, daß mindestens zwei Zentren (wahrscheinlich $TlBr_2^-$ und $TlBr_3^{--}$) zu den Emissionsspektren beitragen. Man darf annehmen, daß das Verhältnis, in dem diese beiden Komplexe in den Lösungen vorhanden sind, abhängig ist von den Alkali-Ionen, allein schon wegen der verschiedenen Löslichkeit der betreffenden Alkalibromide. Das Mittel, das die Bestimmung der $TlCl_2^-$ -Bande erlaubte, versagt also im Falle der TlBr-Alkalibromid-Lösungen. Mit der Kenntnis der Absorptionsbanden der Tl-Br-Zentren sollte es jedoch möglich sein, das anregende Licht und die Lösungen so auszuwählen, daß auch in diesem Falle eine Bestimmung der Emissionsbande der Zentren TlBr, $TlBr_2^-$ und $TlBr_3^{--}$ möglich ist.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Bestimmung der Lebensdauer von Anregungszuständen durch Zeitmessung an optischen Masern

Von K. GÜRS

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens & Halske AG, München
(Z. Naturforsch. 17 a, 883—885 [1962]; eingegangen am 11. August 1962)

Aus Messungen des Emissionsverlaufs von optischen Masern am Schwellwert wird die Lebensdauer des ${}^4F_{3/2}$ -Anregungszustands von Neodym in Calciumwolframat zu 0,127 ms und die des 2E -Zustandes von Rubin zu 3,0 ms bestimmt, beide bei Zimmertemperatur. Ferner wird die Lampenleistung angegeben, die in der verwendeten Anordnung für Dauerbetrieb nötig wäre.

Zeitmessungen der Emission geben Aufschluß über die Wirkungsweise von optischen Masern. Sie stellen aber auch eine Form der Materialuntersuchung dar, wie im folgenden gezeigt werden soll, und erlauben Rückschlüsse auf die Möglichkeit, einen optischen Maser kontinuierlich zu betreiben.

Für unsere Untersuchungen wurde ein optischer Maser mit elliptischem Reflektor und stabförmiger Xenon-Impulslampe gebaut. Die Schwellenergie lag für Rubin und Neodym-dotiertes Calciumwolframat bei 110 Ws bzw. 8 Ws. Die Stäbe waren so gehalten, daß die Belichtung gleichmäßig über die ganze Länge erfolgte.

Die Emission des optischen Maser besteht im allgemeinen aus einer größeren Zahl von Impulsen (Spikes); evtl. ist ein kontinuierlicher Anteil überlagert (Abb. 1). Unmittelbar am Schwellwert tritt jedoch gelegentlich auch nur ein einzelner Impuls auf. Dieser erscheint bei gleichbleibenden Versuchsbedingungen immer zum gleichen Zeitpunkt. Die Abb. 2 und 4 zeigen Emissionskurven, bei denen die Emission nur aus einem Impuls besteht. Den Zeitverlauf der zugehörigen Blitzleistungen sehen

wir in Abb. 3 und Abb. 5. Wegen Verwendung eines Filters geben diese Oszillogramme nur die Leistung im Bereich der Pumpbänder wieder.

Die Methode

Aus den beiden Messungen (Abb. 2 und 3 bzw. 4 und 5) läßt sich die Zeitkonstante τ der spontanen Emission bestimmen. Der Rechnung liegt zugrunde, daß der einzelne Impuls den Zeitpunkt markiert, bei dem die Anregung durch das abklingende Pumplicht (in der Zeiteinheit) und die Abstrahlung durch spontane Emission (evtl. einschließlich der Verluste durch nicht strahlende Übergänge) gleich werden. Zu diesem Zeitpunkt hat die Besetzung ihren Maximalwert.

Unter der Abstrahlung a wird dabei der Teil der aktiven Atome verstanden, der in der Zeiteinheit vom angeregten Zustand in den Endzustand übergeht. Die Besetzung b gibt an, welcher Bruchteil der aktiven Atome angeregt ist. Die Pumpleistung wird durch eine Größe p beschrieben. p ist der Teil der Atome, der in der Zeiteinheit angeregt wird, solange